



**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN
ANOT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HÜCRE
PERFORMANSINA ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Serkan KARADENİZ

Eskişehir 2024

**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ANOT KATALİZÖRÜNÜN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HÜCRE PERFORMANSINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Serkan KARADENİZ

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Aralık 2024

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 21DRP140 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serkan KARADENİZ'in PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ANOT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HÜCRE PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışması 06/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Üye

: Prof. Dr. Servet TURAN

Üye

: Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Üye

: Prof. Dr. Nilgün Karatepe YAVUZ

Üye

: Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

06/12/2024

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Serkan KARADENİZ, PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ANOT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HÜCRE PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Nezihe AYAS

ÖZET

PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN ANOT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HÜCRE PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Serkan KARADENİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Aralık 2024

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Dünya çapındaki enerji krizine sürdürülebilir çözümler arayışında, PEM yakıt hücreleri (PEMYH), çevre dostu bir enerji üretim sistemi olarak dikkat çekmektedir. Bu tez kapsamında, PEMYH'de kullanılan Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörlerinin sentezi için poliol yöntemi modifiye edilerek, yüksek basınç koşullarında çalışabilen, literatürde bulunmayan, mikrodalga destekli alternatif bir poliol yöntemi geliştirilmiştir. Bu sayede, poliol sentezinde kullanılan çözeltilerin kaynama noktası ile sınırlı kalmadan, yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, referans oluşturmak için, konvansiyonel ısıtma ve atmosferik basınçta mikrodalga ısıtma yöntemleriyle de katalizörler sentezlenmiştir. Pt/C katalizörleri için sıcaklık (140 - 240 °C) ve pH (12,0 - 13,0) etkisi incelenmiştir. Ru/C katalizöründe sıcaklık etkisi 160 -240 °C aralığında incelenmiş, elde edilen bulgulara bağlı olarak PtRu/C katalizörleri 200 ve 240 °C sıcaklığında sentezlenmiştir. Sentez sürecinde yapılan pH ve sıcaklık iyileştirmelerine bağlı olarak sentezlenen Pt nanoparçacıklarının boyutlarının etkin olarak kontrolü sağlanmış, 1,5 nm'den küçük boyutlarda Pt, Ru ve PtRu nanoparçacıklarının sentezi gerçekleştirilerek karbon destek üzerine yüklenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları TGA, FTIR, XRD, SEM-EDS, TEM, BET ve CV ve LSV yöntemleri ile yapılmıştır. Aktivite testleri için, anot tarafında bu çalışmada sentezlenen katalizörler, katot tarafında ise ticari katalizör kullanılarak, Nafion membran ile MEA hazırlanmıştır. Aktiviteler, tek hücreli sistemde, Taguchi yönteminin kullanıldığı deney tasarımı çalışmalarıyla belirlenmiş, hidrojen ve hava besleme hızlarının yanında, hücre sıcaklığının etkisi üç farklı seviyede incelenerek, ticari katalizör ve sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda sentezlenen katalizörler, ticari Pt/C (223 mW/cm² @ 70 °C) ile kıyaslanabilecek aktiviteler gösterirken, Pt/C-160 katalizörü ise %19 daha yüksek anot aktivitesi (266 mW/cm²) göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Yakıt hücresi, PEM, Katalizör, Poliol yöntemi, Mikrodalga ısıtma

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND EFFECT ON CELL PERFORMANCE OF ANODE CATALYST USED IN PEM FUEL CELLS

Serkan KARADENİZ

Department of Chemical Engineering

Programme in Unit Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, December 2024

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

In the search for sustainable solutions to the worldwide energy crisis, PEM fuel cells (PEMFCs) are attracting attention as an environmentally friendly energy production system. Within the scope of this thesis, an alternative microwave-assisted polyol method, which is not present in the literature and can operate under high pressure conditions, has been developed by modifying the polyol method for the synthesis of Pt/C, Ru/C and PtRu/C catalysts used in PEMFCs. This method allowed for catalyst synthesis at high temperatures and pressures, without being constrained by the boiling point of the mixture typically used in polyol synthesis. Additionally, catalysts were synthesized using conventional heating and microwave heating under atmospheric pressure to serve as references. For Pt/C catalysts, the effects of temperature (140–240 °C) and pH (12.0–13.0) were examined. For Ru/C catalysts, the temperature effect was investigated in the range of 160–240 °C, and based on the findings, PtRu/C catalysts were synthesized at 200 °C and 240 °C. By optimizing pH and temperature during the synthesis process, the sizes of the synthesized Pt nanoparticles were effectively controlled, achieving Pt, Ru, and PtRu nanoparticles smaller than 1.5 nm without the use of external stabilizing chemicals and successfully depositing them onto carbon supports. Characterization studies were carried out using TGA, FTIR, XRD, SEM-EDS, TEM, BET, CV, and LSV methods. For the activity tests, MEAs were prepared with the catalysts synthesized in this study on the anode side, commercial catalysts on the cathode side, and a Nafion membrane. The activities were determined in a single-cell system using experimental designs based on the Taguchi method. The effects of hydrogen and air feed rates, as well as cell temperature, were examined at three different levels, and the activities of commercial and synthesized catalysts were compared. Catalysts synthesized at high temperatures demonstrated activities comparable to commercial Pt/C (223 mW/cm² @ 70 °C), while the Pt/C-160 catalyst exhibited 19% higher anode activity (266 mW/cm²).

Keywords: Fuel Cell, PEM, Catalyst, Polyol Method, Microwave Heating

TEŞEKKÜR

Akademik yolculuğum boyunca karşılaştığım zorlukları aşmamda bana rehberlik eden, kimya mühendisliği alanında bana büyük katkılar sağlayan, bilgisi, tecrübesi ve sabrıyla çalışmamın her aşamasında beni destekleyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimde bilgi ve tavsiyeleri ile çalışmamı destekleyen, tez izleme komitesi hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN ve Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince gösterdikleri yardımlardan dolayı Tolga Kaan KANATLI ve Fahriye Dönmez DAYI'ya,

Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden SEM analizlerindeki yardımları için Doç. Dr. Sinem BAŞKUT ve Araş. Gör. Emine ERSEZER'e, XRD analizlerindeki yardımları için Orhan ÇETİN'e teşekkür ederim. Tez izleme komitesi hocalarımdan Prof. Dr. Servet TURAN'a, tez çalışmam sırasında laboratuvarında sunduğu elektrokimyasal analiz imkanları ve değerli destekleri için ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak, bu uzun ve zorlu süreçte her an yanımda olan, sevgisi, sabrı ve bitmeyen desteğiyle bana güç veren, beni cesaretlendiren ve tüm başarılarımı kendi mutlulukları gibi gören sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her anında olduğu gibi, bu akademik yolculukta da bana duydukları inancı ve sevgiyi hep hissettiren aileme, tüm emeklerimi ve bu çalışmayı, verdikleri eşsiz desteğin bir teşekkürü olarak ithaf ediyorum.

Serkan KARADENİZ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Serkan KARADENİZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XXVIII
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
2.1. Hidrojen	7
2.1.1. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı.....	8
2.1.2. Hidrojen üretimi.....	9
2.1.3. Hidrojenin depolanması.....	11
2.1.4. Hidrojenin taşınması ve dağıtımı.....	13
2.1.5. Hidrojenin avantajları	14
2.1.6. Hidrojenin dezavantajları	14
2.1.7. Hidrojen enerjisinin geleceği.....	15
2.2. Yakıt Hücreleri.....	16
2.2.1. Yakıt hücresinin tarihsel gelişimi	17
2.2.2. Yakıt hücresi türleri.....	19
2.2.2.1. Alkali yakıt hücreleri (AFC)	20
2.2.2.2. Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC).....	22
2.2.2.3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC).....	23

2.2.2.4. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)	25
2.2.2.5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)	27
2.3. Proton Değişim Membranlı (PEM) Yakıt Hücreleri	29
2.3.1. PEM yakıt hücresi bileşenleri	31
2.3.1.1. Membran	31
2.3.1.2. Gaz difüzyon tabakası	35
2.3.1.3. Katalizör tabakası	36
2.3.1.4. Bipolar plaka	37
2.3.1.5. Akım toplayıcı plaka ve contalar	38
2.3.2. PEM yakıt hücresi çalışma koşulları ve performansı etkileyen faktörler	39
2.3.2.1. Hücre sıcaklığı	39
2.3.2.2. Hücre içindeki reaktant gaz basıncı	40
2.3.2.3. Reaktant akış hızı	41
2.3.2.4. Membran nemlendirme	41
2.3.2.5. Diğer faktörler	42
2.3.3. PEM yakıt hücresinde kütle taşınımı	42
2.3.3.1. Akış kanallarında konveksiyon ile kütle taşınımı	43
2.3.3.2. Gaz difüzyon tabakasında difüzyon ile kütle taşınımı	43
2.3.3.3. Katalizör tabakasında kütle taşınımı	44
2.3.3.4. Membranda kütle taşınımı	44
2.3.4. PEM yakıt hücresinde ısı taşınımı	45
2.3.5. PEM yakıt hücresinde yük taşınımı	46
2.3.6. PEM yakıt hücresi termodinamiği	47
2.3.7. PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar	49
2.3.7.1. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)	49
2.3.7.2. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR)	52
2.3.8. PEM yakıt hücresi elektrokimyası	52
2.3.8.1. Aktivasyon polarizasyonu kayıpları	53
2.3.8.2. Ohmik kayıplar	53
2.3.8.3. Konsantrasyon polarizasyonu	54
2.3.8.4. Gaz geçişine ve dahili akıma bağlı kayıplar	55
2.3.8.5. Polarizasyon eğrisi	55

2.4. PEM Yakıt Hücresinde Kullanılan Katalizörler.....	57
2.4.1. Katalizör özelliklerinin hücre performansına etkisi	58
2.4.1.1. Yüzey alanı ve morfoloji	58
2.4.1.2. Parçacık boyutu ve dağılımı	59
2.4.1.3. Elektronik özellikler.....	59
2.4.1.4. Kararlılık ve dayanıklılık.....	60
2.4.1.5. Maliyet ve büyük ölçekte üretime uyarlanabilirlik.....	60
2.4.2. Platin bazlı katalizörler.....	61
2.4.3. Ru bazlı katalizörler ve bimetalik Pt-Ru katalizörleri	61
2.4.4. Katalizör destek malzemeleri	62
2.5. Karbon Destekli Platin Katalizörünün Sentez Yöntemleri.....	63
2.5.1. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi.....	63
2.5.2. Kolloidal sentez yöntemi	64
2.5.3. Sol-Jel yöntemi.....	65
2.5.4. Emdirme yöntemi	66
2.5.5. Mikroemülsiyon yöntemi	66
2.5.6. Sprey piroliz yöntemi	67
2.5.7. Elektrokimyasal yöntem	67
2.5.8. Kimyasal buhar depolama yöntemi.....	68
2.5.9. Fiziksel buhar depolama yöntemi	68
2.5.10. Yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemi	69
2.5.11. Poliol yöntemi	69
2.5.11.1. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi	72
2.5.11.2. Mikrodalga destekli ısıtmalı poliol yöntemi.....	73
2.6. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	74
2.6.1. X-Işını kırınımı (XRD).....	74
2.6.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	75
2.6.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	76
2.6.4. Brunauer, Emmett ve Teller (BET)	76
2.6.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	77
2.6.5.1. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	78
2.6.6. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM).....	78
2.6.7. Döngüsel voltametri (CV)	78

2.6.8. Doğrusal taramalı voltametri (LSV).....	79
2.7. Membran Elektrot Yığını (MEA) Hazırlama ve Yakıt Hücresi Testi.....	79
2.7.1. Katalizör tabakası hazırlama yöntemleri.....	79
2.7.1.1. Püskürtme	80
2.7.1.2. Yayma	80
2.7.1.3. Elektrodepozisyon	80
2.7.1.4. Çıkartma transferi	81
2.7.1.5. Kuru püskürtme	81
2.7.1.6. Boyama.....	81
2.7.1.7. İyonomer emdirme.....	81
2.7.1.8. Emdirme-indirgeme	81
2.7.1.9. Katalizör toz biriktirme	82
2.7.1.10. Mürekkep püskürtmeli baskı.....	82
2.7.1.11. Kimyasal buhar biriktirme	82
2.7.1.12. Atomik tabaka biriktirme.....	82
2.7.1.13. Elektrospin yöntemi.....	82
2.7.1.14. Plazma püskürtme	83
2.7.1.15. Püskürtme biriktirme.....	83
2.7.1.16. Evaporatif biriktirme	83
2.7.2. MEA hazırlama yöntemleri.....	83
2.7.3. Yakıt hücresi testleri	84
2.7.4. Yakıt hücresi aktivite testlerinde deney tasarımının uygulanması.....	84
2.8. Literatürde Bulunan Çalışmaların İncelenmesi ve Özeti.....	85
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	94
3.1. Kimyasal Maddeler	94
3.2. Cihazlar	94
3.3. Deneysel Yöntem	95
3.3.1. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentez	95
3.3.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile atmosferik basınçta sentez	97
3.3.3. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta sentez.....	99
3.3.3.1. Pt/C katalizörlerinin sentezinde basıncın ve reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	101

3.3.3.2. <i>Pt/C katalizörlerinin sentezinde pH etkisi</i>	101
3.3.3.3. <i>Ru/C katalizörlerinin sentezinde basıncın ve reaksiyon sıcaklığının etkisi</i>	102
3.3.3.4. <i>PtRu/C bimetalik katalizörlerinin sentezi</i>	103
3.4. Bilgisayar Programları	103
3.5. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu	103
3.5.1. FTIR analizleri	103
3.5.2. TGA & DTG analizleri	104
3.5.3. BET analizleri	104
3.5.4. XRD analizleri	105
3.5.5. SEM-EDX analizleri	106
3.5.6. TEM analizleri	107
3.5.7. CV analizleri	107
3.5.8. LSV analizleri	108
3.5.9. UV-Vis analizi	109
3.6. Membran Elektrot Yığını Hazırlama	109
3.6.1. Katalizör mürekkebinin hazırlanması	109
3.6.2. Sprey boyama yöntemi ile katalizör mürekkebinin gaz difüzyon tabakası üzerine yüklenmesi	110
3.6.3. Sıcak presleme	111
3.7. Katalizörlerin Yakıt Hücresindeki Aktivitelerinin Belirlenmesi	112
3.7.1. Bilgisayar destekli deney tasarım yöntemi	113
3.8. Yapılan Karakterizasyonların ve Aktivite Testlerinin Özeti	115
4. SONUÇLAR	116
4.1. Konvansiyonel Poliol Yöntemi ile Sentezlenen Pt/C Katalizörleri	116
4.1.1. TGA sonuçları	117
4.1.2. FTIR analizi	119
4.1.3. XRD analizi	121
4.1.4. SEM analizi	123
4.1.5. CV analizi	125
4.2. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Atmosferik Basıncıta Sentezlenen Katalizörler	127

4.2.1. TGA sonuçları.....	127
4.2.2. FTIR analizi	128
4.2.3. XRD analizi	129
4.2.4. SEM analizi	131
4.2.5. CV analizi.....	131
4.2.6. UV-Vis analizi	133
4.3. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basıncıta 140 °C – 200 °C Sıcaklık Aralığında Sentezlenen Katalizörler	134
4.3.1. TGA sonuçları.....	135
4.3.2. FTIR analizi	137
4.3.3. XRD analizi	138
4.3.4. SEM analizi	139
4.3.5. TEM analizi.....	142
4.3.6. BET analizi.....	145
4.3.7. CV analizi.....	146
4.3.8. LSV analizi.....	148
4.4. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basıncıta 210 °C ve 220 °C Sıcaklıklarında Sentezlenen Katalizörler	149
4.4.1. Sentez aşamasında karşılaşılan sorunlar	149
4.4.2. Reaksiyon parametrelerinin iyileştirilmesi için çözüm önerileri	150
4.4.3. Sentez parametrelerinin etkilerinin incelenmesi ve uygun koşulların belirlenmesi.....	151
4.5. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basıncıta 210 °C - 240 °C Sıcaklık Aralığında Sentezlenen Katalizörler	153
4.5.1. TGA sonuçları.....	153
4.5.2. FTIR analizi	154
4.5.3. XRD analizi	155
4.5.4. SEM analizi	156
4.5.5. BET analizi.....	159
4.6. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basıncıta 12,0 – 12,5 pH Aralığında Sentezlenen Katalizörler	162
4.6.1. TGA sonuçları.....	162
4.6.2. FTIR analizi	164

4.6.3. XRD analizi	164
4.6.4. SEM analizi	166
4.6.5. BET analizi.....	171
4.6.6. pH etkisinin genel değeriendirilmesi.....	173
4.7. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 160 – 240 °C	
Sıcaklık Aralığında Sentezlenen Ru/C Katalizörleri	174
4.7.1. TGA sonuçları.....	174
4.7.2. FTIR analizi	176
4.7.3. XRD analizi	176
4.7.4. SEM analizi	177
4.7.5. BET analizi.....	181
4.8. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta Sentezlenen	
Bimetalik PtRu/C Katalizörleri	183
4.8.1. FTIR analizi	183
4.8.2. XRD analizi	184
4.8.3. SEM analizi	185
5. KATALİZÖRLERİN PEM YAKIT HÜCRESİNDE AKTİVİTELERİNİN	
BELİRLENMESİ.....	191
5.1. Ticari %20 Pt/C katalizörü	191
5.2. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 160 °C	
Sıcaklığında Sentezlenen Katalizör	196
5.3. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 210 °C ve 240	
°C Sıcaklıklarında Sentezlenen Katalizörler	202
5.4. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta pH 12,3'de	
Sentezlenen Katalizör	211
5.5. PtRu/C Bimetalik Katalizörü.....	214
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	218
KAYNAKÇA.....	225
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Hidrojen ve diğer yakıtların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırması	8
Tablo 2.2. Alkali yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri.....	20
Tablo 2.3. Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri	23
Tablo 2.4. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri	25
Tablo 2.5. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri	26
Tablo 2.6. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri	27
Tablo 2.7. PEM yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri	30
Tablo 3.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar	94
Tablo 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	95
Tablo 3.3. Deney tasarımında kullanılan faktörler, tanımları ve seviyeleri.....	114
Tablo 3.4. Taguchi yöntemi (L9) ile incelenen hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametreleri ve seviyeleri	114
Tablo 3.5. Sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyonlar ve aktivite testlerinin özeti.....	115
Tablo 4.1. Karbon destekli katalizörlerin FTIR spektrumlarında görülen etkileşimler.....	120
Tablo 4.2. Ticari %70 ve %20 Pt/C katalizörlerinin ve konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C'un XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları.....	122
Tablo 4.3. Mikrodalga destekli ısıtma ile atmosferik basınçta sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları.....	130
Tablo 4.4. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katalizör sentezinde UV-Vis spektrumunda gözlenen piklerin tanımladıkları etkileşimler.....	133

Tablo 4.5. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları	139
Tablo 4.6. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin EDS analizlerinden elde edilen elementel bileşimleri	141
Tablo 4.7. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden hesaplanan yapısal özellikleri	146
Tablo 4.8. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları	156
Tablo 4.9. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden hesaplanan yapısal özellikleri	160
Tablo 4.10. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları	166
Tablo 4.11. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden hesaplanan yapısal özellikleri	172
Tablo 4.12. Literatürde bulunan çalışmalarda kullanılan pH aralıkları	174
Tablo 4.13. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden hesaplanan yapısal özellikleri	182
Tablo 5.1. Ticari %20 Pt/C katalizörü için ANOVA tablosu	195
Tablo 5.2. Pt/C-160 katalizörü için ANOVA tablosu	200
Tablo 5.3. Pt/C-210 katalizörü için ANOVA tablosu	205
Tablo 5.4. Pt/C-240 katalizörü için ANOVA tablosu	210

Tablo 5.5. Pt/C-12,3 katalizörü için ANOVA tablosu	213
Tablo 5.6. PtRu/C-200 katalizörü için ANOVA tablosu	217



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı	9
Şekil 2.2. Hidrojenin depolanmasında kullanılan farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler	12
Şekil 2.3. Hidrojen üretiminden dağıtıma kadar olan süreç	13
Şekil 2.4. Yakıt hücresi ve hücreyi oluşturan bileşenler	20
Şekil 2.5. Alkali yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar	21
Şekil 2.6. Fosforik asit yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar	23
Şekil 2.7. Erimiş karbonat yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar	24
Şekil 2.8. Katı oksit yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar	26
Şekil 2.9. Doğrudan metanol yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar	28
Şekil 2.10. PEM yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar	29
Şekil 2.11. Nafion'un kimyasal formülü	32
Şekil 2.12. Sigracet karbon kâğıt gaz difüzyon tabakasını oluşturan iki yapının gösterimi	36
Şekil 2.13. Membran elektrot yığını oluşturan bileşenler ve isimlendirmeleri	37
Şekil 2.14. Bipolar plakalar ve bu plakalar üzerindeki akış kanallarının görüntüsü	38
Şekil 2.15. PEM yakıt hücresini oluşturan bileşenlerde gerçekleşen kütle taşınımı	42
Şekil 2.16. PEM yakıt hücresinin tipik polarizasyon eğrisi ve hücre potansiyelinde oluşan kayıplar	56
Şekil 2.17. Vulcan karbonun genel görünümü	63
Şekil 3.1. Konvansiyonel ısıtılmalı poliol yönteminde kullanılan geri akışlı sentez sistemi	96
Şekil 3.2. Mikrodalga destekli poliol sentezinde kullanılan sentez sistemi	97
Şekil 3.3. Mikrodalga sisteminde reaksiyon sırasında sıcaklık ve güç kontrolü	98

Şekil 3.4. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile atmosferik basınçta katalizör sentezi çalışmalarında kullanılan yöntem	98
Şekil 3.5. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta katalizör sentezi çalışmalarında kullanılan reaktör sisteminin genel görünümü ve bu sistemi oluşturan parçalar	99
Şekil 3.6. HPR-1000/10S reaktör, rotor aparatı ve bu parçaların mikrodalga sentez ünitesi içerisindeki görüntüsü	100
Şekil 3.7. Pt/C katalizörlerinin sentezinde basınç ve reaksiyon sıcaklığının incelendiği çalışmalarda izlenen yöntem	101
Şekil 3.8. Pt/C katalizörlerinin sentezinde pH etkisinin incelendiği çalışmalarda izlenen yöntem	102
Şekil 3.9. Ru/C katalizörlerinin sentezinde basınç ve reaksiyon sıcaklığının incelendiği çalışmalarda izlenen yöntem	102
Şekil 3.10. PtRu/C katalizörlerinin eş zamanlı indirgeme ile sentezlendiği çalışmalarda izlenen yöntem.....	103
Şekil 3.11. FTIR analizinde kullanılan spektrometre	104
Şekil 3.12. TGA/DTG analizinde kullanılan termal analiz cihazı.....	104
Şekil 3.13. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizlerinde kullanılan cihaz	105
Şekil 3.14. XRD analizlerinde kullanılan cihaz	105
Şekil 3.15. SEM-EDX analizlerinde kullanılan cihaz	106
Şekil 3.16. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi	107
Şekil 3.17. MEA hazırlama adımında, gaz difüzyon tabakasının katalizör ile kaplanmasında kullanılan sistem	110
Şekil 3.18. MEA hazırlamada kullanılan sıcak pres sistemi	111
Şekil 3.19. Sıcak presleme sonrasında elde edilen membran elektrot yığını	112
Şekil 3.20. Grafit plaka üzerindeki akış kanalları, contalar arasında sabitlenmiş MEA ve aktivite testleri için hazır haldeki test hücresi	112
Şekil 3.21. Katalizörlerin aktivitesinin belirlenmesinde kullanılan PEM yakıt hücresi test sistemi	113
Şekil 4.1. Poliol sentez süreci sırasında gözlenen renk değişimleri, (a) sentez öncesi, (b) sentez sonrası ve (c) süzme işlemi sonrası.....	117

Şekil 4.2. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C katalizörünün TGA ve DTG eğrileri.....	117
Şekil 4.3. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C katalizörünün ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları	119
Şekil 4.4. Ticari %70 ve %20 Pt/C katalizörlerinin, konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C ve Vulcan karbonun XRD desenleri	121
Şekil 4.5. Vulcan karbonun 1.500x, 10.000x ve 50.000x büyütmede SEM görüntüleri.....	123
Şekil 4.6. Ticari %20 Pt/C katalizörünün; (a) 1.500x büyütmede BSD ve (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri	124
Şekil 4.7. Ticari %20 Pt/C katalizörünün EDS haritası ve elementel bileşimi	124
Şekil 4.8. Konvansiyonel Pt/C'un, 1.500x, 10.000x ve 50.000x büyütmede SEM görüntüleri.....	125
Şekil 4.9. Konvansiyonel Pt/C katalizörünün oda sıcaklığında 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde -0,2 – 1,2 V(vs. Ag/AgCl) aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafiği	126
Şekil 4.10. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri....	127
Şekil 4.11. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları.....	128
Şekil 4.12. Mikrodalga destekli ısıtma ile atmosferik basınçta sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin XRD desenleri	129
Şekil 4.13. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) katalizörünün; (a) 1.500x, (b) 10.000x ve (c) 50.000x büyütmede, Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörünün; (d) 1.500x, (e) 10.000x ve (f) 50.000x büyütmede SEM görüntüleri.....	131
Şekil 4.14. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde -0,2 – 1,2 V (vs. Ag/AgCl) aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafikleri	132

Şekil 4.15. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katalizör sentezinde 3 dakika aralıkla alınan örneklerin zamana bağlı UV-Vis spektrumları	134
Şekil 4.16. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri	135
Şekil 4.17. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları.....	137
Şekil 4.18. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin XRD desenleri	138
Şekil 4.19. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen katalizörlerin düşük ve yüksek büyütmelede SEM görüntüleri; (a,b) Pt/C-140 (1,0 bar), (c,d) Pt/C-160 (2,4 bar), (e,f) Pt/C-180 (5,2 bar) ve (g,h) Pt/C-200 (7,5 bar).....	140
Şekil 4.20. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen (a) Pt/C-140 (1,0 bar), (b) Pt/C-160 (2,4 bar), (c) Pt/C-180 (5,2 bar) ve (d) Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin EDS haritaları ve spektrumları	141
Şekil 4.21. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen (a) Pt/C-140 (1,0 bar), (b,c) Pt/C-160 (2,4 bar), (d,e) Pt/C-180 (5,2 bar) ve (f) Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin TEM görüntüleri ve parçacık boyutu dağılım grafikleri	142
Şekil 4.22. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-200 (7,5 bar) katalizöründe gözlenen Pt kümelerinin (a) TEM, (b) SEM(BSD), (c) SEM(IL) görüntüleri	144
Şekil 4.23. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği.....	145
Şekil 4.24. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde -0 – 1,4 V	

(vs. RHE) aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafikleri.....	147
Şekil 4.25. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, 1 mV/s tarama hızında alınan LSV grafikleri ve Tafel eğrileri	148
Şekil 4.26. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta katalizör sentezinde; (a) başarıyla sentezlenen katalizörden elde edilen, (b) Pt/C-210 katalizöründen elden filtratlar.....	149
Şekil 4.27. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta katalizör sentezinde; (a) başarıyla sentezlenen katalizörden elde edilen, (b) Pt/C-220 katalizöründen elde edilen kolloid çözeltileri.....	150
Şekil 4.28. Farklı koşullarda sentezlenen Pt kolloidleri. (a) pH 12,5 ve 35 dk., (b) pH 13 ve 35 dk., (c) yeni etilen glikol ve platinik asit çözeltileri ile pH 12,5 ve 35 dk., (d) pH 12,5 ve 3 dk., (e) 10 kat seyreltik etilen glikol:platinik asit çözeltisinde pH 12,5 ve 35 dk., (f) pH 12 ve 35 dk.....	152
Şekil 4.29. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri	153
Şekil 4.30. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları.....	154
Şekil 4.31. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin XRD desenleri	155
Şekil 4.32. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen katalizörlerin sırasıyla 50.000x büyütmede IL, 10.000x ve 1.000x büyütmede BSD görüntüleri; (a,b,c) Pt/C-210 (2,4 bar), (d,e,f) Pt/C-220 (3,5 bar), (g,h,i) Pt/C-230 (5,5 bar) ve (j,k,l) Pt/C-240 (9,1 bar).....	157
Şekil 4.33. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen (a) Pt/C-210 (2,4 bar), (b) Pt/C-220 (3,5 bar), (c) Pt/C-230 (5,5 bar) ve (d) Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin EDS analizlerinden elde edilen elementel bileşimleri	158

Şekil 4.34. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği.....	159
Şekil 4.35. Pt/C-12,4 katalizöründe kolloid sentez adımı sonrasında görülen Pt kümelenmesi	162
Şekil 4.36. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri	163
Şekil 4.37. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları	164
Şekil 4.38. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin XRD desenleri	165
Şekil 4.39. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar) katalizörünün; (a) 5.000x, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri ve kümelenme görülen parçacıkta (c) IL, (d) BSD görüntüsü.....	167
Şekil 4.40. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar	167
Şekil 4.41. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,2 (3,8 bar) katalizörünün; (a) 5.000x, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri ve kümelenme görülen parçacıkta (c) IL, (d) BSD görüntüsü.....	168
Şekil 4.42. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,2 (3,8 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar	169
Şekil 4.43. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörünün; (a) 5.000x, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri ve (c) parçacıklarda görülen kümelenmenin BSD görüntüsü.....	169

Şekil 4.44. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar	171
Şekil 4.45. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği.....	171
Şekil 4.46. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri.....	175
Şekil 4.47. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları	176
Şekil 4.48. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin XRD desenleri.....	177
Şekil 4.49. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar) katalizörünün; (a)5.000x büyütmede BSD, (b)50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri	178
Şekil 4.50. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar.....	178
Şekil 4.51. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-200 (12,2 bar) katalizörünün; (a) 5.000x büyütmede BSD, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri	179
Şekil 4.52. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-200 (12,2 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar.....	179
Şekil 4.53. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörünün; (a) 5.000x büyütmede BSD, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri	180

Şekil 4.54. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar.....	180
Şekil 4.55. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği.....	181
Şekil 4.56. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar), PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları.....	184
Şekil 4.57. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar), PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörlerinin XRD desenleri.....	184
Şekil 4.58. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar) katalizörünün (a) 1.000x, (b) 5.000x büyütmede BSD ve (c) 50.000x büyütmede IL dedektör görüntüleri	185
Şekil 4.59. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar	186
Şekil 4.60. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar) katalizörünün EDS haritası	187
Şekil 4.61. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörünün (a) 1.000x, (b) 5.000x büyütmede BSD ve (c) 50.000x büyütmede IL dedektör görüntüleri	188
Şekil 4.62. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar	188
Şekil 4.63. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörünün EDS haritası	189
Şekil 5.1. Ticari %20 Pt/C katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri....	191
Şekil 5.2. Ticari %20 Pt/C katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V'ta akım ve güç yoğunluğu değerleri.....	193

Şekil 5.3. Ticari %20 Pt/C katalizöründe sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi.....	194
Şekil 5.4. Pt/C-160 katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri	197
Şekil 5.5. Pt/C-160 katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V'ta akım ve güç yoğunluğu değerleri.....	198
Şekil 5.6. Pt/C-160 katalizöründe sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi	199
Şekil 5.7. Pt/C-210 katalizörünün; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri	202
Şekil 5.8. Pt/C-210 katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V'da akım ve güç yoğunluğu değerleri.....	203
Şekil 5.9. Pt/C-210 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi	204
Şekil 5.10. Pt/C-240 katalizörünün; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri	207
Şekil 5.11. Pt/C-240 katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V'da akım ve güç yoğunluğu değerleri.....	208
Şekil 5.12. Pt/C-240 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi	209
Şekil 5.13. Pt/C-12,3 katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri	211
Şekil 5.14. Pt/C-12,3 katalizörünün farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V'da akım ve güç yoğunluğu değerleri.....	212
Şekil 5.15. Pt/C-12,3 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi	213
Şekil 5.16. PtRu/C-200 katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri	214

Şekil 5.17. PtRu/C-200 katalizörünün farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’da akım ve güç yoğunluğu değerleri.....	215
Şekil 5.18. PtRu/C-200 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi.....	216



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{elektrot}	:	Elektrotun yüzey alanı (m^2)
B	:	Kırınım desenindeki pik genişliği (radyan)
C_0	:	Gazın yığın konsantrasyonu (mol/m^3)
C_s	:	Yüzey konsantrasyonu (mol/m^3)
D	:	Ortalama kristal boyutu (nm)
e^-	:	Elektron
E_{cell}	:	Yakıt hücresindeki gerçek potansiyel (V)
$E_{r,T,P}$	:	Yakıt hücresinin maksimum teorik potansiyeli (V)
E_{RHE}	:	Tersinir hidrojen elektrotu potansiyeli (V)
F	:	Faraday sabiti (96.485 C/mol)
$H_{2,\text{ad}}$	:	Yüzeye adsorbe edilmiş hidrojen molekülü
$H_{2,\text{sol}}$	:	Çözelti fazında hidrojen molekülü
H_{ad}	:	Adsorbe edilmiş hidrojen atomu
h_m	:	Kütle transfer katsayısı (m/s)
i	:	Net akım yoğunluğu
i_0	:	Değişim akımı yoğunluğu
i_L	:	Sınırlayıcı akım yoğunluğu
k_b	:	Geri reaksiyon hız sabiti
k_f	:	İleri reaksiyon hız sabiti
m	:	Kütle taşınım miktarı (kg/s veya mol/s).
n	:	Reaksiyona katılan elektron sayısı
R	:	Gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
R_i	:	İç direnç (ohm)
Sh	:	Konvektif kütle taşınımını açıklayan boyutsuz sayı.
T	:	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
α	:	Yük transfer katsayısı
θ	:	Adsorbe olmuş hidrojenin yüzey kaplama oranı
θ	:	Kırınım açısı (derece/radyan)
λ	:	X-ışını dalga boyu veya membranlarda su içeriği
AFC	:	Alkali Yakıt Hücresi
ANOVA	:	Varyans Analizi
ATR	:	Zayıflatılmış Toplam Yansıma

BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	:	Barrett-Joyner-Halenda
BSD	:	Geri Saçılmış Elektron Detektörü
CHP	:	Kombine Isı ve Güç Sistemi
CV	:	Döngüsel Voltametri
CVD	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
DEAC	:	Ölü Uçlu Anot ve Katot
DEFC	:	Doğrudan Etanol Yakıt Hücresi
DMFC	:	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
DTG	:	Diferansiyel Termogravimetri
ECSA	:	Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EDS/EDX	:	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
EG	:	Etilen Glikol
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GDL	:	Gaz Difüzyon Katmanı
GO	:	Grafen Oksit
HHV	:	Yüksek Isıl Değer
HOR	:	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
ICP	:	Endüktif Eşleşmiş Plazma
IR	:	Kızılötesi
LSV	:	Doğrusal Taramalı Voltametri
MCFC	:	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
MEA	:	Membran Elektrot Yığını
NASA	:	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
OCV	:	Açık Devre Gerilimi
PAFC	:	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PEM	:	Proton Değişim Membranı
PEMYH	:	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
SOFC	:	Katı Oksit Yakıt Hücresi
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	:	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Dünya çapındaki enerji krizi, son yıllarda artan enerji talebi ve mevcut enerji üretim yöntemlerinin sınırlamalarından dolayı her geçen gün daha da büyük bir önem arz etmektedir. Nüfus arttıkça ve ekonomik gelişmeler hızlandıkça enerjiye olan talep de önemli ölçüde artmaktadır. Bu talep temel olarak kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Ancak bu kaynakların sınırlı olması, hızla tükenmesi ve çevreye olan olumsuz etkileri uzun vadede bu enerji üretim yöntemlerinin sürdürülebilirliği konusunda endişelere yol açmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması, başta karbondioksit olmak üzere önemli miktarlarda sera gazının atmosfere salınmasına yol açmakta, buna bağlı olarak küresel ısınma ve iklim değişikliğine sebep olmaktadır.

Enerji krizinin bir sonucu olarak, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatifler olan yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Artan enerji talebini çevre dostu yöntemler kullanarak karşılama ve sera gazı emisyonlarını azaltmaya yönelik amaçlar kapsamında, yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir bir geleceğin temel bileşenleri olma potansiyeline sahiptir. Fosil yakıtların aksine, güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının işlenmesi sırasında sera gazı emisyonu oldukça azdır veya hiç yoktur. Bu da yenilebilir kaynaklardan üretilen enerjinin karbon ayak izini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrojen, sürdürülebilir enerji arayışında önemli bir bileşen olarak ortaya çıkmaktadır. Evrende en bol bulunan element olan hidrojen, temiz ve çok yönlü bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynaklarından farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretildiğinde, sıfır emisyonlu yakıt olarak sınıflandırılır. Bu özelliği sayesinde hem yenilebilir enerji kaynağı hem de yüksek potansiyele sahip bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır. Ulaşım, elektrik üretimi, endüstriyel prosesler, enerji depolama, ısıtma, havacılık, denizcilik ve enerji ihracatı gibi alanlarda kullanılabilmesinin yanı sıra, sera gazı emisyonlarını azaltması ve ulusal enerji güvenliğini artırması hidrojenin sahip olduğu potansiyelin temel örneklerindendir.

Yenilenebilir enerji alanında son yıllarda büyük ilgi gören sistemlerden biri de yakıt hücreleridir. Yakıt hücresi en temel şekliyle, bir yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistem olarak tanımlanmaktadır. Proton Değişim Membranı (PEM), Katı Oksit (SOFC), Alkali (AFC), Fosforik Asit (PAFC) ve

Erimiş Karbonat (MCFC) gibi, çalışma sıcaklıkları ve uygulama alanları bakımından farklılık gösteren çok sayıda yakıt hücresi türü bulunmaktadır. Yakıt hücreleri, yüksek verimlilikleri, güvenilirlikleri ve çevresel faydaları nedeniyle ulaşım, enerji üretimi ve taşınabilir güç üretimi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Farklı türlerdeki yakıt hücreleri arasında, PEM yakıt hücreleri (PEMYH) hidrojeni doğrudan kullanabilmektedir. Hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkmaktadır. Bu özelliği PEMYH'ı enerji üretimi için çevre dostu bir seçenek haline getirmektedir. PEMYH teknolojisi üzerinde yapılan araştırmalar sayesinde verimlilik, dayanıklılık ve maliyet konularında önemli gelişmeler sağlanmıştır. PEMYH'nin daha geniş bir kullanım alanı bulması sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kullanımının desteklenmesi için büyük öneme sahiptir. Hidrojenin sahip olduğu potansiyel kullanılarak fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması, iklim değişikliğinin etkilerinin hafifletilmesi ve ulusal enerji güvenliğinin artırılması mümkündür.

PEMYH'nin ticari olarak yaygınlaşmasını engelleyen temel neden ise kullanılan katalizörün yüksek maliyetli olmasıdır. Platin (Pt) metali, anot ve katot reaksiyonlarında yüksek kararlılığı ve aktivitesi nedeniyle PEMYH'de en çok kullanılan soy metal elektro katalizörlerdendir [1, 2]. Nadir bir element olması nedeniyle de platin metali oldukça pahalı bir malzemedir. Diğer saf metallerle karşılaştırıldığında Pt, anot ve katot reaksiyonları için en yüksek katalitik aktiviteyi sergilemektedir [3, 4]. Platinin yüksek katalitik aktivitesi yüksek maliyeti nedeniyle geri planda kaldığından, Pt'nin kullanımını iyileştirmek için bir dizi farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlardan biri, Pt metalinin parçacık boyutunu düşürmek ve Pt parçacıklarının destek malzemesi üzerindeki dağılımını iyileştirmektir [5]. Nanometre boyutundaki (~3 nm) Pt parçacıkları yüksek yüzey alanlı bir destek malzemesi üzerine homojen bir şekilde yüklendiğinde, katalitik aktivite de artmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmaların odak noktası, Pt metalinin yapısını ve morfolojisini değiştirerek, katalizörlerde kullanılan Pt miktarını azaltmaktır [6]. Bu amaca yönelik olarak, Pt metali, yüksek elektrik iletkenliğine ve yüzey alanına sahip karbon destek materyaline yüklenerek sentezlenmektedir [7]. Parçacık boyutu, gözenek boyutu ve dağılımı ile yüzey özellikleri de dahil olmak üzere destek malzemesinin morfolojik özellikleri Pt'nin katalitik performansını etkilemektedir [8, 9]. Destek

malzemesinin yapısı ise, katalizör tabakasında kütle taşınımını ve elektrik iletkenliğini değiştirebileceğinden PEMYH'nin genel performansını da etkilemektedir [10, 11]. Pt metali için karbon bazlı farklı destek malzemeleri kullanılmaktadır. Bu malzemelere örnek olarak karbon aerojel, Ketjen Black, Black Pearls 2000, karbon nanotüpler, grafen, indirgenmiş grafen oksit ve Vulcan karbon verilebilir [7, 12-17]. Bu karbon destekler arasında Vulcan karbon, ticari kullanılabilirliği, elektrik iletkenliği, korozyon direnci, yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve kütle taşınımı özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir [18-20].

PEMYH performansı ise, Pt parçacıklarının boyutu ve karbon destek üzerindeki dağılımından etkilenmektedir. Literatürde, Pt NP'nin homojen dağılımını ve boyut kontrolünü sağlamak için elektrodepozisyon, emdirme, emdirme-indirgeme, iyon değişimi ve poliol yöntemi gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Diğer yöntemler ise hidrotermal sentez, kimyasal/fiziksel buhar biriktirme, sodyum borhidrür indirgeme, mikro-emülsiyon, püskürtme-biriktirme, gaz-indirgeme ve çözelti-indirgeme yöntemleridir. Bu yöntemler arasında mikrodalga destekli poliol sentezi yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Farklı yöntemler ile Pt parçacıklarının sentezi mümkün olsa da Pt çekirdeklerinin oluşum ve büyümesinin etkin olarak kontrol edilmesi Pt/C katalizörlerinin sentezindeki en önemli unsurlardan birini oluşturmaktadır.

Poliol yöntemi, nispeten basit bir yöntem olmasına rağmen Pt parçacıklarının kontrollü ve etkin bir şekilde sentezlenmesi konusunda dikkat çekmektedir. Poliol yönteminde, metal iyonları bir kolloid oluşturmak üzere indirgenmektedir. Etilen glikol (EG), poliol yönteminde en yaygın olarak kullanılan kimyasaldır ve kısmi oksidasyonun ardından indirgeyici, çözücü ve stabilizör etkisi göstermektedir [21]. Bahsedilen oksitlenme reaksiyonları için gerekli enerji ise harici ısıtma ile sağlanmaktadır.

Poliol karışımının ısıtılması konvansiyonel ısıtma ve mikrodalga ısıtma olarak iki temel yöntemle gerçekleştirilmektedir. Konvansiyonel ısıtma yönteminde, reaktöre sağlanan ısı enerjisi kondüksiyon ve konveksiyon yoluyla karışıma aktarılmakta, bu da homojen olmayan bir ısınmaya neden olmaktadır. Bu istenmeyen bir ısı aktarım yöntemidir ve parçacık boyutunu, karbon destek üzerine yükleme verimini ve parçacık dağılımını olumsuz etkilemektedir. Buna karşılık, mikrodalga ısıtma, ısı enerjisinin poliol karışımına doğrudan aktarılacak homojen bir ısıtmanın gerçekleşmesini sağlamaktadır. Mikrodalga ısıtmanın kullanılması ise, mikrodalga geçirgen bir reaktörün kullanılmasını

gerektirmektedir. Bunun yanında, poliol karışımında kullanılan çözücünün de mikrodalgaları absorplama özelliğine sahip olması gereklidir. Poliol karışımının homojen olarak ısıtılması, metal çekirdeklerinin oluşumunu olumlu yönde etkilerken, oluşan çekirdeklerin kristalleşmesi için gereken sürenin azalmasına sebep olmaktadır [18]. Etilen glikol (EG), 25°C'de 41,4 gibi yüksek bir dielektrik katsayısına sahip olması mikrodalga ile hızlı bir ısıtma yapılmasını olanak sağlamaktadır. Mikrodalga ısıtmanın, değişen morfoloji ve boyutlara sahip metal nano yapıların oluşumunu mümkün kılması, bu yöntemin diğer bir avantajıdır [1]. Ayrıca, sentez reaksiyonların kinetiğinde hızlanma, tek tip boyut dağılımına sahip parçacık oluşumu, yeni fazların oluşumu [22] ve gerekli enerji miktarında azalma [23] gibi başka avantajları da beraberinde getirmektedir.

Tipik bir mikrodalga destekli poliol sentezinde en önemli parametrelerden birisi reaksiyon çözeltisinin pH değeridir ve genellikle sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak ayarlanmaktadır [13]. Sentez reaksiyonları sırasında yaklaşık olarak 110 °C ila 198 °C arasında değişen sıcaklıklar kullanılmaktadır. EG-Pt-NaOH karışımının kaynama noktası, NaOH çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır ve saf EG'nin kaynama noktasından daha düşüktür. Kaynama noktasındaki bu düşüş, Pt kolloidlerinin sentezi sırasında ulaşılabilecek maksimum sıcaklık üzerinde sınırlayıcı bir faktör oluşturmaktadır. Ek olarak, Pt parçacıklarının yapısı, boyutu ve şeklinin reaksiyon sıcaklığı ve basıncından önemli ölçüde etkilenebileceği bilinmektedir [24]. Ayrıca, reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda uzun bir süre boyunca devam ettiğinde, Pt parçacıklarının birleşmesine bağlı olarak zamanla kümelenme ve aglomerasyon gözlenir. Bahsedilen bu bilgilere dayanarak, yüksek sıcaklık ve reaktörde bu sıcaklığa bağlı olarak oluşan otojen basıncın metal kolloidlerinin sentezi üzerindeki etkisini araştırmak için poliol karışımının kaynama noktasının üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında parametrik çalışma yapılabileceği belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, mikrodalga destekli poliol yöntemi ile Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörlerinin sentezinin basınç altında gerçekleştirilebilmesi için alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Literatürde çok sayıda örneği bulunan atmosferik basınçta sentez ve süperkritik koşullarda sentez yöntemleri arasındaki bilgi ve yöntem boşluğunu doldurmak hedeflenmiştir. Geliştirilen yöntem ve bu yöntemin uygulanmasında kullanılan sistemin, literatürdeki poliol yöntemiyle katalizör sentezi çalışmalarında daha önce kullanılmış bir örneği bulunmamaktadır. Bu kapsamda yapılan tez çalışmalarının temel hedefini,

literatürde daha önce kullanılmamış bir yöntemin geliştirilmesiyle poliol yönteminin uygulama alanını genişletmek ve yüksek basınç koşullarında katalizör sentezi için özgün bir yöntem geliştirilmesi oluşturmaktadır. Yöntem geliştirme sürecinde gerçekleştirilen parametrik çalışmalar, bu katalizörlerin sentezinde kullanılan koşulların, katalizörlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Parametrik çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin detaylı analizi sayesinde, sentez koşullarının katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bu bağlamda, katalizörlerin sentezi, poliol karışımının kaynama noktasını aşan sıcaklıklarda ve reaktör içerisinde sıcaklığa bağlı olarak oluşan farklı basınçlar altında gerçekleştirilmiştir. Literatürde var olan yöntemlerin çalışma koşullarından daha yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında katalizörlerin sentezi modifiye Teflon (TFM) reaktörde, değişken güce sahip bir mikrodalga sentez ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamındaki çalışmalara, geliştirilen yönteme referans noktası oluşturması için, atmosferik basınç altında konvansiyonel ve mikrodalga destekli ısıtma yöntemleri kullanılarak Pt/C katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu ile başlanmıştır. Daha sonra, Pt/C katalizörleri 140, 160, 180, 200, 210, 220, 230 ve 240 °C sıcaklıklarda sentezlenmiştir. 200 °C sıcaklıkta poliol karışımının pH'ının (12,0, 12,1, 12,2, 12,3, 12,4, 12,5 ve 13,0) sentezlenen katalizörün yapısı üzerindeki etkisi detaylıca incelenmiştir. Ru/C katalizörlerinin sentezinde sıcaklık (160, 200 ve 240 °C) etkisi incelenmiştir. Yürütülen çalışmalar sonucunda, iki aşamada gerçekleştirilen katalizör sentez süreci optimize edilerek tek aşamada katalizör sentezi de başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen bulgulara bağlı olarak bimetalik PtRu/C katalizörleri sentezlenmiştir.

Katalizörlerinin karakterizasyonları, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi ve termogravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonlar döngüsel voltametri (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına bağlı olarak, seçilen katalizörlerin yakıt hücresi performansına etkileri incelenmiş, yakıt hücresi testleri bilgisayar destekli deney tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda verilen kapsamda gerçekleştirilen bu tez çalışması, altı temel bölümden oluşmaktadır:

Birinci bölümde, çalışmanın amacı, kapsamı ve önemi üzerinde durulmuş; tezde ele alınan problem açıklanarak, literatürdeki bilgi ve yöntem eksikliğini gidermeye yönelik benimsenen yaklaşım ortaya konulmuştur.

İkinci bölümde, hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı, farklı türlerdeki yakıt hücreleri, PEM yakıt hücrelerinin yapısı, bileşenleri ve bu bileşenlerin çalışma koşulları hakkında bilgiler verilmektedir. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler, bu katalizörlerin sahip olması gereken özellikler, sentez ve karakterizasyon yöntemlerini kapsayan geniş bir yelpazede bilgiler derlenerek tezde sunulan araştırmanın bilimsel altyapısı oluşturulmuştur.

Üçüncü bölümde, çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve yöntemler açıklanmaktadır. Bu bölümde, tez kapsamında kullanılan konvansiyonel ve mikrodalga destekli poliol yöntemleri ayrıntılı olarak ele alınmakta, farklı koşullarda gerçekleştirilen katalizör sentez süreçlerinin detayları paylaşılmaktadır. Ayrıca, sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonlarında kullanılan analiz yöntemlerine yer verilmekte; bu analizlerde kullanılan çalışma koşulları sunulmaktadır.

Dördüncü bölüm, sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonundan elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve bu verilerin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması üzerinedir. Bu bölümde, farklı sentez parametrelerinin (sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, metal türü) katalizörlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmektedir.

Beşinci bölüm, sentezlenen katalizörlerin yakıt hücresi performansına odaklanmaktadır. Bu bölümde, katalizörlerin deney tasarımı ile gerçekleştirilen aktivite testleri detaylı olarak sunulmakta; elde edilen sonuçlar kendi arasında ve ticari katalizörün performansı ile karşılaştırılmaktadır.

Altıncı ve son bölümde ise elde edilen bulguların genel bir değerlendirmesi sunularak, bu çalışma kapsamında elde edilen bilgiler doğrultusunda gelecekte yapılabilecek araştırmalara yönelik öneriler paylaşılmaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Hidrojen

Hidrojen, İngiliz bilim adamı Henry Cavendish tarafından 1766'da keşfedilmiş olup ve “yanıcı hava” olarak adlandırılmıştır. Bu keşif daha sonra 1785 yılında Lavoisier tarafından gerçekleştirilen bir dizi çalışma sonucunda tam olarak tanımlanabilmiş ve suyu hidrojen ve oksijen elementlerinin oluşturduğu kanıtlanmıştır. Bu elemente anlamı “su yapıcı” olan “hydrogenium” ismi Lavoisier tarafından verildikten sonra İngilizce’ye “hydrogen”, Türkçe’ye ise “hidrojen” olarak çevrilmiştir. Bunun ardından yeni keşfedilen bu elementin bilimsel ve teknik önemini belirlemek için çalışmalar devam etmiştir [25].

Hidrojen, petrol veya yakıta çevre dostu bir alternatif olarak enerjinin çeşitli şekillerde depolanmasına ve taşınmasına olanak sağlamaktadır. Sürdürülebilir enerjide ve karbon salınımlarının azaltılmasında önemli bir rolü bulunmaktadır. Temiz bir enerji kaynağı olması nedeniyle, enerji ve elektrik üretmek için kullanılabilir. Özellikle karbondioksit yaymayan yenilenebilir enerji kaynaklarından (yeşil hidrojen) üretildiğinde, karbon salınımlarını azaltma potansiyeli yüksektir. Verimli bir enerji taşıyıcısı olması sebebiyle, güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjiyi depolamak için kullanılabilir. Bu özellikleri sebebiyle hem ulusal enerji güvenliği hem de çevresel sürdürülebilirliği yüksek olan, düşük karbon salımlı enerji üretim/depolama sistemlerinde kilit bir rol oynamaktadır [26].

Hidrojen, evrendeki en fazla bulunan element olmasına rağmen, moleküler düzeyde dünya üzerinde çok düşük miktarda bulunmaktadır. Hidrojen üretimi, elektroliz, doğalgazın buhar reformasyonu, biyokütlenin gazlaştırılması veya biyokütlenin yakılması veya reformasyonu gibi çeşitli tekniklerin kullanımını gerektirmektedir. Hidrojen üretiminin yaklaşık %95'i doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil kaynaklı yakıtlardan elde edilmektedir. Üretilen hidrojenin %61'i amonyak üretiminde, %23'ü petrol rafinerilerinde %9'u metanol üretiminde, %7'si diğer alanlarda kullanılmaktadır. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve bu özelliklerin diğer yakıtlarla olan karşılaştırması Tablo 2.1'de verilmektedir [26].

Tablo 2.1. Hidrojen ve diğer yakıtların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırması [26]

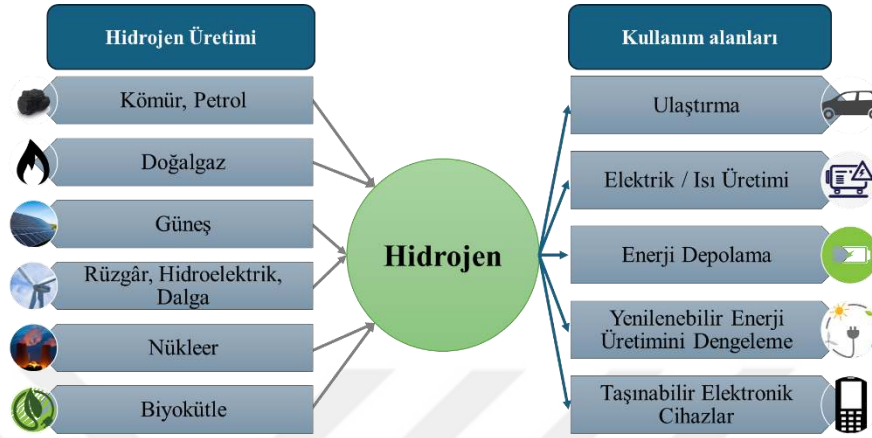
Özellik	Hidrojen	Metan	Metanol	Etanol	Propan
Molekül Ağırlığı (g/mol)	2,02	6,04	32,04	46,06	44,10
Yoğunluk (kg/m ³)	0,08375	0,6682	791	789	1,865
Kaynama Noktası (°C)	-252,8	-161,5	64	78,5	-42,1
Parlama Noktası (°C)	-253	-88	11	13	-104
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	142	55,5	22,9	29,8	50,2
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	120	50	20,1	27	46,3

Hidrojen, diğer yakıtlara kıyasla düşük molekül ağırlığı (2,02 g/mol) ve yoğunluğu (0,08375 kg/m³) ile en hafif yakıt olarak öne çıkmaktadır. Üst ısıl değeri (142 MJ/kg) ve alt ısıl değeri (120 MJ/kg) en yüksek olan yakıt olup, birim kütlede en fazla enerjiyi sağlamaktadır. Düşük kaynama (-252,8 °C) ve parlama noktası (-253 °C) taşınma ve depolamada özel önlemler gerektirse de, bu özellikleri sebebiyle sürdürülebilir enerji için ideal bir enerji taşıyıcısıdır.

2.1.1. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı

Hidrojen üzerinde yapılan ilk çalışmalar, bu elementin kullanım alanları açısından yüksek bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur. Sahip olduğu yüksek reaktivite nedeniyle moleküler hidrojen oksijenle birleşerek yanma yoluyla su oluştururken aynı zamanda ısı enerjisi açığa çıkarmaktadır. Hidrojen üretimi ise ancak İtalyan fizikçi Alessandro Volta tarafından 1799 yılında yapılan çalışmalar sonucunda erişilebilir hale gelmiştir. İlerleyen yılda, İngiliz araştırmacılar William Nicholson ve Anthony Carlisle suyun elektrolizini gerçekleştirmiş, Alman fizikçi Johann Wilhelm Ritter ise ortaya çıkan gazların hidrojen ve oksijen olduğunu belirleyen ilk kişi olmuştur. Bu bulgular ışığında elektroliz konusunda yapılan çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Sonrasında, hidrojen ve oksijenin yanma reaksiyonundan ısı enerjisi elde etmek yerine, yakıt hücresi kullanarak doğrudan elektrik enerjisi üretimi çalışmaları başlamıştır. Alman-İsviçreli kimyager ve fizikçi Christian Friedrich Schönbein tarafından yakıt hücresinin bu amaç doğrultusunda kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Bu keşifler sonucunda, elektroliz sırasında kullanılan elektrik enerjisinin hidrojen ve oksijen olarak depolanması ve bu gazların daha sonraki bir aşamada enerji üretimi için kullanılması mümkün hale gelmiştir. Yakıt hücrelerini temel alan bu yaklaşım, hidrojenin enerji taşıyıcısı rolü üstlendiği en temel yöntemlerden

biridir. Şekil 2.1’de hidrojenin üretim kaynakları ve kullanım alanları gösterilmektedir [27].



Şekil 2.1. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı [27]

Günümüzdeki yakıt hücreleri bahsedilen enerji taşınması sürecini gerektiği gibi düzenleyebilmekte ve hem elektrik hem de ısı üretmek için kullanabilmektedir [25].

2.1.2. Hidrojen üretimi

Genel olarak hidrojen, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar, nükleer enerji, güneş, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle gibi farklı yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilir. Alternatif enerji kaynaklarının çeşitliliği ve bolluğu hidrojeni umut vaat eden bir enerji taşıyıcısı haline getirmektedir. Hidrojen üretmek için kullanılacak enerji kaynağının çokça bulunan, temiz, güvenilir ve uygun fiyatlı olması gerekmektedir. Şu anda hidrojenin yaklaşık %95’i fosil yakıtlardan, doğal gaz reformasyonu, metan kısmi oksidasyonu ve kömür gazlaştırması kullanılarak üretilmektedir. Bahsedilen bu yöntemler dışında hidrojen üretiminde yenilenebilir veya yenilenemeyen birçok farklı yöntem kullanılması mümkündür.

Diğer bir yöntemde ise elektrik enerjisi kullanılarak suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta hidrojen elde edilmektedir. Ayrıca, bu sürece güç sağlamak için kullanılan elektrik yenilenebilir kaynaklardan elde edilirse, elde edilen hidrojen karbon salınımı olmadan üretilir ve "yeşil hidrojen" olarak adlandırılır. Elektrolizin; alkali elektroliz,

proton değişim membranı elektrolizi ve katı oksit elektrolizi olarak üç farklı türü bulunmaktadır [28].

Buhar metan reformasyonu günümüzde hidrojen üretimi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde metan yüksek sıcaklıklarda (700-1.000°C) buharla reaksiyona girerek hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşturur. Bu adım sonrasında, karbon monoksit buharla ikincil bir su-gaz yer değiştirme reaksiyonuna girer ve böylece daha fazla miktarda hidrojen ve karbon dioksit üretilir. Buhar metan reformasyonu günümüzde en düşük maliyetli yöntem olmasına karşın, yüksek miktarda CO₂ salınımına neden olmaktadır. Bu yöntemle üretilen hidrojen sıklıkla "gri hidrojen" olarak adlandırılır ve karbon yakalama ve depolama ile birleştirildiğinde "mavi hidrojen" olarak sınıflandırılır. Üretim yöntemlerine göre diğer renk sınıflandırmaları da bulunmaktadır. Yeşil hidrojen, yenilenebilir enerjiyle üretilir ve karbon emisyonu yoktur. Kahverengi hidrojen, kömürle üretilir ve en zararlı yöntemdir. Turkuaz hidrojen, metan piroliziyle, pembe hidrojen nükleer enerjiyle, sarı hidrojen ise şebeke elektriğiyle üretilir [28].

Kısmi oksidasyon yöntemi, hidrokarbonların (doğal gaz, petrol veya kömür) yüksek sıcaklıklarda oksijenle tepkimeye girerek hidrojen, karbon monoksit ve az miktarda karbon dioksit oluşturduğu bir süreçtir. Fakat bu yöntemde CO₂ üretimi gerçekteştiğinden, çevresel etkiyi azaltmak için bu yan ürünü etkili bir şekilde ayıracak önlemler gereklidir. Biyokütlenin gazlaştırılmasında organik maddelerin (tarımsal atık, odun talaşı veya diğer biyokütleler) kısmi oksidasyonu ve pirolizi yoluyla hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit üretilir. Gazlaştırma reaksiyonları, biyokütlenin tam yanma için gerekli olan oksijenden daha az miktarda oksijen bulunan bir ortamda ısıtmaya tabi tutulmasını gerektirir. Biyokütle gazlaştırma süreci, özellikle kullanılan biyokütle sürdürülebilir bir şekilde elde edildiğinde, hidrojen üretimi için yenilenebilir bir yöntem olma potansiyeline sahiptir [28].

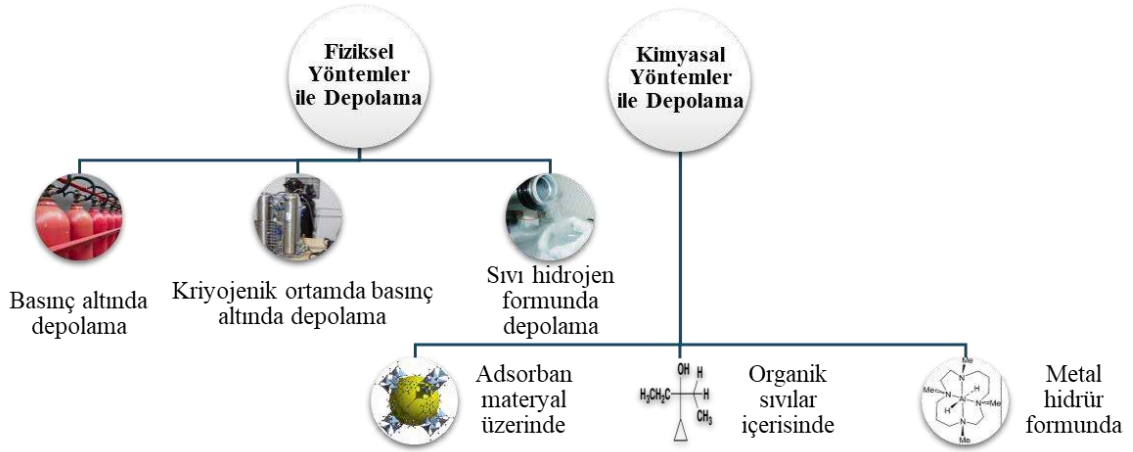
Ototermal reformlama, hem buhar reformasyonuna hem de kısmi oksidasyona benzer özellikler göstermektedir. Bu süreçte, metanın yüksek sıcaklıklarda hem buhar hem de oksijen ile reaksiyona girer. Termokimyasal su parçalanması yönteminde, suyu hidrojen ve oksijene ayıran bir dizi kimyasal reaksiyon, genellikle yoğunlaştırılmış güneş enerjisinden elde edilen çok yüksek sıcaklıklarda gerçekteştirilir. Foto-biyolojik su parçalanması yönteminde biyolojik süreçler yoluyla hidrojen üretimini kolaylaştırmak için belirli algler ve bakteriler gibi mikroorganizmaların kullanılır. Bu organizmalar, su

moleküllerinin bölünmesini kolaylaştırmak için güneş enerjisini kullanmaktadır. Foto-elektrokimyasal su parçalanmasında ise yarı iletken malzemeler kullanarak suyun hidrojen ve oksijene bölünmesini kolaylaştırmak için güneş enerjisi kullanılır. Bu malzemeler güneş ışığına maruz kaldığında su parçalanma reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlayan reaksiyonlara olanak sağlar [28].

Her hidrojen üretim yöntemi farklı avantajlara, dezavantajlara, zorluklara ve potansiyel uygulama alanlarına sahiptir. Uygun bir yöntemin seçiminde maliyet, verimlilik, kaynakların varlığı, sürdürülebilirlik ve çevresel etkiler gibi faktörler göz önüne alınmaktadır. Teknolojik gelişmeler ilerledikçe ve temiz hidrojene duyulan ihtiyaç arttıkça, enerji ihtiyacını karşılamak için bu yöntemlerin bireysel veya birlikte kullanımı ön plana çıkmaktadır.

2.1.3. Hidrojenin depolanması

Hidrojen, yüksek basınç altında gaz olarak, düşük sıcaklıklarda sıvı olarak ve metal hidrür yapısında kimyasal bir bileşik olarak farklı şekillerde depolanabilir. Depolanan hidrojen uzun süre muhafaza edilebilir ve enerji arz ve talebini dengelemek için kullanılabilir. Örneğin, yenilenebilir enerji üretimi bu enerjiye olan talebi aştığında, fazla enerji hidrojene dönüştürülebilir ve depolanabilir. Enerji talebinde bir artış veya yenilenebilir enerji üretiminde bir azalma olması durumunda, depolanan hidrojen yakıt hücreleri kullanılarak tekrar elektriğe dönüştürülebilir veya ısı üretmek için yakılabilir. Hidrojenin büyük ölçekte depolanması göz önüne alındığında ise toplam maliyet kullanılan teknolojiye, depolama kapasitesine ve depolama süresine bağlıdır. Tükenmiş gaz sahaları, tuz madeni mağaraları ve sert kaya madeni mağaraları gibi yer altı depolama alternatifleri büyük miktarlarda hidrojenin uzun süre depolanması için en iyi alternatifler olarak görülmektedir. Hidrojen basınç altında depolanmak istendiğinde ise 1 bar'dan 200 bar'a sıkıştırma yapmak için gerekli enerji, hidrojenin enerji içeriğinin yaklaşık %7'si olmaktadır. Hidrojenin basıncı düşürüldüğünde bu enerjinin yaklaşık %70'i geri kazanılabilir. Bu işlemler için gerekli ekipmanlar ve altyapı göz önünde bulundurulduğunda, yapılacak olan tüm harcamaların yaklaşık %84'ünü sermaye maliyeti oluşturmaktadır [29]. Hidrojenin depolanmasında kullanılan yöntemler ise Şekil 2.2'de verilmektedir [30].



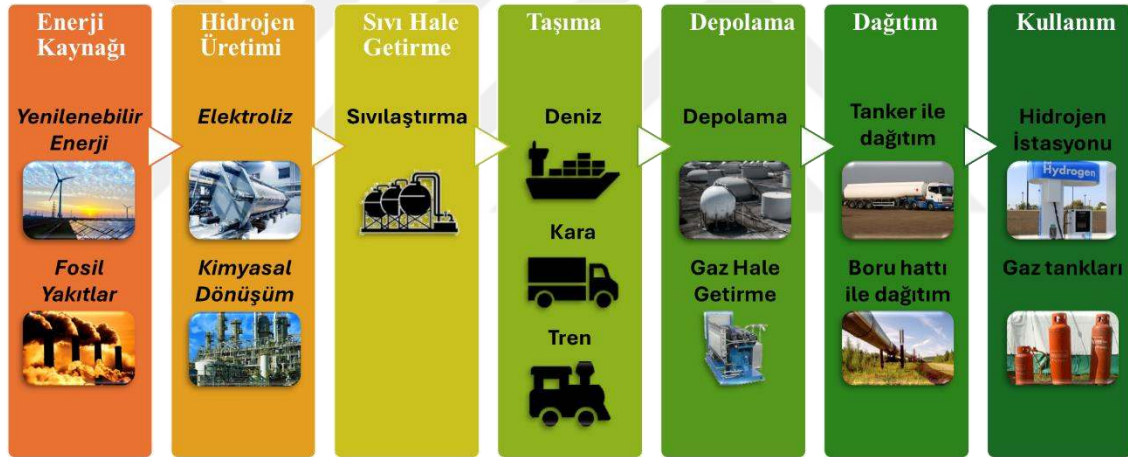
Şekil 2.2. Hidrojenin depolanmasında kullanılan farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler [30]

Günümüzdeki hidrojen depolama çalışmalarının odak noktası ise yakıt hücreli araçlar, içten yanmalı motorlar ve elektrikli araçlarda kullanılmak üzere hidrojen depolamadır. Hidrojen, basınçlı kaplarda sıkıştırılmış gaz olarak, kriyojenik tanklarda sıvı olarak ya da fiziksel veya kimyasal yöntemler ile katı malzemelerde absorplanarak depolanabilmektedir. Kriyojenik sıvı ve gaz depolama en az hacmi gerektirse de benzin/dizel yakıt tanklarından yedi ila dokuz kat daha fazla hacim kaplamaktadır. Hidrojen gaz olarak 350 - 700 bar aralığındaki basınçlarda depolanmak istendiğinde bu amaç doğrultusunda karbon fiber kaplı kompozit tanklar kullanılabilir. Gaz fazında depolamanın bir alternatifi olarak ise cam mikroküreler ön plana çıkmaktadır. Bu sistem yüksek basınç ve sıcaklıkta (300 °C) hidrojen geçirgenliğinden yararlanarak içi boş cam mikro küreler hidrojen ile doldurulmaktadır. Bu sistem ağırlıkça %5,4 hidrojen depolama yoğunluğuna sahip olsa da hacimce hidrojen depolama yoğunluklarının düşük olması ve dolum için yüksek basınç gerektirmeleri temel dezavantajlarıdır. Hidrojen sıvı olarak depolanmak istendiğinde ise teoride 70,8 kg/m³ yoğunluk ve ağırlıkça %100 verim söz konusu olsa da gerçek değerler ise kullanılacak tankın ağırlığına, yalıtım malzemesine ve enerji geri kazanımı için kullanılan sistemlere bağlıdır. Sıvı fazında depolamaya bir alternatif ise teorik olarak ağırlıkça %10,9 hidrojen depolama kapasitesine sahip sodyum borhidrür bulunmaktadır. Bu kimyasal, katalizör yardımı ile hidrojen açığa çıkarmaktadır. Metilsikloheksan ve toluen gibi organik sıvılar da ağırlıkça %6,1'e varan depolama yoğunlukları sunsalar da, ancak yüksek sıcaklıklarda güvenlik ve toksisite gibi sorunlara sahiptirler. Katı malzemelerde hidrojen depolama teknolojileri incelendiğinde, hem sabit

hem de mobil uygulamalar için güvenli ve verimli depolama alternatifleri sunan sistemler bulunmaktadır. Karbon ve diğer yüksek yüzey alanlı (HSA) malzemeler, H₂O-reaktif kimyasal hidrürler, termokimyasal hidrürler ve şarj edilebilir hidrürler olmak üzere dört ana malzeme grubu bulunmaktadır. Hidrojen teknolojisi geliştikçe yeni ve daha gelişmiş depolama yöntemleri ortaya çıkmaya devam etmesi beklenmektedir [29].

2.1.4. Hidrojenin taşınması ve dağıtımı

Hidrojen, çok sayıda endüstri ve uygulama için enerji kaynağı ve hammadde olmasına karşın hidrojenin dağıtım süreci genellikle merkezi tesislerde üretimini ve üretildiği yerde kullanılmasını veya boru hatlarıyla taşınmasını gerektirmektedir. Şekil 2.3’de hidrojenin üretiminden son kullanıcıya ulaşmasına kadar olan süreç özetlenmektedir [31].



Şekil 2.3. Hidrojen üretiminden dağıtıma kadar olan süreç [31]

Göz önünde bulundurulması gereken bir faktör ise birim hacimdeki hidrojenin yine birim hacimdeki doğalgazın enerji içeriğinin üçte birine sahip olmasından kaynaklı olarak hidrojenin taşıma maliyetinin doğal gazinkinden daha yüksek olmasıdır [26]. Bu boru hatları genellikle 25-30 cm çapındadır ve 10-20 bar basınçta çalışır. Mevcut doğal gaz boru hatlarının çoğunda kullanılan plastik malzemeler hidrojen için fazla gözeneklidir. Hidrojen boru hatları ise paslanmaz çelik gibi gözeneksiz malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Küçük hidrojen molekülleri gözenekli malzemelere nüfuz ederek gaz kaybına neden olmakta ve boru hattı malzemelerini kırılgan hale getirmektedir. Buna

bağlı olarak hidrojenin daha etkin olarak kullanılmaya başlanmasının taşıma ve dağıtım ağı için yeni boru hatları gerektireceği ve önemli yatırım maliyetlerine yol açacağı öngörülmektedir. Hidrojen sıvı olarak taşınmak istendiğinde ise daha da yüksek maliyetler ön plana çıkmaktadır. Günümüzde kullanılan en gelişmiş büyük ölçekli sistemlerde bile birim başına gerekli olan sıkıştırma ve soğutma enerjisi, birim hidrojenin sahip olduğu enerji içeriğinin %42'si kadardır [29].

2.1.5. Hidrojenin avantajları

Hidrojenin enerji kaynağı ve taşıyıcısı olarak kullanılması beraberinde farklı avantaj ve dezavantajları getirmektedir. Temel avantajları arasında aşağıda verilen maddeler bulunmaktadır:

- Yakıt olarak kullanıldığında yanma ürünü olarak sadece su ve ısı enerjisi açığa çıkması nedeniyle sıfır sera gazı salınımına sahiptir
- Fosil yakıtlar ile kıyaslandığında birim kütle başına enerji içeriği daha yüksektir
- Çok yönlülüğü sebebiyle ulaşım, endüstriyel süreçler, enerji üretimi ve depolanması alanlarında enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir
- Rüzgâr, güneş ve hidroelektrik gibi yenilenebilir kaynaklardan sağlanan enerji kullanılarak elektroliz yoluyla üretilebilir ve bu özelliği sayesinde sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısıdır
- Ülke sınırları içerisinde var olan farklı kaynaklardan üretilebilir, bu sayede ithal yakıtlara bağımlılığı azaltır ve enerji güvenliğini artırır
- Enerji depolama için kullanılabilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının değişken yapısı sebebiyle elektrik şebekesindeki arz ve talebi dengelemeye yardımcı olur

Kirletici veya toksik özelliklerinin olmaması, en hafif gaz olmasına bağlı olarak hava içerisinde yüksek bir difüzyon katsayısına sahip olması, ve gaz formunda olmasına bağlı olarak taşınmasının göreceli olarak kolay olması hidrojenin sahip olduğu diğer avantajlara örnek olarak verilebilir [32, 33].

2.1.6. Hidrojenin dezavantajları

Hidrojenin çevre dostu ve sürdürülebilirlik özellikleri ön plana çıksa da, bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Hidrojen enerjisinin kullanımını sınırlayan en temel üç engel depolama, dağıtım ve güvenliktir. Bu etkenlerin yanında, hidrojenin

üretimi de önemli bir engel teşkil etmektedir. Elektroliz gibi mevcut yöntemler önemli miktarda enerji gerektirmekte, bu da hidrojeni fosil yakıtlardan daha pahalı hale getirmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimin yöntemlerinin enerji verimliliği diğer enerji taşıyıcılarına kıyasla düşük kalmaktadır. Bunun sebebi ise, üretim, depolama ve dönüşüm sırasında gerçekleşen enerji kayıplarıdır. Depolama ve dağıtımda ise hidrojen sızıntı durumunda tutuşabildiği veya patlayabildiği için geleneksel yakıtlardan daha tehlikeli olarak görülmektedir. Hidrojen molekülleri çok yüksek difüziviteye sahip olduğundan küçük açıklardan kolay bir şekilde kaçabilir ve sızıntı riski oluşturabilir. Ayrıca hafif bir gaz olmasına bağlı olarak hidrojen tabakası oluşturabilir ve bu tabaka oluştuğunda yanma riski açığa çıkar. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanması, hacimsel enerji yoğunluğunun düşük olması nedeniyle zordur. Yüksek basınçlı tanklar veya kriyojenik depolama gibi yöntemler kullanılması gerekmekte, bu da maliyeti artırmaktadır. Hidrojenin çok büyük ölçüde yaygınlaşması sonrasında üretim, taşıma ve depolama aşamalarında gerçekleşebilecek hidrojen sızıntılarının yılda 60 ila 120 milyon ton aralığında olabileceği tahmin edilmektedir. Hidrojenin stratosferde birikmesi halinde hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek ozon kimyasında bozulma ve troposferde bulunan hidroksil radikallerini suya dönüştürmesi ile atmosferin bu katmanının metan dahil birçok farklı kirletici gazın giderilmesindeki etkinliğinin azalmasına yol açabileceği öngörülmektedir. Hidrojen temiz bir enerji taşıyıcısı olarak umut vaat etse de, daha yaygın kullanım alanı bulabilmesi için üretim, depolama, güvenlik, altyapı ve enerji verimliliği konularında gelişme kaydedilmesi gerekmektedir [34, 35].

2.1.7. Hidrojen enerjisinin geleceği

Onlarca yıl öncesinde dahi, hidrojen enerjisinin sahip olabileceği uygulama alanlarının genişliği araştırmacıları hidrojen merkezli bir enerji sistemi üzerinde düşünmeye teşvik etmiştir. İngiliz bilim adamı John Burdon Sanderson Haldane 1923 yılında hidrojen ekonomisinin temelini oluşturan ilkeleri geliştirmiş, 1970'ler ve 1980'ler boyunca enerji krizlerinde kaynaklı baskılar nedeniyle bu alandaki gelişmeler ivme kazanmıştır. İlerleyen yıllarda ise fotovoltaiik, rüzgâr ve hidroelektrik kullanılarak üretilen enerjinin maliyeti istikrarlı bir şekilde azalma göstermiştir. Bu durum, elektroliz yoluyla üretilen hidrojenin depolanmasının ve hidrojen ekonomisinin uygulanabilir hale gelmesinin bir olasılık olduğunu kanıtlamaktadır. Gerekli teknolojilerin geliştirilmesinde elde edilen diğer başarılar ile sürdürülebilir ve ekonomik bir hidrojen ekonomisinin teşvik

edilmesi giderek artmıştır. Örnek olarak, Alman hükümeti 2020 yılında, Almanya'nın iklim koruma hedeflerine ulaşmak, rekabet gücünü artırmak ve yeni pazarlara erişmek için yeşil hidrojenin sanayi, ulaşım ve enerji sistemlerinde nasıl kullanılabileceğini ortaya koyan Ulusal Hidrojen Stratejisini yayınlamıştır. Avrupa Birliği de Avrupa Yeşil Anlaşması'nın bir parçası olarak hidrojen ekonomisinin altyapısının verimli bir şekilde kurulması için hedefler belirlemiştir. Hidrojen, endüstriyel süreçlerin karbon salınımlarından arındırılmasında önemli bir unsur konumundadır [25].

Sonuç olarak, hidrojen enerjisi, hem çevresel sürdürülebilirliği sağlamak hem de enerji güvenliğini artırmak için büyük bir potansiyele sahiptir. Gelecekte, daha fazla yenilik ve yatırımla, hidrojen ekonomisinin küresel enerji sahnesinde önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Bu da, yeşil enerjiye geçiş sürecinde kritik bir adım olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kapsamda hidrojen, yakıt hücrelerinde çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanımı, yüksek enerji verimliliği, sessiz çalışma, hafiflik ve çevre dostu olma gibi avantajları beraberinde getirmektedir.

2.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, farklı yakıt kaynaklarına oksitleyerek elektrik, ısı, su ve hücre türüne göre yan ürün olarak karbondioksit üretebilen elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücreleri temel olarak elektrokimyasal pillere benzese de, yakıt hücreleri kendisine yakıt ve oksitleyici beslediği sürece güç üretebilir.

Geleneksel yanmalı motorda yakıt hücrelerinin aksine yakıt oksitlenir ve bu reaksiyon sonrasında ısı açığa çıkar. Hidrojen-hidrojen yapısı, reaksiyon sonrasındaki hidrojen-oksijen yapısından daha düşük kararlılığa sahiptir ve bu fark reaksiyon sonrasında ısı açığa çıkmasına neden olur. Açığa çıkan bu ısı daha sonra mekanik enerjiye ve ardından elektrik enerjisine dönüştürülür [36]. Bahsedilen kimyasal reaksiyondan doğrudan elektrik üretimi için açığa çıkan elektronların yüksek enerjili reaktant bağlarından düşük enerjili ürün bağlarına doğru hareket etmesi gerekmektedir. Yakıt hücreleri ise bahsedilen bu elektron hareketinden yararlanarak enerji üretir. Elektronlar hücre içerisinde yakıtın kullanıldığı taraftan, oksitleyicinin kullanıldığı tarafa doğru hareket ederken elektrik akımı oluşturur. Bu yaklaşım sayesinde aynı yakıt ve oksitleyiciden enerji üretimi daha verimli ve etkili bir şekilde gerçekleştirilebilir [37].

2.2.1. Yakıt hücresinin tarihsel gelişimi

Yakıt hücresi çalışma prensibinin ilk olarak keşfedilmesi ve belgelenmesi Aralık 1838 tarihli bir mektupta Alman bilim adamı Christian Friedrich Schönbein tarafından yapılmıştır [38]. Schönbein, seyreltik sülfürik asit içeren bir kapta hidrojen ve oksijenin bir araya gelmesiyle akım oluşturulabileceğini keşfetmiştir. 1839'da Galler'li bilim adamı Sir William Grove, Schönbein'in keşfini temel alarak "gaz voltaik batarya" olarak adlandırdığı ilk yakıt hücresini inşa etmiştir. Grove'un geliştirdiği cihaz, elektrik ve su üretmek için hidrojen ve oksijen kullanarak günümüzdeki yakıt hücrelerinin en temel çalışma prensibini ortaya koymuştur. 1842'de elektrotlardaki reaksiyon hızının, reaktant gazın elektroda difüze olmasını sağlayan sıvı tabakası arasındaki temas alanına bağlı olduğunu kanıtlamıştır. Geliştirdiği cihazda iki platin elektrot kullanmış ve bu elektrot çiftlerinden 50 tanesini sülfürik asit çözeltisine daldırarak bir devre oluşturmuştur. Grove tarafından 1839'da icat edilen yakıt hücresi, bu teknolojinin ilk örneği olarak kabul edilmiş ve kendisi tarafından “suyun bileşimi vasıtasıyla ayrışmasının doğasında bulunan zarif simetriyi” elde etmesi şeklinde tanımlanmıştır. Bu gelişmelere karşın, 1859 yılında Jean Joseph Étienne Lenoir tarafından tasarlanan içten yanmalı motorun ortaya çıkışı ve bu keşfin öncesinde Faraday'in elektromanyetik kuvveti keşfetmiş olması elektrik üretiminde elektromanyetik yöntemin baskın olarak kullanılmasına sebep olmuştur.

1894 yılında Friedrich Ostwald, ısı motorlarını düşük verimlilikleri ve elektrik üretiminde fosil yakıtları kullanmaları sebebiyle eleştirmiştir. Elektrokimyasal oksidasyonun sürdürülebilir bir alternatif sunabileceğini belirtmiştir. Kömür veya karbonlu malzemeleri doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilecek yakıt hücreleri geliştirme çabalarına rağmen, bu sistemlerde kullanılacak platin katalizörün pahalılığı ve gazlaştırma sonrasında açığa çıkan karbon monoksit gazı tarafından katalizörün zehirlenmesi, hücrenin ticari olarak kullanılmasını ve ömrünü kısıtlamış, dolayısıyla doğrudan karbon yakıt hücrelerine olan ilginin giderek azalmasıyla sonuçlanmıştır [38].

Yakıt hücrelerine olan ilginin 20. yüzyılda yeniden gündeme gelmesi ise Francis Thomas Bacon'un çalışmaları sayesinde gerçekleşmiştir. Yaptığı çalışmalarda yakıt hücrelerinin elektrik üretiminde kullanımının o zamanının temel elektrik üretim kaynakları olan içten yanmalı motorlar ve buhar türbinleri karşısında birçok avantajı olduğunu fark etmiştir. Bacon'un çalışmaları nikel bazlı elektrotlar kullanan alkali yakıt hücreleri (AFC) üzerine yoğunlaşmış, 1940'ların sonlarına doğru bu tür yakıt hücrelerinin

kullanılabilirliğini kanıtlayan, çalışan bir prototip geliştirmiştir. Ağustos 1959'da, yaklaşık 6 kW güç üretebilen 40 hücreli bir sistemi tanıtmıştır. Bu çalışmaları, askeri ve havacılık endüstrileri dahil, birçok farklı sektörün ilgisini çekmiştir. 1960'lar ve sonrasında Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) yakıt hücresi teknolojisinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamış, Gemini Projesi'nin beşinci görevi sırasında uzay aracına güç sağlamak için proton değişim membranlı yakıt hücresi kullanılmıştır. 1974 yılında yaşanan petrol krizinden sonra, alternatif bir enerji üretim sistemi olarak görülen yakıt hücrelerinin geliştirilmesi için birçok farklı destek programı başlatılmıştır. 1980 yılı sonrasında Japonya ve Avrupa kendi ulusal programlarını oluşturmuştur [38, 39].

1990 yılı sonrasında Toyota, Honda ve General Motors gibi otomotiv firmaları yakıt hücresi teknolojisine geliştirilmesine kaynak ayırarak yakıt hücreli araçların (FCV'ler) gelişimini ve toplu taşımaya uygulanabilirliği üzerine çalışmalar yapmıştır. 2000'li yıllarda yakıt hücrelerinin ticari olarak kullanımı hız kazanmış ve bu sistemler farklı sektörler tarafından kullanılmaya başlamıştır. Yine bu yıllarda ticari olarak kullanımlarının önünde engeller bulunmasına karşın, bilgisayarlar ve cep telefonları gibi taşınabilir cihazlarda kullanılabilecek yakıt hücreleri geliştirilmiştir. Hükümet ve endüstri tarafından sağlanan destekler sayesinde yakıt hücreleri üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış ve buna bağlı olarak iş birlikleri yapılmıştır.

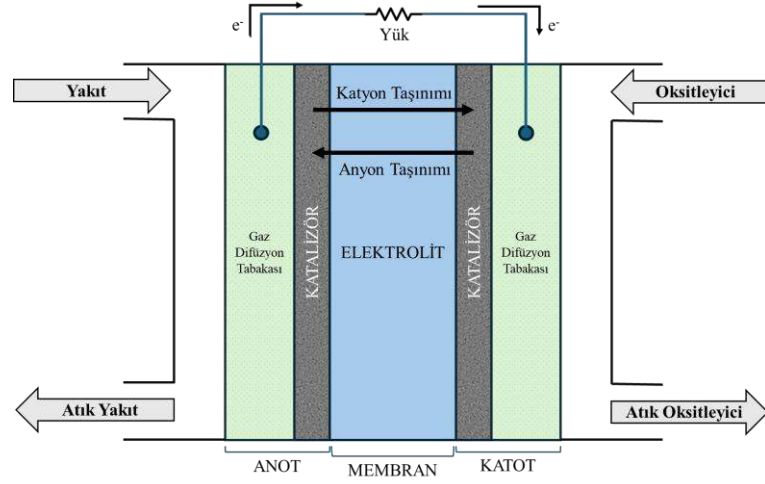
2010 sonrasında hidrojen altyapısının geliştirilmesinin öncelik haline gelmesi ve Japonya, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi ülkelerin hidrojen yakıt istasyonları kurmasıyla, kamyonlar, otobüsler ve forkliftler dahil olmak üzere yakıt hücresiyle çalışan ticari araçların kullanımında büyük bir artış olmuştur. Ayrıca yakıt hücreleri, rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaşmasına bağlı olarak temiz ve güvenilir güç sağlama potansiyelleri sayesinde enerji depolama ve şebeke stabilizasyonu için de kullanılmaya başlamıştır.

2020 yılı sonrasında günümüz ve gelecek ele alındığında ise en önemli faktörlerden biri olan karbon emisyonlarının azaltılması üzerine olan çalışmalar önem kazanmaktadır. Yakıt hücrelerinin ulaşım, sanayi ve konut enerji sistemleri dahil olmak üzere birçok alanın karbondan arındırılmasında önemli bir yere sahip olacağı öngörülmektedir. Buna bağlı olarak, yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler ve membranlar üzerinde, hücre verimliliğini, dayanıklılığını ve maliyetini iyileştirmek için araştırmalar devam etmektedir. Nanoteknoloji ve ileri üretim yöntemlerindeki gelişmelerin önemli bir rol

oynayacağı öngörülmektedir. Yakıt hücrelerinin yaygınlaşmasını kolaylaştırmak ve bu konuda bir standart belirlenmek için, uluslararası iş birliği ve standardizasyon çalışmaları yapılmakta, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ve Ekonomide Hidrojen ve Yakıt Hücreleri için Uluslararası Ortaklık (IPHE) gibi kuruluşlar, küresel iş birliğini teşvik etmek için çaba sarf etmektedir. Yakıt hücresi teknolojisinde, uygulama alanlarının giderek genişlediği, verimliliğin arttığı ve dünya çapında hükümetlerin ve endüstrilerin desteğini kazandığı görülmektedir. Mevcut enerji üretim sistemlerinin karbondan arındırılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının etkili bir şekilde kullanılması üzerine çalışmalar devam ettikçe yakıt hücresi teknolojilerinin gelecekte de önemli bir alan olarak kalacağı öngörülmektedir [40-42].

2.2.2. Yakıt hücresi türleri

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin yapısına göre sınıflandırılır. Bu elektrolit türüne bağlı olarak hem hücre çalışma sıcaklığı hem de iyonik iletimde aktif rol oynayan iyonların türü değişiklik gösterir. Temel sınıflandırma kullanılan elektrolite göre yapılırsa da, kullanılan reaktantlar (hidrojen veya metanol gibi), elektrolitin yapısı (katı veya sıvı), hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların yan ürünleri ve hücre çalışma sıcaklığı da bu sınıflandırmayı etkileyen faktörler arasındadır. Hücre yapısındaki bu farklılıklar hücrelerin performansları, kullanılabilecekleri uygulama alanları, kısıtlamalar, avantaj ve dezavantajlar bakımından önemli farklılıklar yaratmaktadır. Bu duruma örnek olarak, elektrolitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, yakıt hücresinin iyonik iletkenliğini, stabilitesini ve verimliliğini doğrudan etkilemesi verilebilir. Ayrıca, hücre çalışma sıcaklığı, hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini, bu reaksiyonlar için kullanılması gereken katalizör türünü, hücre üretiminde kullanılacak malzemelerin özelliklerini ve hücrenin ısı kontrolünü etkiler [43]. Tipik bir yakıt hücresi ve bu hücreyi oluşturan bileşenler Şekil 2.4'de verilmektedir [36].



Şekil 2.4. Yakıt hücresi ve hücreyi oluşturan bileşenler [36]

Bu bölümde her bir yakıt hücresi türü açıklanmakta, ve genel çalışma prensibi ve çalışma koşulları gösterilmektedir.

2.2.2.1. Alkali yakıt hücreleri (AFC)

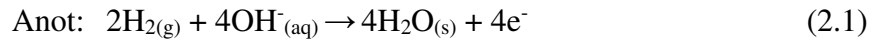
Alkali yakıt hücreleri (AFC) 1959 yılında Francis Thomas Bacon tarafından geliştirilmiş ve Apollo uzay programı gibi programlarda elektrik enerjisi üretmek için kullanılmıştır. 100 – 250 °C aralığındaki sıcaklıklarda çalışır.

AFC tanımı, sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) gibi bir alkali metalin derişik çözeltisi elektrolit olarak kullanılır. Atmosferik basınca yakın basınçlarda, 80 – 90 °C sıcaklık aralığında ~%50 verimle çalışırlar. Basınç altında ve yüksek derişimli elektrolit kullanıldığında 250 °C sıcaklığında çalışmaları mümkündür [26]. Alkali yakıt hücrelerinin çalışma koşulları Tablo 2.2’de verilmektedir.

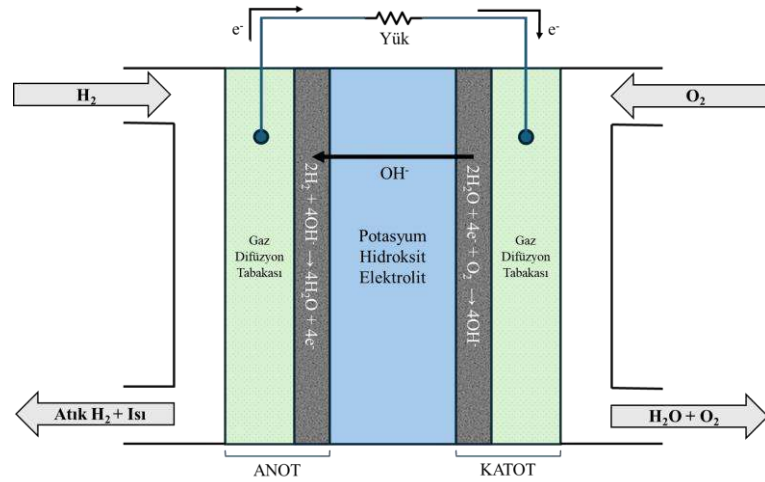
Tablo 2.2. Alkali yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri [26]

Çalışma sıcaklığı	60 – 90 °C
Çalışma basıncı	1 – 5 bar
Verim	> %60 (saf hidrojen ile)
Çalışma voltajı	0,7 – 1,0 V
Akım yoğunluğu	100 – 200 mA/cm ²
Ortalama ömür	5.000 saat

Grafit ve metal elektrotların kullanıldığı bu hücrelerde yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak oksijen kullanılmaktadır. Çalışma sırasında hücre elektrik, ısı ve su üretilir. Oluşan suyun hücre içerisinden uzaklaştırılması önem arz etmektedir. AFC'lerde hidrojen iyonları anot tarafında üretilir ve elektrolit aracılığıyla katoda iletilir. Katotta hidrojen iyonları hidroksit iyonlarıyla birleşerek su oluşturur ve elektron üretir. Bir mol hidrojen harcadığında iki mol elektron üretilir. Elektronlar elektrik üretmek için dış devreden geçer ve ardından hidroksit iyonlarını yeniden oluşturmak için katotta oksijen ve su ile birleşir. AFC'de gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları Eşitlik (2.1) ve (2.2)'de sırasıyla verilmektedir.



Bu tür hücrelerde karşılaşılan en büyük sorun, elektrolitin CO₂ tarafından çok kolay bir şekilde zehirlenmesidir. Yakıt veya oksitleyici gazlarda CO₂ bulunması, elektrolit içerisinde bulunan hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek elektrolit çözeltilerinde potasyum veya sodyum karbonat oluşumuna yol açar [38]. AFC'yi oluşturan temel bileşenler ve bu bileşenlerde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.5'de verilmektedir [36].



Şekil 2.5. Alkali yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar [36]

Alkali yakıt hücreleri, atmosferik karbondioksit seviyelerinde bile zehirlenme sorunu ile karşılaştıkları için saf hidrojen ve oksijene ihtiyaç duymaktadırlar [37]. Elektrolitin bozunması, OH⁻ konsantrasyonunda düşüşe, bu da elektrolit içerisinde çökelti

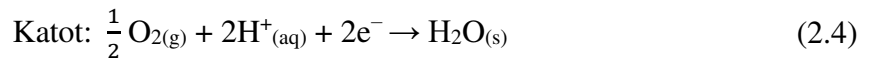
oluşmasına neden olur. CO₂ varlığına bağlı olarak karşılaşılan bu sorun elektrolit dönüşümünün sağlanması veya reaktantların saflaştırılması gibi önlemler alınarak çözülebilse de, bu durum hücre tasarımında ek masraf ve ekipman maliyetini beraberinde getirmektedir.

2.2.2.2. Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC)

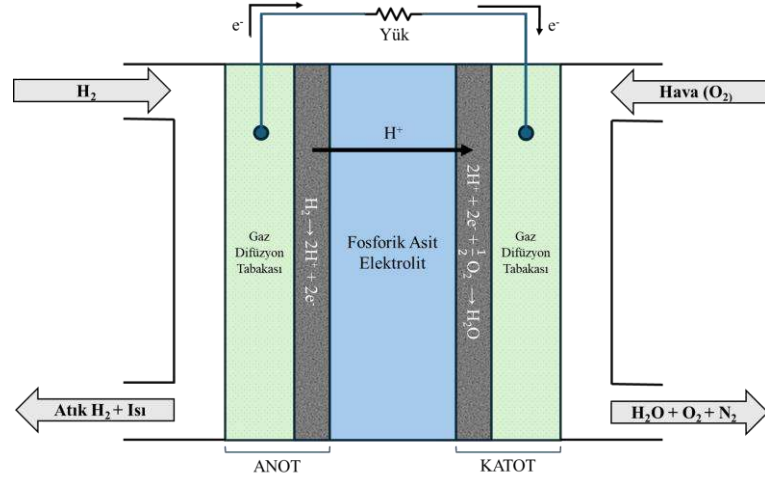
Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), protonların anottan katoda transferini kolaylaştırmak için elektrolit olarak fosforik asit kullanır. Bu hücreler, 150 – 200 °C sıcaklıklarda çalışır. Bu hücreler için kullanılan elektrotlar genellikle karbon malzemeler üzerinde desteklenir ve platin içerir. Bu hücrelerde yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Bu hücrelerin en temel çalışma prensibi, hidrojen ve oksijen kullanılarak elektrokimyasal olarak elektrik, su ve ısı üretilmesidir. Anot tarafında, hidrojen protonlara ve elektronlara ayrılır ve daha sonra katot tarafına fosforik asit elektrolitinden geçerek ulaşır. Oluşan elektronlar ise elektrik akımı oluşturur. Bu reaksiyonlar sırasında yakıtın kimyasal enerjisinin büyük bir bölümü elektrik enerjisine dönüşür ve bu hücrelerin verimliliği genellikle %40-50 aralığındadır.

Elektrolit, hücre içerisinde kullanıma uygun termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa ve 150 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda düşük uçuculuğa sahip olan fosforik asit çözeltisinden oluşmaktadır. Fosforik asit elektrolitte karşılaşılan temel sorunlardan birisi hücre içerisinde elektrolit kaybı yaşanmasıdır. Yakıt hücresinden elektrolit kaybı, hacim değişimi, buharlaşma ve elektrokimyasal pompalama gibi farklı nedenlerden kaynaklanabilir. Bu hücrelerde gerçekleşebilecek elektrolit kaybını önlemek için akış kanallarını oluşturan plakalar rezervuar görevi görmektedir [38].

Alkali yakıt hücresindeki elektrolit çözeltisinin aksine, karbondioksit karşı daha yüksek dirence sahiptir. PAFC'de gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları Eşitlik (2.3) ve (2.4)'de sırasıyla verilmektedir.



Fosforik asit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi ve hücreyi oluşturan bileşenler ise Şekil 2.6'da gösterilmektedir [36].



Şekil 2.6. Fosforik asit yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar [36]

Bu tür yakıt hücreleri binalar için elektrik ve ısı üretimi gibi sabit uygulamalarda kullanılmaktadır. Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma koşulları Tablo 2.3’de verilmektedir [26].

Tablo 2.3. Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri [26]

Çalışma sıcaklığı	~200 °C
Çalışma basıncı	1 – 8 bar
Verim	%40 - %55
Çalışma voltajı	0,6 – 0,8 V
Akım yoğunluğu	< 800 mA/cm ²
Ortalama ömür	40.000 saat

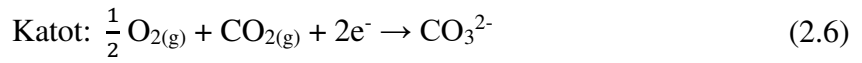
Bu hücrelerin karşılaştığı temel zorluklar ise hücre içerisinde kullanılan platin katalizörün yüksek maliyeti ve diğer yakıt hücrelerine göre daha düşük güç yoğunluğudur.

2.2.2.3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC)

Erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC), 600 - 700 °C sıcaklık aralığında çalışan ve elektrolit olarak erimiş karbonat tuzu kullanan yakıt hücreleridir. MCFC'lerin yüksek çalışma sıcaklığı, onları diğer hücre türlerinden ayıran en temel özelliktir ve beraberinde belirli avantaj ve dezavantajları getirmektedir. Bu hücrelerde anot ve katot katalizörü

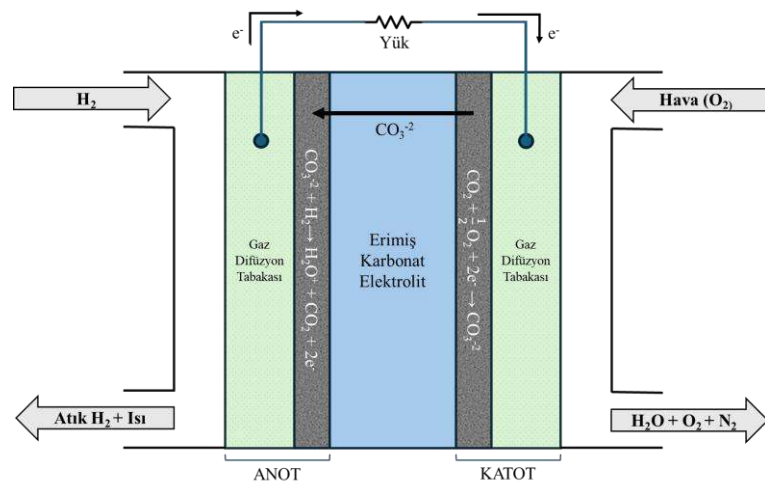
olarak genellikle nikel bazlı malzemeler kullanılır. Anot tarafına hidrojen veya hidrokarbon temelli (metan, doğal gaz, biyogaz, vb.) bir yakıt beslenir. Yüksek sıcaklıktan faydalanarak, yakıtın reformasyonu gerçekleşir ve böylece, hidrojen ve karbon monoksit üretmek için buharla reaksiyona girer. Daha sonra, reaktantlar anotta oksidasyona uğrar ve karbondioksit, su ve elektron üretilir.

MCFC’de gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları Eşitlik (2.5) ve (2.6)’da sırasıyla verilmektedir.



MCFC'lerin en önemli avantajlarından biri, çok çeşitli yakıtları kullanabilmeleridir. Doğal gaz, biyogaz ve kömür türevi gazlar da dahil olmak üzere farklı yakıt ile çalışabilirler, bu da farklı atık gazların yakıt kaynağı olarak kullanılabildiği endüstriyel uygulamalarda avantaj sağlamaktadır.

MCFC'ler genellikle sabit güç gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. MCFC'lerin verimlilikleri farklı yakıtlarla çalışabilme özellikleri göz önüne alındığında yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyogaz veya hidrojeni kullanarak sera gazı salınımının azaltılması için umut verici bir alternatif olarak görülebilirler [38]. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi ve hücreyi oluşturan bileşenler Şekil 2.7’de gösterilmektedir [36].



Şekil 2.7. Erimiş karbonat yakıt hücreni oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar [36]

MCFC teknolojisi beraberinde bazı zorlukları da getirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından, yüksek dayanıklılıkta ve uzun ömürlü malzemelerin kullanımı gereklidir. Benzer şekilde, elektrotlarda ve diğer hücre bileşenlerinde kullanılan malzemelerin de korozyona ve bozulmaya karşı dirençli olması gereklidir. Bu gerekliliklere bağlı olarak MCFC için üretilen malzemelerin maliyeti yüksek olabilir. MCFC çalışma koşulları Tablo 2.4'de verilmektedir [26], [44].

Tablo 2.4. *Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri [26]*

Çalışma sıcaklığı	650 - 750 °C
Çalışma basıncı	1 - 10 bar
Verim	~%55
Çalışma voltajı	0,75 – 0,90 V
Akım yoğunluğu	< 200 mA/cm ²
Ortalama ömür	>1000 saat

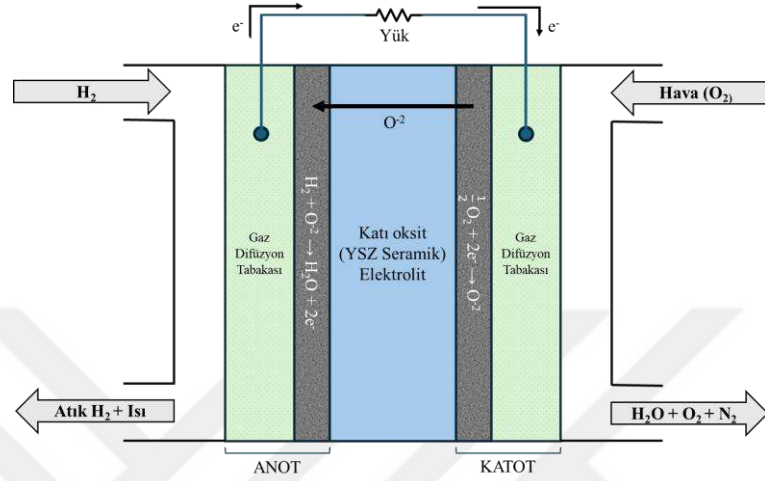
Önemli bir nokta ise, diğer yakıt hücrelerinin aksine, MCFC'lerin katot tarafında oksijenin yanında karbondioksitin (CO₂) beslenmesidir. Bu sistemlerde, hücre tarafından üretilen CO₂'nin katot tarafına geri beslenir ancak bu geri besleme gerekliliği hem sistemi karmaşıktırmakta, hem de MCFC için diğer yakıt hücresi türlerine göre dezavantaj oluşturmaktadır.

2.2.2.4. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC), %60 ve üzeri verimlilikle çalışabilen ve yakıt olarak kullanılan hidrokarbonları hücre içerisinde reformlama kabiliyetine sahip olan bir yakıt hücresi türüdür. Bu hücreler 600 - 1.000 °C sıcaklık aralığında çalışır ve yüksek sıcaklık yakıt hücreleri sınıfına dahildir. Bu yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıklarda çalışması, hücre içerisinde reaksiyonların gerçekleşebilmesi için değerli metal elektrokatalizör kullanımına olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Yakıt olarak hem hidrojen hem de karbon monoksit kullanılabilir.

SOFC'lerdeki elektrolit tipik olarak itriyum-stabilize zirkonyum (YSZ) yapısındadır; anot materyali olarak genellikle nikel ve YSZ içeren kompozit malzemeler kullanılırken katot materyali olarak ise lantan stronsiyum manganit (LSM) veya perovskit malzemeler kullanılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen, karbon monoksit veya metan gibi

hidrokarbonlar anot tarafına beslenir. Katot tarafına ise diğer yakıt hücrelerine benzer şekilde oksitleyici beslemesi yapılmaktadır. Katı oksit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi ve hücreyi oluşturan bileşenler Şekil 2.8’de gösterilmektedir [36].



Şekil 2.8. Katı oksit yakıt hücreni oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar [36]

SOFC tasarımlarının diğer yakıt hücrelerine kıyasla daha basit olması, diğer hücrelerde gözlenebilen sıvı elektrolit yönetimi için ayrı bir sistem gereksinimi, elektrolit sızıntısı ve korozyon gibi temel sorunların şiddetini azaltmaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri dünya çapındaki enerji sektöründe büyük ölçekli merkezi güç üretimi, evsel ve bölgesel kombine ısı ve güç (CHP) uygulamaları, ve mobil güç üretimi gibi alanlarda kullanım alanlarına sahiptir [45]. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma koşulları Tablo 2.5’de verilmektedir [26, 44].

Tablo 2.5. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri [26]

Çalışma sıcaklığı	900 - 1000 °C
Çalışma basıncı	1 - 10 bar
Verim	%60
Çalışma voltajı	0,70 – 1,15 V
Akım yoğunluğu	< 1000 mA/cm ²
Ortalama ömür	> 30.000 saat

Yukarıda bahsedilen avantajlarına rağmen, hem bu tür hücrelerde kullanılacak malzemelerin büyük sıcaklık değişimlerine ve bu sıcaklıklarda gerçekleşebilecek korozyon etkilerine karşı dayanıklı olması gerekmesi, çalışmaya başlama ve kapatma süresinin uzun olması SOFC'nin temel dezavantajlardandır. Günümüzde süregelen Ar-Ge çalışmaları, belirtilen koşullara uygun malzeme geliştirilmesi ve hücre çalışma sıcaklığının düşürülmesi (500-700 °C) üzerine odaklanmaktadır [38].

2.2.2.5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)

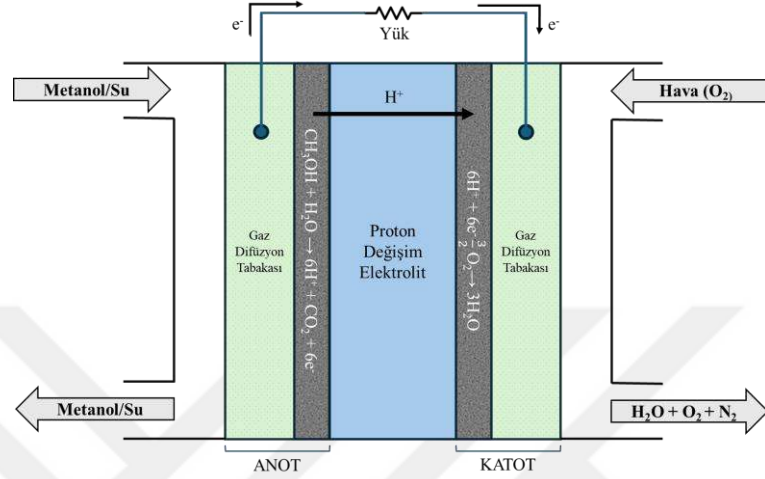
Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC), yakıt olarak metanol kullanan bir proton değişim yakıt hücresi türüdür. DMFC'lerde depolama ve kullanım açısından getirdiği kolaylıklar sebebiyle yakıt olarak sıvı metanol kullanılır. DMFC'nin temel çalışma prensibi, metanolün oksijen ile elektrokimyasal reaksiyonu sonrasında elektrik, su ve karbondioksit üretilmesidir. Hücreyi oluşturan temel bileşenler diğer yakıt hücresi türlerine benzer olarak anot, katot ve bu iki elektrodu birbirinden ayıran proton değişim membranıdır. Anot tarafında metanol ve su arasında gerçekleşen reaksiyonda karbondioksit, protonlar ve elektronlar açığa çıkar. Protonlar elektrolitten geçerek katoda ulaşırken, elektronlar ise harici bir devreden geçerek elektrik enerjisi üretir. Katot tarafında oksijen membrandan geçen protonlar ve harici devreden gelen elektronlarla reaksiyona girerek su oluşturur. Bu reaksiyonların gerçekleşebilmesi için kullanılan katalizör ise genellikle platin içermektedir [37]. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin çalışma koşulları Tablo 2.6'da verilmektedir [26, 44].

Tablo 2.6. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri [26]

Çalışma sıcaklığı	~60 °C
Çalışma basıncı	1 - 3 bar
Verim	%30 - %50
Çalışma voltajı	0,4 – 0,7 V
Akım yoğunluğu	100 – 200 mA/cm ²

DMFC'lerin temel avantajlarından biri enerji yoğunluğu yüksek bir yakıt olan metanol ile çalışmalarıdır. Buna bağlı olarak, kullanılabilecek alan ve maksimum ağırlık gibi sınırların bulunduğu uygulamalarda kullanıma uygundur. Bu özellik DMFC'leri dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve diğer elektronik cihazlar gibi taşınabilir güç

uygulamalarının yanı sıra ulaşım uygulamalarında da uygun bir hücre türü yapmaktadır. Katı oksit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi ve hücreyi oluşturan bileşenler Şekil 2.9’da gösterilmektedir [36].



Şekil 2.9. Doğrudan metanol yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar [36]

Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle DMFC'lerin, şarj edilebilir piller ve taşınabilir güç kaynaklarına bir alternatif olarak kullanılabilirliği de araştırma konusudur. Düşük sıcaklıklarda çalışan DMFC'ler için en uygun katalizör Pt temelli katalizörler olsa da katalizör zehirlenmesine neden olan CO gibi bileşikler metanol oksidasyon reaksiyonu sonucunda oluşarak hücre performansını düşürebilir. Bu durumun iyileştirilmesi için, farklı doğrudan sıvı yakıt hücreleri (DLFC) üzerinde çalışmalar da yapılmaktadır. Bu hücrelerde kullanılacak yakıtlar arasında birçok farklı alkol (etanol, propanol, propan-2-ol) ve diğer sıvılar (etilen glikol, asetaldehit, formik asit, olarak sodyum borhidrür ve amonyum borhidrür) bulunmaktadır [37, 38].

Sonuç olarak, yakıt hücreleri gelecek vaat eden bir teknolojidir ve farklı avantaj ve dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Her yakıt hücresi türü, farklı ihtiyaçları ve çalışma koşullarını desteklemektedir. Belirli bir amaç için en uygun yakıt hücresi teknolojisi seçilmek istendiğinde performans, maliyet ve uygulama alanına uygunluk değişkenleri arasındaki ilişkinin incelenmesi önemlidir. Araştırma ve geliştirme çalışmaları devam ettikçe, kullanılan malzemeler, katalizörler ve bunların var olan sistemlere entegrasyonu iyileştirildikçe, yakıt hücrelerinin verimliliğinin, ticari olarak

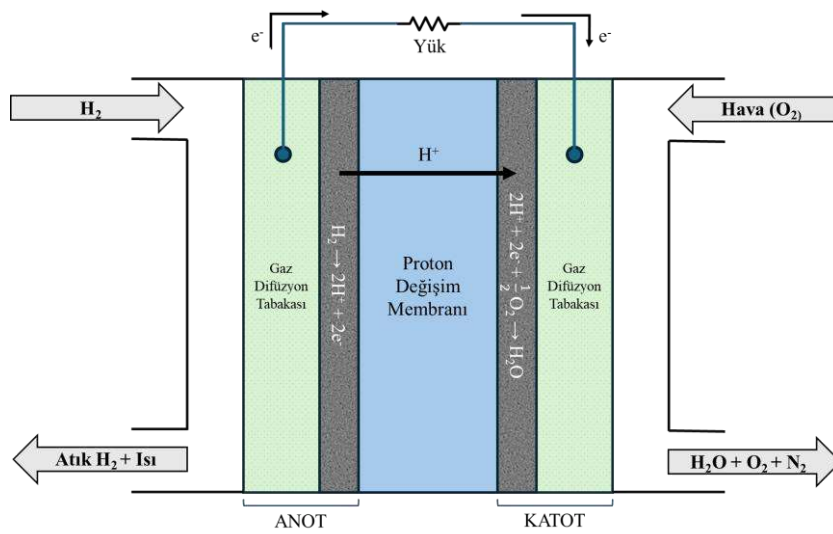
kullanımının ve pratikliğinin artması ve böylece bu sistemlerin sürdürülebilir enerji alanında daha etkin roller almaları beklenmektedir.

2.3. Proton Değişim Membranlı (PEM) Yakıt Hücreleri

PEM yakıt hücreleri (PEMYH), en yaygın kullanılan yakıt hücresi türlerinden biridir. 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışan düşük sıcaklıklı bir yakıt hücresidir. Katı hal polimerik membran kullandığından elektrolit sızıntısı sorunuyla bu hücrelerde karşılaşmaz. Enerji yoğunlukları diğer hücrelerle kıyaslandığında daha yüksektir, bu nedenle elektrikli araçlar da dahil olmak üzere farklı alanlarda yüksek güç tüketimi gerektiren cihazlarda kullanım için uygun bir alternatif oluşturmaktadır.

PEMYH'leri hidrojeni yakıt olarak kullanır ve elektrik enerjisi üretirken yan ürün olarak ısı ve su üretir. Asit, baz veya zehirli gazlar gibi herhangi bir tehlikeli madde üretmezler. Bu hücrelerin temelini oluşturan elektrolit membran, suyu emdikten sonra protonlar (H^+) için yüksek iletkenlik sergileyen, fakat elektronlar için yalıtkan özellikler gösteren perflorosülfonik asidin polimerik membranıdır. Bu membran ilk olarak 1960'ların sonunda DuPont'tan Walther Grot tarafından sentezlenmiş ve günümüzde Nafion markası altında pazarlanmaktadır.

PEM yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi ve hücreyi oluşturan bileşenler Şekil 2.10'da verilmektedir [36].



Şekil 2.10. PEM yakıt hücresini oluşturan bileşenler ve hücrede gerçekleşen reaksiyonlar [36]

Düşük sıcaklıkta çalışan bir yakıt hücresi olan PEMYH'ler hem belirli avantajlara hem de dezavantajlara sahiptir. Bu hücrelerin temel avantajı, çalışma sıcaklıkları ortam sıcaklığına yakın olduğu için hızlı bir şekilde çalışmaya başlayabilmeleridir. PEM yakıt hücreleri, düşük sıcaklıklarda çalışma avantajı sayesinde hızlı başlama ve kapanma gerektiren uygulamalarda (örneğin, otomotiv sektöründe) tercih edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışmanın başlıca dezavantajı ise reaksiyonları hızlandırmak için pahalı soy metal katalizörlerin kullanılması gerekliliğidir. Bu amaçla tipik olarak kullanılan katalizörlerden platin metali oldukça pahalı bir metaldir. Ancak, platin gibi pahalı ve nadir metallerin kullanımı, maliyetleri artırdığı için araştırmacılar daha ucuz ve verimli katalizörler geliştirmek için çalışmalarını sürdürmektedir. Ayrıca, platin karbon monoksit ile birleştiğinde zehirlenerek aktivitesini kaybetmektedir. Şekil 2.10'da verilen ve anot tarafında gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) için gerekli aktivasyon enerjisi 65 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisi bariyeri uygun bir katalizör seçilerek azaltılabilir. Platin (Pt) katalizör kullanılması durumunda, hidrojen oksidasyon reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 18 kJ/mol'e düşmektedir [46]. Hidrojenden ayrılan elektronlar harici bir devre üzerinden katoda doğru ilerler ve harici yük tarafından işe dönüştürülür. Aynı zamanda protonlar membrandan geçerek katottaki katalizör tabakasına ulaşır. Katot tarafında protonlar, elektronlar ve oksijen birleşerek su oluşturur [36]. PEM yakıt hücrelerinin çalışma koşulları Tablo 2.7'de verilmektedir [26, 44].

Tablo 2.7. PEM yakıt hücrelerinin çalışma koşulları ve performans özellikleri [26]

Çalışma sıcaklığı	60 - 80 °C
Çalışma basıncı	1 - 3 bar
Verim	%40 - %50
Çalışma voltajı	0,60 – 0,95 V
Akım yoğunluğu	0,6 – 2,0 mA/cm ²

Bir PEM yakıt hücresinin çalışma şeklini daha iyi anlamak için hücreyi oluşturan her bir bileşenin rolünün detaylıca incelenmesi gereklidir. Tipik bir PEM yakıt hücresini oluşturan bileşenlerin temel özellikleri ve işleyişleri sonraki bölümlerde detaylıca ele alınmaktadır.

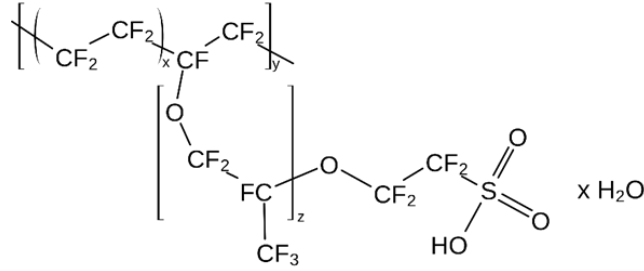
2.3.1. PEM yakıt hücresi bileşenleri

Bir yakıt hücresinin temel bileşeni, proton iletken bir membran görevi gören polimerik bir malzemedir. Membranın her iki tarafında gözenekli malzemeden üretilmiş bir elektrot bulunur. Elektrotların gözenekli yapıya sahip olmaları temel bir gereksinimdir çünkü reaktif gazlar elektrotların arka yüzeyinden beslenmekte, burada difüze olarak elektrot-membran arasındaki arayüze ulaşmaktadır. Bu arayüzde hücre içerisindeki elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katalizör katmanı bulunur. Elektrot, katalizör katmanı ve membrandan oluşan bileşime Membran Elektrot Yığını (MEA) adı verilir. Bahsedilen bu MEA ise bipolar plakalar arasında yerleştirilir ve bu plakalarda reaktant gazların, gaz difüzyon tabakası üzerinde homojen olarak dağılmasını sağlayan akış kanalları bulunur. Birden fazla hücreden oluşan yığın düzeni kullanıldığında ise bipolar plakalar fiziksel ve elektriksel olarak bir hücrenin katodunu diğer hücrenin anoduna bağlar. Hücrenin en dış katmanında ise akım toplayıcı plakalar bulunur ve hem üretilen elektrik enerjisinin aktarılmasında hem de hücrenin yapısal bütünlüğünün korunmasında görev alırlar. PEM yakıt hücresini oluşturan tüm bileşenler yapısal özellikler ve gösterdikleri performans bakımından diğer hücre elemanlarından etkilenen bir ilişki içerisinde. Bu özellik göz önüne alındığında hem bu elemanların karakteristik özelliklerini hem de tasarımlarını optimize etmek hücre performansı açısından önem arz etmektedir. Örneğin, gaz difüzyon tabakası, reaktan gazın difüzyonunu kolaylaştırırken aynı zamanda suyun gözeneklerde birikmesini önleyecek şekilde optimize edilmelidir. Ayrıca, gaz difüzyon tabakası hem elektriksel hem de termal iletkenlik sergilemelidir. Bir yakıt hücresinin hemen hemen her bileşeni için benzer gereklilikler bulunmaktadır. Yakıt hücreleri nispeten basit cihazlar gibi görünse de çok sayıda ve birbirine bağımlı süreç aynı anda gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, bu süreçlerdeki karşılık bağımlılıkların anlaşılması büyük bir önem arz etmektedir. Literatürde bulunan bir tanım olan Schroeder paradoksu, bu etkileşimleri yakıt hücresindeki bir parametrenin değiştirilmesinin kaçınılmaz olarak en az diğer iki parametreyi etkilediğini ve bunlardan en az birinin olumsuz etkilendiğini belirtmektedir [46].

2.3.1.1. Membran

Yakıt hücresinde kullanılacak membranın yüksek proton iletkenliğine sahip olması, yakıt ve reaktant gazların birbirine karışmasını engellemesi ve yakıt hücresinin çalışma koşulları altında kimyasal ve mekanik olarak yüksek kararlılığa sahip olması gerekmektedir. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar tipik olarak

perflorokarbon sülfonik asit (PSA) iyonomerden oluşur. En yaygın olarak kullanılan membran malzemesi, DuPont tarafından üretilen ve PSEPVE kimyasalı kullanan Nafion'dur. Şekil 2.11'de Nafion'un kimyasal formülü verilmektedir.



Şekil 2.11. Nafion'un kimyasal formülü

Bu yapıdaki membranlarda SO_3H grubu iyonik olarak bağlanır, buna bağlı olarak molekül yapısındaki yan zincirin ucu bir H^+ iyonu ile bir SO_3 iyonundan oluşmaktadır. Bu tür yapılar iyonomer olarak adlandırılır. İyonik yapıları nedeniyle, yan zincirlerin uçları membranın geneli içinde kümelenmeye eğilimlidir. Membranın genelini oluşturan Teflon benzeri yapı yüksek oranda hidrofobik olmasına rağmen, yan zincirin ucundaki sülfonik asit grupları yüksek oranda hidrofilitir buna bağlı olarak bu tür malzemeler yüksek oranda su tutma kapasitesine sahiptir. H^+ iyonlarının iyi nemlendirilmiş bölgeler içindeki hareketi ise bu malzemeleri proton iletken hale getirir. Membranların tanımlanması N harfi ve ardından üç veya dört basamaklı bir sayı ile yapılır. İlk iki rakam 100'e bölünmüş eşdeğer ağırlığı gösterirken, son iki rakam mill cinsinden membran kalınlığını temsil eder (1 mill = 0,0254 mm). Örneğin, Nafion N117'nin eşdeğer ağırlığı 1100 ve kalınlığı 7 mill'dir (0,178 mm). Bir polimer membranın eşdeğer ağırlığının (EW) belirlemede Eşitlik (2.7) kullanılır [46].

$$EW = 100n + 446 \quad (2.7)$$

Burada n ; PSEPVE monomeri başına ortalama tetrafloroetilen (TFE) grubu sayısıdır. EW ise iyonomer içindeki iyonik derişimin bir ölçüsüdür. Nafion membranlar için tipik EW değeri 1100'dür. Düşük EW'ye sahip membranlar zayıf mekanik mukavemete sahip iken, EW değeri 1500'den büyük olan membranlar yakıt hücresi uygulamaları için gereken iyonik iletkenliğe sahip değildir [46].

Bir membranın sahip olduğu proton iletkenliği hem membranın yapısına hem de membranın sahip olduğu su içeriğine büyük ölçüde bağlıdır. Su içeriği genellikle sülfonik asit grubu başına düşen su molekülü sayısı olarak ölçülür ve Eşitlik (2.8)'de verildiği gibi λ (lambda) olarak gösterilir.

$$\lambda = N(H_2O)/N(SO_3H) \quad (2.8)$$

Burada $N(H_2O)$ tutulan su molekülü sayısını, $N(SO_3H)$ ise sülfonik asit grubu sayısını ifade etmektedir. Bir membranın su tutma kapasitesi membranı nemlendirmek için kullanılan suyun yapısına bağlıdır. Nemlendirme işlemi için sıvı fazında su kullanıldığında her bir sülfonat grubu başına 22 su molekülünün tutulması mümkünken gaz fazında su kullanıldığında ise her bir sülfonat molekülü başına 14 su molekülü tutulur. Su tutma kapasitesi aynı zamanda membran şartlandırmada kullanılan yöntemle de bağlıdır. Oda sıcaklığında kurutulan membranlar yüksek sıcaklıklarda kurutulan membranlara göre daha yüksek su tutma kapasitesine sahiptir. Bu fark, yüksek sıcaklıklarda polimer içerisinde gerçekleşen yapısal değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Membranların buhar fazı koşullarında su tutma davranışı, reaktan gazların nemlendirilerek sisteme gönderildiği yakıt hücresi işlemleri için önemlidir. Su tutma davranışı membranın şişmesine neden olmakta ve gerçekleşen boyut değişikliklerinin yakıt hücresi tasarımında dikkate alınması gereklidir. Nafion membranlarda tutulan su miktarına bağlı olarak %10'a varan şişme gözlemlenebilir. Bu şişme, yakıt hücresi içindeki membranın hem mekanik hem de kimyasal stabilitesini etkiler [46, 47].

Membranların fiziksel özellikleri, şişme gibi boyutsal değişikliklere neden olan su tutma miktarından önemli ölçüde etkilenir. Bu değişiklikler yakıt hücresi tasarımı ve işletimi için önemli unsurlardır. Nafion membranların fiziksel özellikleri membranlardaki su içeriğine göre değişir. Değişim gösteren bu fiziksel özellikler arasında yoğunluk, çekme modülü ve gerilme mukavemeti yer alır. Membranların doğrusal genleşme yüzdeleri de su tutma miktarları ile değişkenlik göstermekte olup, kuru durumdaki membran oda sıcaklığında suya batırıldığında %10'luk, 100 °C'de suya batırıldığında ise %14'lük bir genleşme göstermektedir. Fiziksel özelliklerde gözlemlenen bu değişimler, yakıt hücrelerinde kullanılacak membranlarda su tutma etkilerinin de hesaba katılması gerektiğini göstermektedir [38, 46].

Proton iletkenliği, yakıt hücrelerinde kullanılan polimer elektrolit membranların sahip olduğu en kritik özelliklerden biridir. Proton iletkenliği yönünden

karşılaştırıldığında EW 1100 Nafion membranlar, 1 M sülfürik asit çözeltisiyle karşılaştırılabilir bir iletkenlik göstermektedir. Bu membranların oda sıcaklığındaki proton iletkenliği yaklaşık olarak 0,1 S/cm'dir. Perflorosülfonik asit (PFSA) membranlarının proton iletkenliklerini etkileyen en temel iki faktör membranda tutulan su miktarı ve sıcaklıktır. $\lambda = 5$ ve üzeri değerler için proton iletkenliği doğrusal olarak artarken, $\lambda = 5$ 'in altında ise proton iletkenliği tutulan su miktarının yetersizliği sebebiyle oldukça düşük seviyededir. Su buharı nemlendirilen membran için ($\lambda = 14$) iletkenlik 0,06 S/cm civarındadır. Membranın sıcaklığı arttıkça proton iletkenliği de artar ve 80 °C'de 0,18 S/cm'ye iletkenlik değeri elde edilir [46].

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda proton taşınımı yanında su taşınımı da gerçekleşmektedir. Su, elektrokimyasal reaksiyon sonucunda katot tarafında üretilir ve suyun oluşma hızı akım yoğunluğuna bağlıdır. Elektrolit içinde taşınan protonlar, elektroosmotik sürüklenme olarak bilinen bir etki sebebiyle, suyu anot tarafından katot tarafına sürükler. Membranın tuttuğu su miktarına göre değişiklik gösteren elektroosmotik sürüklenme katsayısı, proton başına düşen su molekülü sayısını ifade etmektedir. Yüksek oranda nemlendirilmiş membranlar için proton başına 2 - 3 su molekülü taşınmaktadır ve nemlendirme oranı daha düşük olan membranlar için bu sayı daha düşüktür. Tamamen nemlendirilmiş Nafion 1100 membranları için 2,5'lik bir kat sayı mevcuttur. Membran içerisindeki su taşınımı aynı zamanda katot tarafında gerçekleşen su üretimi ve elektroosmotik sürüklenme tarafından oluşturulan su derişimi farkına bağlı olarak, katot tarafından anot tarafına su taşınımını da içermektedir. Difüzyona ek olarak, katot ve anot arasında bir basınç söz konusu ise, su hidrolik olarak membran içerisinde taşınabilir. İnce membranlarda geri difüzyon durumu, elektroosmotik sürüklenme nedeniyle oluşabilecek anot tarafının kurumasını engellemek için yeterli olabilir. Daha kalın membranlarda ise beslenen gaz yeterince nemlendirilmediğinde anot tarafında kuruma meydana gelebilir [38, 46].

PEM yakıt kullanılacak membran, reaktant gazların karışmasını engellemek için bu gazlara karşı geçirgen olmamalıdır. Fakat membranların gözenekli yapısı, su tutma özelliği ve hidrojen ve oksijen gibi gazların su çözünebilmesi nedeniyle membrandan bir miktar gaz taşınımı kaçınılmazdır. Geçirgenlik, difüzivite ve çözünürlüğün çarpımı tarafından belirlenen önemli bir özelliktir. Difüzivite gaz moleküllerinin membran boyunca ne kadar hızlı yayıldığını belirlerken, çözünürlük ise membran içerisinde ne

kadar gaz çözülebileceğini gösterir. Bu faktörler sıcaklık ve basınçtan etkilenmektedir. Hidrojen, küçük boyutu ve yüksek difüzyon hızı sebebiyle, oksijen ile kıyaslandığında membran içerisinde nispeten daha kolay şekilde geçebilmektedir. Hidrojenin farklı sıcaklıklarda Nafion içerisinde çözünürlüğü yaklaşık olarak aynı olsa da difüzyon hızı de sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklıkla birlikte çözünürlüğü ve difüzyon hızı artar. Nemlendirilmiş Nafion'un gaz geçirgenliği kuru Nafion'dan daha yüksektir. Yine de, tamamen nemlendirilmiş Nafion'un sahip olduğu geçirgenlik, Nafion'un kısmen hidrofobik özellik göstermesi sebebiyle saf suyun geçirgenliğinden daha düşüktür. Anot ve katot arasında membran üzerinden doğrudan gaz geçişi olması yakıt hücresinin veriminin düşmesine ve olası güvenlik sorunlarına yol açabileceğinden, membranların geçirgenlik özelliklerinin detaylıca anlaşılması yakıt hücresi tasarımı için çok önemlidir. Bu sebeple, membranın çalışma koşullarının etkin olarak kontrol edilmesi istenmeyen gaz geçişini en aza indirmek için büyük önem taşımaktadır [38, 46].

2.3.1.2. Gaz difüzyon tabakası

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan ticari gaz difüzyon tabakaları genellikle 100-400 µm kalınlığında kâğıt, kumaş veya bez yapısında gözenekli ve iletken özellik sergileyen malzemelerden oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan malzeme ise karbon fiberdir. "Gaz difüzyon tabakası" tanımı, yakıt hücresini oluşturan bu bileşenin işlevini tam olarak açıklayamamaktadır. Gaz difüzyon tabakasının işlevi sadece reaktan ve ürün gazlarını anot ve katot tarafında katalizöre taşımakla sınırlı olmamakla birlikte bipolar plaka ve katalizör arasında elektriksel bağlantı kurulmasını da sağlamaktır. Bu bileşen aynı zamanda katalizörde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısıyı uzaklaştırılmasına da yardımcı olur. Gaz difüzyon tabakasının sahip olması gereken en temel özelliklerden birisi hem reaksiyona giren gazların akışına hem de ürün olarak oluşan suyun akışına izin verebilmesi için gözenekli yapıda olmasıdır. Ayrıca, hem elektriksel olarak hem de ısı olarak iletken olmalıdır. Katalizör tabakasını oluşturan katalizör parçacıkları çok küçük boyutlarda olduğu için bu tabakanın membran tarafında kalan kısmı çok büyük gözeneklere sahip olmamalıdır. Gaz difüzyon tabakasının gözenekliliği ise genellikle %70 - %80 aralığındadır [38, 46].

Şekil 2.12’de Sigracet karbon kâğıt gaz difüzyon tabakasının hücre içerisinde akış kanalı tarafına bakan yüzeyi (fiber yüzey) ve katalizör katmanı tarafına bakan yüzeyinin (mezopor yüzey) çizimi verilmektedir.



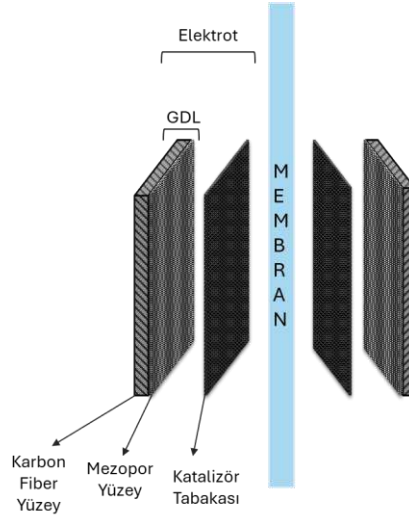
Şekil 2.12. Sigracet karbon kâğıt gaz difüzyon tabakasını oluşturan iki yapının gösterimi

Yukarıda bahsedilen özelliklere ek olarak dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise gaz difüzyon tabakalarına Nafion eklemesi gerekliliğidir. PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar sadece Nafion-katalizör-reaktant üç fazlı sınırdaki gerçekleştiği için Nafion ekleme sayesinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan protonların taşınımını sağlamış olur [38].

2.3.1.3. Katalizör tabakası

Katalizör tabakası membran ve gaz difüzyon tabakasının birleşiminde yer almaktadır. Burada kullanılan katalizörler genellikle hem anot hem de katot için platin bazlı bir katalizörlerdir. Aynı zamanda önceki bölümde bahsedildiği gibi proton iletkenliğini sağlamak amacıyla kullanılan Nafion da bu tabaka içerisinde yer almaktadır. Bu yapıyı etkileyen faktörler aynı zamanda katalizör tabakasının fiziksel ve kütle taşınım özelliklerini de etkilemektedir.

Katalizör tabakası doğrudan membran üzerine yüklenebileceği gibi, gaz difüzyon tabakası üzerine de yüklenmesi mümkündür. Bu yükleme yöntemlerinden en yaygını ise spreyle kaplama yöntemidir [48]. Şekil 2.13’de MEA’yı oluşturan bileşenler ve bu bileşenlerin isimlendirmeleri gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Membran elektrot yığınının oluşturan bileşenler ve isimlendirmeleri

Anot ve katot tarafındaki katalizör tabakasında sırasıyla hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ve oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) gerçekleşir. Anot reaksiyonu tipik olarak hidrojenin elektron ve protonlara ayrışmasını, katot reaksiyonu ise oksijenin protonlar ve elektronlarla reaksiyona girerek su üretmek üzere indirgenmesini içermektedir. Parçacık boyutu, yüzey yapısı, elektrokimyasal aktivite ve katalizör destek malzemesinin yapısı gibi bir dizi faktör katalizör tabakasındaki reaksiyonların hızını belirlemektedir. Katalizör tabakasının fiziksel ve kimyasal yapısı aynı zamanda reaktant gazların taşınımını ve üretilen suyun ortamdan uzaklaştırılmasını da etkilemektedir. Yüksek akım yoğunlukları altında, katotta üretilen su, bu tabakanın gözenekli yapısını doldurarak taşmaya sebep olabilmektedir.

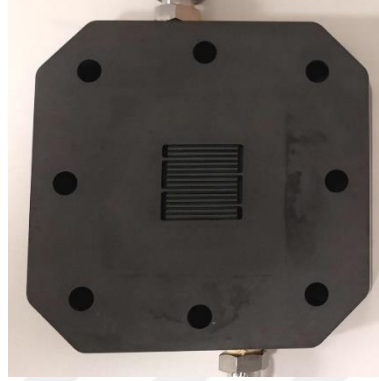
Son yıllarda, katalizör tabakasında kullanılan platin metalinin yükleme oranı ideal olarak $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Katalizör tabakası, hazırlama sürecine bağlı olarak değişen fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri sebebiyle hücre performansını büyük ölçüde etkileyen bir bileşendir [48, 49].

Katalizör tabakasında gerçekleşen reaksiyonlar ve bu reaksiyon elektrokimyası ise diğer bölümlerde detaylıca verilmektedir.

2.3.1.4. Bipolar plaka

Bipolar plakalar yakıt hücrelerinde aynı anda birden fazla görevi olan bir bileşendir. Hem fiziksel olarak MEA'yi desteklerken hem de üzerlerinde bulunan akış kanalları

sayesinde reaktant gazların gaz difüzyon tabakası üzerine taşınımında rol alırlar. Şekil 2.14’de yakıt hücresi bileşenlerinden bipolar plakaların ve bu plakalar üzerinde bulunan akış kanalları verilmektedir.



Şekil 2.14. *Bipolar plakalar ve bu plakalar üzerindeki akış kanallarının görüntüsü*

Bipolar plakalar elektriksel ve ısı iletkenliğe, gaz geçirmeme özelliğine, yapısal olarak yüksek mukavemete sahip olmalı, akış alanı kanallarını da üzerinde barındırmalıdır. Bu özellik ve gereksinimlere bağlı olarak, yakıt hücrelerindeki bipolar plakalar temel olarak iki farklı malzemeden üretilmektedir; grafit bazlı malzemeler (grafit/kompozit malzemeler) ve metalik malzemeler. Grafit, yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, korozyon direnci ve gaz geçirmeme özelliği sayesinde bipolar plakaların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Metalik plakalar ise seri üretime uygun olduğu için kompakt ve hafif olarak üretilbilse de alüminyum, çelik, titanyum ve nikel gibi metaller yakıt hücresi koşulları altında korozyona uğrayarak metal iyonlarının membrana taşınması nedeniyle yakıt hücresinin ömrünü kısaltabilir. Bu durumu engellemek için metalik plakaların grafit, elmas benzeri karbon, polimer veya soy metaller gibi aşındırıcı olmayan ancak elektriksel olarak iletken bir katmanla kaplanması gerekir. Genel olarak, bipolar plakalar malzeme seçimi, yakıt hücresinin çalışması için gerekli parametreler göz önüne alınarak en düşük maliyetle en iyi performansı elde etmek için birden fazla faktörün dengelenmesini içerir [46, 47].

2.3.1.5. Akım toplayıcı plaka ve contalar

Yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar sonrasında üretilen elektrik enerjisi, akım toplayıcı plakalar yardımıyla harici bir devre üzerinden katoda iletilerek hücre güç

üretmektedir. PEM yakıt hücrelerinde bipolar plaka ve akım toplayıcı plaka birbirine doğrudan temas halindedir. Bu plakaların hafif, elektrik iletkenliği yüksek, elektrokimyasal ve mekanik dayanıklılık gösteren malzemelerden yapılması gereklidir. Akım toplayıcı plakalar için en yaygın kullanılan malzemeler genellikle titanyum, alüminyum, bakır ve paslanmaz çelik gibi metaller ve alaşımlardır. Bu malzemeler arasında bakır ve paslanmaz çelik ucuzluğu, ve üretim kolaylığı sebebiyle en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bakır ve paslanmaz çeliğin akım toplayıcı olarak kullanılmasıyla ilgili bir dezavantaj ise, ağırlıkları sebebiyle yakıt hücresinin spesifik güç yoğunluğunu düşürmeleridir [46].

Sızdırmazlık için kullanılan contalar da yakıt hücresini oluşturan diğer bir bileşendir. Bu contalar, gazların ve suyun sızmasını önlemek için membran ile bipolar plakalar arasına yerleştirilir. Yapıldıkları malzeme gazlar için geçirgen olmayan, ucuz ve termal, yüksek elektrokimyasal ve kimyasal kararlılık gösteren bir malzeme olmalıdır. Contaların üretiminde genellikle politetrafloroetilen (PTFE), PTFE bazlı malzemeler ve silikon elastomerler kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde silikon contaların kullanımına ilişkin önemli bir olumsuzluk ise uzun çalışma süreleri sonrasında bozunabilmeleri ve ortaya çıkan ürünlerin katalizör tabakasının yapısını bozarak hücrenin performansını olumsuz yönde etkileyebilmesidir [47].

2.3.2. PEM yakıt hücresi çalışma koşulları ve performansı etkileyen faktörler

PEM yakıt hücrelerinin performansı hücre sıcaklığı, basıncı, reaktant gazların nemlendirilmesi ve akış hızları gibi birçok değişkene bağlıdır. Yakıt hücresinden yüksek performans elde edilmesi ve güvenli ve sürdürülebilir çalışmasının sağlanması için bu değişkenlerin iyi anlaşılması gerekir. Bu bölümde, PEM yakıt hücresinin performansına etki eden temel faktörler olan sıcaklık, reaktant basıncı, reaktant akış hızı ve membran nemlendirilmesi incelenmektedir.

2.3.2.1. Hücre sıcaklığı

Sıcaklık, PEM yakıt hücrelerinde performansı etkileyen en kritik parametrelerden biridir. PEM yakıt hücreleri genellikle 60 – 80 °C sıcaklık aralığında çalışmaktadır. Bu sıcaklık aralığında membran yüksek proton iletkenliğine sahiptir ve buna bağlı olarak anot ve katot reaksiyonları hızlı şekilde gerçekleşebilir. Sıcaklık, aynı zamanda reaksiyon kinetiğini de olumlu yönde etkilemekte ve buna bağlı olarak reaksiyonların aktivasyon enerjisinden kaynaklanan kayıplar azalmaktadır. Eğer ideal sıcaklık aralığından daha

yüksek sıcaklıklarda çalışılırsa membran bozulmaya başlayabilir ve buna bağlı olarak yakıt hücresinin ömrü kısalmır. Proton iletkenlik özelliğini korumak için membranın nemli kalması gerekmektedir. Ancak aşırı yüksek sıcaklıklar membran tarafından tutulan suyun buharlaşmasına neden olarak membranın kurummasına ve buna bağlı olarak yakıt hücresi performansının düşmesine yol açmaktadır. Bu durumun aksine, eğer sıcaklık yetersizse, reaksiyon kinetiği yavaşlamakta, hücre içi direnç ve yakıt hücresinin genel verimliliğini azalmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda hücre içerisindeki su yönetimi karmaşıklaşmaktadır. Bu bilgilere bağlı olarak yakıt hücresinin çalışacağı sıcaklık aralığının iyi belirlenmesi ve kontrol edilmesi yakıt hücresinden optimum performansın elde edilmesi için büyük önem taşımaktadır [50].

2.3.2.2. Hücre içindeki reaktant gaz basıncı

Basınç, PEM yakıt hücrelerinde genellikle 1 - 3 bar aralığındadır ve hücre performansını etkileyen diğer bir önemli parametredir. Basınç artışı yakıt hücresi performansını önemli ölçüde artırabilir. Bunun nedeni, yüksek basınç seviyelerinin reaktant gazların kısmi basınçlarını artırması ve dolayısıyla reaksiyon bölgelerindeki konsantrasyonlarının artmasıdır [50]. Basınç artışı genel olarak hücre performansını artırsa da belirli dezavantajları da beraberinde getirmektedir. En temel örnek olarak, hücre performansı, basınçla doğrusal orantılı olarak değil, basınç artışının logaritması ile orantılı olarak değişmektedir. Yüksek basınçlar daha sağlam sistem bileşenlerinin kullanılmasını gerektirmekte, bu da yakıt hücresinin karmaşıklığını ve maliyetini artırmaktadır. Ayrıca, kullanılan hidrojen ve oksijen kaynağına bağlı olarak, bu gazları daha yüksek basınçlara sıkıştırmak için gereken enerji maliyeti, sistemin genel verimliliğini azaltabilir. Örnek olarak, hidrojen/hava reaktantları kullanan yakıt hücreleri için havanın basınçlandırılması, kompresör gibi ek güç gerektiren cihazın kullanımını gerektirmektedir. Eğer hücreye beslenen gazlar zaten basınçlı tanklarda depolanmış ise bu durumda gazların sıkıştırılması için ekstra enerji harcanması söz konusu değildir. Logaritmik ilişki sebebiyle gaz basıncı 10 bar'dan 100 bar'a çıkarıldığında elde edilecek güç kazancının, gaz basıncı 1 bar'dan 10 bar'a çıkarıldığında güç kazancına eşdeğer olacağı ise dikkate alınmalıdır [46].

Yakıt hücresinden daha yüksek performans elde etmek ile yüksek basınçlarda çalışmanın getirdiği maliyet ve enerji gereksinimlerinin de göz önüne alınarak maliyet ve performans arasında denge kurulması gereklidir.

2.3.2.3. Reaktant akış hızı

Reaktantların akış hızlarını da hücre performansını doğrudan etkiler. Genel olarak, reaktant akış hızındaki artış, yakıt hücresi performansını da artırır. Hidrojen ya da oksijenin yüksek saflıkta olmadığı durumlarda bu etki daha da güçlüdür.

Hücre içerisine yapılan gaz besleme hızını tanımlamanın diğer bir yolu ise hücre girişindeki bir reaktantın gerçek akış hızı ile o reaktantın tüketim hızı arasındaki orandır. Bu oran stokiyometrik oran olarak tanımlanır. Bazı PEM yakıt hücrelerinde anot tarafında hidrojen tam olarak tüketildiği hızda, çıkmaz-mod (*dead end mode*) olarak tanımlanan şekilde hücreye beslenebilir. Hidrojenin yüksek basınçlı gaz tankından beslendiği durumda bu modda herhangi bir akış kontrolü uygulaması gerekmez. Bu durumda Stokiyometrik oran bire eşittir.

Saf oksijen beslemesi ile çalışan yakıt hücresi sistemleri için gerekli stokiyometrik oran 1,2 ile 1,5 arasındadır. Ancak, oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığında stokiyometrik oran 2 veya üzerinde olmalıdır. Stokiyometrik oranın 3 üzerinde olduğu durumlarda ise oksijen konsantrasyonunda ve yakıt hücresi performansında çok düşük değişim gözlenir. Reaktant akış hızlarının gerekenden fazla olması durumunda işletme maliyeti doğrudan artmaktadır, buna bağlı olarak da hücrenin genel verimliliği düşmektedir. Aşırı yüksek hızda reaktant beslemesi yapıldığında, hücreye beslenen hidrojenin bir kısmı kullanılmadan hücreden atılacağından hücre verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır [46].

Akış hızları yetersizse, reaktantlar anot ve katot katalizörlerinin tüm aktif alanlarına ulaşamayabilir, bu da reaksiyonların stabil olarak gerçekleşmemesine ve hücreden alınan güç çıkışında azalmaya neden olabilir [50].

2.3.2.4. Membran nemlendirme

Nemlendirme, yakıt hücresinde kullanılan membranın çalışması için gerekli temel gereksinimlerden biridir. Hücre içindeki membranın proton iletim mekanizması su moleküllerinin varlığına bağlı olduğu için membranın yeterince nemlendirilmesi gereklidir. Yeterli nemlendirme olmadığında membranın iletkenliği azalır ve hücre içi direnç artışına bağlı olarak verim düşer. Yakıt hücresindeki membran ideal nemliliği sağlamak için hücre çalışma sıcaklığında yaklaşık %100 bağıl nem koşulunda tutulmaktadır. Fakat, hücre içerisinde aşırı miktarda su bulunması, hem elektrotlarda hem

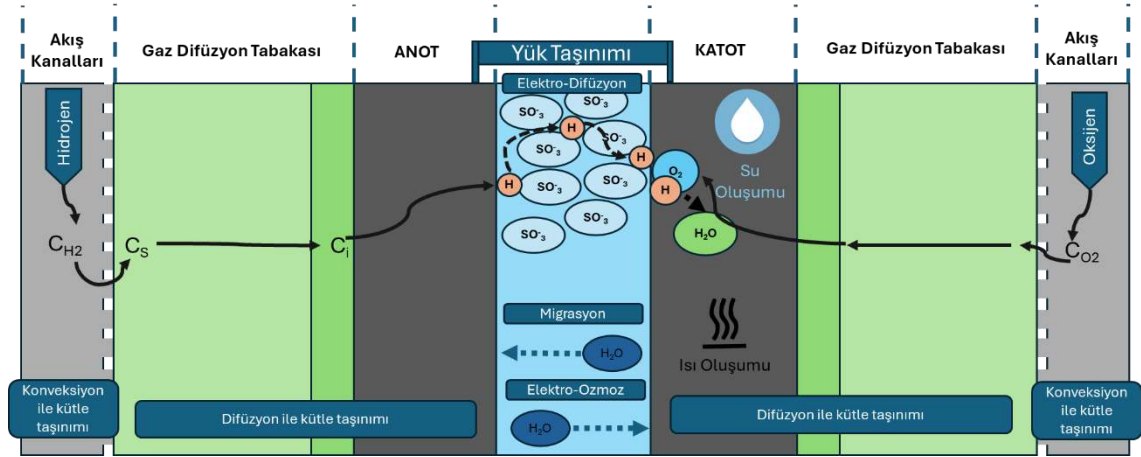
de gaz difüzyon tabakasında taşımaya neden olarak reaktant akışını engelleyebilmekte ve performans kayıplarına yol açabilmektedir. Bu durumun tersi bir durumda ise, yetersiz nemlendirme membranın kurumasına yol açarak hücre performansının düşmesine neden olabilmektedir [50].

2.3.2.5. Diğer faktörler

Bu birincil çalışma koşullarına ek olarak, hidrojen yakıtının saflığı, yakıt hücresi yapısının tasarımı, sistemdeki ısı ve su yönetimi gibi diğer faktörler de önem taşımaktadır. Bu parametrelerin her biri diğer parametrelerle etkileşim halindedir ve PEM yakıt hücresinin performansı bu faktörler arasındaki dengenin korunmasına bağlıdır [50].

2.3.3. PEM yakıt hücresinde kütle taşınımı

PEM Yakıt hücrelerinin verimliliği ve performansı, hücre içindeki kütle taşınım süreçlerinden önemli ölçüde etkilenir. Bu hücrelerde kütle taşınımı, reaktantların (hidrojen ve oksijen) reaksiyon bölgelerine taşınmasını, reaksiyon bölgelerindeki etkileşimleri, membranda proton taşınımını ve reaksiyonlar sonrası açığa çıkan suyun taşınmasını kapsar. Şekil 2.15’de PEM yakıt hücresinde gerçekleşen kütle taşınımı özetlenmektedir [26].



Şekil 2.15. PEM yakıt hücresini oluşturan bileşenlerde gerçekleşen kütle taşınımı [26]

Anot ve katot tarafındaki akış kanallarında başlayan ve membran içerisine kadar devam eden taşınım olaylarının anlaşılması yakıt hücresinden yüksek performans elde edilmesi ve çalışma performansının etkin kontrolü için büyük önem taşımaktadır [51]. Bu

kapsamda yakıt hücresini oluşturan her bir bileşen ve bu bileşenlerde gerçekleşen kütle taşınım olayları bu bölümde detaylandırılmaktadır.

2.3.3.1. Akış kanallarında konveksiyon ile kütle taşınımı

Yakıt hücresine beslenen reaktantların taşınımında birincil taşınım mekanizması akış kanallarında gerçekleşen konveksiyondur. Söz konusu akış kanallarının yapısı genellikle milimetre boyutunda paralel veya serpantin yapılar şeklindedir. Buna bağlı olarak bu yapıların boyutu gaz difüzyon tabakalarının sahip olduğu gözenek yapısından çok daha büyük olduğu için önemli ölçüde konvektif akışa izin verir. Reaktant gazlar akış kanalları boyunca ilerledikçe derişimleri başlangıçtaki yığın derişiminden (C_0) gaz difüzyon tabakası yüzeyindeki derişime (C_s) doğru azalır. Eşitlik (2.9)'da görüldüğü gibi, konsantrasyonlarda meydana gelen bu değişim ise konvektif kütle taşınımı için gereken itici gücü oluşturmaktadır [26].

$$m = A_{elektrot} h_m (C_0 - C_s) \quad (2.9)$$

$A_{elektrot}$, elektrotun yüzey alanını, h_m kütle transfer katsayısını ve ($C_0 - C_s$) gazın yığın konsantrasyonu ile yüzey konsantrasyonu arasındaki farkı ifade etmektedir. Kütle transfer katsayısı, gazların fiziksel özelliklerine ve akış kanallarının geometrisine bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu katsayı, konvektif kütle taşınımını açıklayan ve boyutsuz bir sayı olan Sherwood sayısı (Sh) kullanılarak belirlenebilir.

Diğer bir önemli nokta ise katot tarafında su birikmesidir. Taşmayı önlemek için suyun hücreden uzaklaştırılması gereklidir. Bu uzaklaştırma işlemi katot tarafında konvektif gaz akışı ile gerçekleştirilir. Bu kanalların tasarımı, aşırı basınç düşüşlerine neden olmadan veya reaktant ve ürünlerin taşınımı için yeterli akışı sağlamalıdır.

2.3.3.2. Gaz difüzyon tabakasında difüzyon ile kütle taşınımı

Gaz difüzyon tabakalarının gözenekli yapıları sebebiyle, burada gerçekleşen kütle taşınımı, akış kanallarında gerçekleşen kütle taşınımına kıyasla çok daha karmaşık mekanizmaya sahiptir [26, 46].

Kütlenin korunumu bu mekanizmalar arasındaki en temel prensiptir. Gözenekli yapı boyunca hareket eden gaz kütlesi ve bu gazlarda bulunan su buharının kütlesi, çıkışta bulunan kullanılmayan gazların kütlesi ve su buharının kütesine eşit olmalıdır. Gözenekli yapıdaki gazın akış davranışı, bu ortamdaki gaz basıncı gradyanı, gaz viskozitesi ve GDL'in gözenek yapısı tarafından belirlenir ve Darcy yasası tarafından tanımlanır. Bu

yasa kullanılarak, gazların farklı basınçlar altında nasıl hareket edeceği tahmin edilebilir ve bu sayede yakıt hücresinde gaz beslemesi ve su uzaklaştırılması etkin olarak kontrol edilebilir. Yakıt hücrelerindeki gaz difüzyon tabakası içerisinde aynı anda bulunan hidrojen/oksijen ve su buharı gibi karışım göz önüne alındığında ise Stefan-Maxwell modeli gibi daha karmaşık modellerin kullanımı gerekmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren, GDL içerisindeki suyun doyma basıncı, su içeren gaz karışımlarının ikili difüzyon katsayıları ve su buharı-membran etkileşimi gibi parametrelerin daha iyi tanımlanması için kullanılan diğer yöntemler de bulunmaktadır [26].

2.3.3.3. Katalizör tabakasında kütle taşınımı

Katalizör tabakalarında hem kütle taşınımı hem de reaksiyonlar aynı anda gerçekleşmektedir. Burada gerçekleşen kütle transferi ve reaksiyonların verimliliği, elektrokimyasal reaksiyonların hızını doğrudan etkilediğinden yakıt hücresinin performansı için çok önemlidir. Katalizör tabakaları yakıt hücresinin diğer bileşenlerine kıyasla çok ince yapıda olduklarından, matematiksel modellerde arayüz veya sınır koşulu olarak kabul edilirler. Düşük akım koşulları altında çalışan yakıt hücrelerinde Butler-Volmer modelini kullanılarak katalizör tabakalarının davranışı matematiksel olarak modellenabilmektedir. Yüksek akım koşulları göz önüne alındığında ise daha yüksek miktarlarda reaktant taşınması gerektiğinden ve bu reaktantların katalizör tabakasındaki aktif bölgelere taşınımı daha zor olacağından aglomerat modeli de kullanılabilecek modeller arasındadır. Bu modeldeki ilk süreçte, gazların aglomeratlar arasındaki gözeneklerden difüzyonu, ikinci modelde ise reaktantların katalizördeki aktif alanlara ulaşmadan önce elektrolit içinde çözünmesi tanımlanmaktadır [26].

2.3.3.4. Membranda kütle taşınımı

PEM yakıt hücrelerinin performansı, protonların membran boyunca verimli bir şekilde aktarılmasıyla doğrudan ilişkilidir. Bu süreçte membranın nemlendirme seviyesi çok önemlidir. GDL ve membranda gerçekleşen kütle transferi için difüzyon hızları karşılaştırıldığında GDL’de difüzyon hızı $\sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ mertebesinde iken, membranda difüzyon hızı $\sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ mertebesinde dir. Buna bağlı olarak, hücre performansı kütle transferi kapsamında incelendiğinde membran içerisine kütle taşınımının sınırlayıcı faktör olduğu belirtilmiştir [26].

Membran içindeki suyun taşınımı, mikroskobik ölçekten makroskobik ölçeğe kadar farklı ölçeklerde meydana gelen karmaşık bir olgudur.

Mikroskobik ölçekte su taşınımı, su molekülleri ve membran arasındaki etkileşimlerin yanı sıra protonların membran içinde hareket ederken sergiledikleri davranışları da açıklamaktadır. Bu etkileşimleri modellemek için ise istatistiksel mekanik ve moleküler dinamikler olarak iki farklı model kullanılmaktadır. İstatistiksel mekanik yaklaşımı, su moleküllerinin dağılımı ve membran ile etkileşimleri sonucunda sahip oldukları davranış incelenir. Bu yaklaşım sayesinde membranın sahip olduğu su içeriği ve difüzyon katsayıları gibi makroskobik özellikler belirlenebilir. Moleküler dinamik yaklaşımında ise su moleküllerinin ve protonların zamana bağlı olarak hareketleri moleküler seviyede incelenmektedir. Bu simülasyonlar sayesinde ise su moleküllerinin ve protonların membranın polimer yapısıyla girdikleri etkileşim belirlenmektedir [26].

Mezoskopik ölçekte, su molekülleri ve iyonların membran gözenekleri içinde oluşan elektrostatik alanlar ve iyon derişimi gradyanları ile etkileşimi incelenmektedir. Poisson-Boltzmann teorisi ile protonların membran boyunca elektrostatik potansiyelden nasıl etkilendiği ve dağılımları incelenmektedir [26].

Makroskobik ölçekte ise, elektro-osmoz ve konveksiyon etkileri membranda gerçekleşen kütle transferini açıklamak için kullanılmaktadır. Buradaki en temel süreçlerden biri, membran boyunca derişim gradyanları sebebiyle gerçekleşen difüzyondur. Elektro-osmoz da protonlar elektrik alanı etkisi altında membran boyunca hareket eder ve su moleküllerini de beraberinde sürükler. Proton başına taşınan su molekülü sayısını tanımlayan elektro-osmotik sürüklenme katsayısı bu bağlamda kritik bir parametredir. Elektro-osmotik sürüklenme ile geri-difüzyon (derişim gradyanları nedeniyle ters yönde hareket eden su) arasındaki denge, suyun membran içindeki hareketini belirlemektedir [26].

Membran içerisinde gerçekleşen bu kütle taşınımı dikkate alındığında hücre içerisinde su üretimi, taşınımı ve uzaklaştırılması arasında korunması gereken hassas bir denge olduğu görülmektedir.

2.3.4. PEM yakıt hücresinde ısı taşınımı

PEM yakıt hücresinde ısı temel olarak üç mekanizma sonucunda üretilmektedir. Birincisi, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısı, ikincisi, bu reaksiyonlarla doğrudan ilişkili olan entropik ısı ve son olarak iyon iletimine bağlı olarak membranın direnci sonucunda açığa çıkan Joule ısınmasıdır. Hücre içerisinde oluşan ısının büyük bir

kısmı, ekzotermik elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Entropik ısı da hücre içerisinde üretilen toplam ısıya önemli ölçüde katkıda bulunur fakat Joule ısınması oluşan toplam ısının sadece küçük bir bölümünden sorumludur [26].

Farklı mekanizmalar sonucunda oluşan bu ısının yönetiminde membranın ısı iletkenliği önem kazanmaktadır. Daha yüksek bir ısı iletkenlik daha etkin bir ısı transferi gerçekleşmesini sağlar ve membrana zarar verebilecek sıcak noktaların önlenmesine yardımcı olmaktadır.

Buharlaştırma ve yoğunlaşma süreçlerine bağlı olarak ısı açığa çıkabilmekte veya tüketilebilmektedir. Toplam enerji denkliği ele alındığında sisteme giren enerji, yakıt hücresine giren reaktif gazların entalpisinden gelmektedir. Çıkan enerji ise birden fazla faktöre bağlıdır; hücreye giren ancak reaksiyona katılmadan dışarı atılan gazların entalpisini, elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından üretilen ısı, bu reaksiyonlar sonucunda üretilen elektrik enerjisi ve soğutma ile uzaklaştırılan ısı veya dışarıya aktarılan ısı bu duruma örnektir. Bu enerji denklemlerinin belirlenmesinde önemli olan bir diğer faktör ise kullanılan yakıt hücresinin ölçeğidir. Endüstriyel boyuttaki hücreler için soğutma sistemleri gerekiyken, laboratuvar ölçekli tek hücre sistemlerinde ise ısıtma yapılması gereklidir. Örneğin, küçük yığınlar için (<100 Watt), hava kullanarak pasif soğutma yapılması genellikle yeterlidir. Orta büyüklükteki yığınlar için (100 - 2000 Watt) hücreyi hava kullanarak soğutan özel olarak tasarlanmış sistemler gereklidir. Büyük yığınlarda ise (>2000 Watt) genellikle sıvı soğutma sistemleri kullanılmaktadır [26, 52].

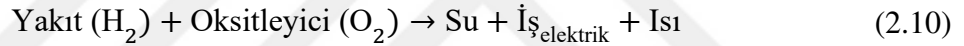
2.3.5. PEM yakıt hücresinde yük taşınımı

PEM yakıt hücrelerinde yük taşınım süreci, hidrojen moleküllerinin katalizör yardımı ile protonlar ve elektronlar oluşturmaları, bu protonların membrandan geçerek katoda ulaşmasıyla su oluşması, elektronların ise harici bir devre üzerinden taşınarak elektrik üretmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Bahsedilen bu yük taşınım sürecini tanımlamak için analitik modeller ve ampirik modeller olarak iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Basit analitik modeller yakıt hücresinin teorik voltajını, aktivasyon kayıplarını, ohmik kayıplarını ve konsantrasyon kayıplarını hesaplamada kullanılmaktadır. Karmaşık analitik modeller ise elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini, kütle taşınımını ve hücreyi oluşturan elemanların özelliklerini de dikkate alan modellerdir [26].

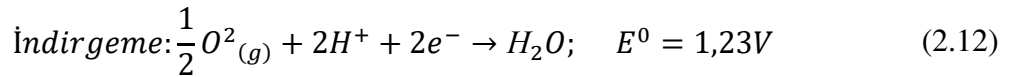
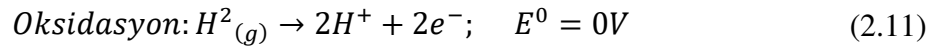
Membranda yük korunumu incelendiğinde protonların membran boyunca akışı iki temel faktörden etkilenmektedir. Birincisi membran boyunca elektrik potansiyelindeki fark, ikincisi ise membranın proton iletkenliğidir. Potansiyel gradyanı protonları membran boyunca iten itici güç olarak işlev görürken, membran iletkenliği protonların bu kuvvet etkisinde hareketini belirlemektedir. Elektrot yüzeylerinde ise elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle hem elektronik hem de iyonik akımlar oluşmaktadır [26].

2.3.6. PEM yakıt hücresi termodinamiği

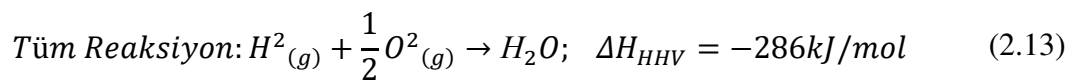
PEM yakıt hücrelerinin termodinamik açısından incelenmesi, bu hücrelerin çalışmasını belirleyen sınırların anlaşılması açısından önemlidir. Yakıt hücrelerinde iki temel yasa büyük öneme sahiptir. Bunlar termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarıdır. Sadece kimyasal reaksiyonların meydana geldiği yanmalı motorların aksine, yakıt hücresindeki reaktantlar elektrik akımı üreten elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılırlar. PEM yakıt hücresindeki genel elektrokimyasal reaksiyon Eşitlik (2.10)'daki gibi yazılabilir.



Elektrik yükünün ölçümü Coulomb (C) olarak ifade edilir. Bir mol elektron, 96.487 C elektrik yükü taşıyor olarak tanımlanır. Bu değer ise Faraday sabiti (F) olarak bilinir ve madde miktarını yük miktarıyla ilişkilendirdiği için elektrokimyada kullanılan temel birimlerinden biridir. Aşağıdaki eşitliklerde redoks reaksiyonları ve bu reaksiyonların standart durum potansiyelleri verilmektedir. Bu eşitliklerde, hidrojen oksidasyonu (Eşitlik (2.11)) ve oksijen indirgenmesi (Eşitlik (2.12)) görülebilir [53].



Yukarıda verilen reaksiyonlara bağlı olarak, PEM yakıt hücresinin sahip olduğu toplam elektrik potansiyeli, bu yarı reaksiyonların potansiyellerinin Eşitlik (2.13)'de verilen toplamı ile belirlenir ve standart koşullar altında yaklaşık 1,23 V'dur.



Eşitlik (2.13)'deki reaksiyon ekzotermiktir. Bu ısı, ürünler ve reaktanlar arasındaki entalpi farkına karşılık gelmektedir. Hidrojen yakıt hücresi sistemlerinde enerji girdisini

tahmin etmek için hidrojenin üst ısı değeri (HHV, 286 kJ/mol) ve alt ısı değeri (LHV, 241 kJ/mol) kullanılır. Bu değerler arasındaki fark önemlidir, çünkü hücre verimliliğinin hesaplanması üzerinde etkisi vardır. Yakıt hücresinde, termodinamiğin birinci yasası kullanılarak reaktanlar tarafından sağlanan enerji, ısı ve elektriksel iş formundaki enerji çıkışına eşittir. Fakat, entropi nedeniyle, tüm enerji faydalı işe dönüştürülemez, bu nedenle de hücreden elde edilebilecek maksimum işi belirlemek için Gibbs serbest enerjisi kullanılır. Yakıt hücresinin gerçek voltajı ve verimliliği, verimsizlikler ve kayıplar nedeniyle teorik maksimumdan daha düşüktür. Eşitlik (2.14)'de sıcaklığın, Eşitlik (2.15)'de basıncın ve Eşitlik (2.16)'da reaktant derişiminin hücre potansiyelinde sebep olduğu değışiklikler gösterilmektedir [53].

$$\text{Sıcaklık Etkisi: } E_T(T, P) = E_R(T_R, P) + \frac{\Delta S(T_R, P)}{nF} (T - T_R) \quad (2.14)$$

T_R referans sıcaklık ve $\Delta S(T_R, P)$ reaksiyon entropisidir ve sıcaklıktan bağımsızdır. Yukarıdaki eşitlikten hücre potansiyelinin artan sıcaklıkla azaldığı sonucuna varılabilir.

$$\text{Basıncı Etkisi: } E_r(T, P) = E_r(T, P_{\text{ref}}) - \frac{\Delta n RT}{nF} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \quad (2.15)$$

Burada Δn , ürün ve reaktanların mol sayısı arasındaki farktır. Yukarıdaki eşitlikte görülebileceği gibi, artan basınç ile birlikte hücre potansiyeli de artmaktadır. Fakat, gerçek uygulamalar göz önüne alındığında, yüksek basınç yakıt hücresinde sızdırma sorunları, Faraday kayıpları ve membranda gaz geçişi gibi olumsuzluklara sebep olacağından teorik olarak öngörülen potansiyel artışı gerçekleşmeyebilir.

$$\text{Derişim Etkisi: } E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{p_{H_2} \cdot (0,21 \cdot p_{\text{air}})^{1/2}} \right) \quad (2.16)$$

Bu eşitlik, Nernst eşitliği olarak bilinmektedir ve incelendiğinde, daha yüksek reaktant basıncının hücre potansiyelini artıracığı sonucuna varılabilir. Özet olarak, PEM yakıt hücresinin çalışma koşulları (sıcaklık, basınç ve reaktan konsantrasyonu) hücre potansiyelini ve genel verimliliğini belirlemede kritik rol oynamaktadır.

Bir yakıt hücresinin teorik maksimum verimliliği ise, termodinamiğin birinci yasasına dayanmaktadır. Bu verimlilik, o yakıt hücresi tarafından üretilen faydalı iş ile hidrojenden gelen toplam enerji girdisini karşılaştırılarak hesaplanır. Hücrenin teorik

maksimum verimi, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ile yakıt hücresinde meydana gelen reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH) arasındaki ilişkiden hesaplanabilir (Eşitlik (2.17)).

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237 \text{ kJ/mol}}{286 \text{ kJ/mol}} \approx 0,83 \quad (2.17)$$

Buradan yakıt hücresinin teorik maksimum veriminin yaklaşık %83 olduğu görülmektedir [46]. Gerçekte ise, yakıt hücreleri çeşitli kayıplar nedeniyle teorik maksimum verimlilikle çalışmazlar. Bu kayıplar, reaksiyonları başlatmak için gereken enerji, hücre içindeki elektron akışına karşı oluşan direnç, çalışma sırasındaki enerji kayıpları, yakıt kullanım verimliliği ve hücre sistemini çalıştırmak için gerekli yardımcı ekipman gibi faktörlere bağlıdır [51].

2.3.7. PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar

Yakıt hücresinde, anotta hidrojen gazı oksidasyona uğrarken katotta oksijen gazı indirgenir. Katotta gerçekleşen oksijen indirgenmesi, yavaş kinetik özellikleri nedeniyle daha karmaşık bir süreçtir ve birden fazla adımı içerir. Bu adımlar, oksijen moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu, ardından oksijenin atomik düzeyde ayrışması ve nihayetinde su oluşturmak üzere sıralı indirgenme tepkimelerini kapsar.

Bu iki bölümde, yakıt hücresindeki temel reaksiyonlar ayrıntılı olarak incelenmektedir. İlk bölümde, anotta gerçekleşen hidrojen oksidasyonu detaylandırılmakta ve bu sürecin reaksiyon mekanizması, kullanılan katalizörlerin rolü ve reaksiyon verimliliği üzerindeki etkisi incelenmektedir. İkinci bölümde ise katotta gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu detaylandırılmakta, reaksiyonun karmaşık yapısı, yavaş ilerleyen kinetiği ve yakıt hücresinin genel performansı üzerindeki etkisi belirtilmektedir.

2.3.7.1. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)

Katalizör üzerine yapılan araştırmaların büyük bir bölümü ORR katalizörlerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşsa da, HOR da hücre performansında önemli bir rol oynamaktadır.

Asidik ortamdaki hidrojen oksidasyon reaksiyonu, katalizör yüzeyinde meydana gelen karmaşık bir süreçtir. Bu reaksiyon üç temel adımdan oluşmaktadır. Reaksiyonun ilk aşaması olan adsorpsiyon adımı, hidrojen molekülleri elektrot yüzeyine difüze olur ve burada adsorbe edilirler. Daha sonra, iyonizasyon adımı, adsorbe edilmiş hidrojen

ayrışarak atomik hidrojen oluşturur ve iyonize edilerek proton ve elektronlara dönüşür. Son adım olan desorpsiyon adımında ise, iyonizasyon sırasında üretilen protonlar katalizör yüzeyinden salınarak elektrolite geçiş yapar. Bu reaksiyonun mekanizmasını oluşturan adımlar aşağıda açıklanmıştır [54].

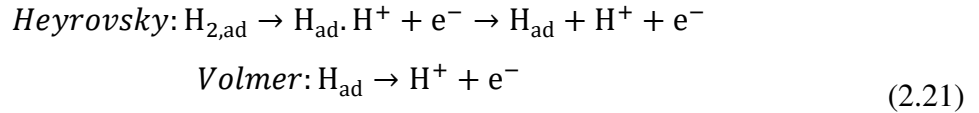
Asidik bir ortamda, genel hidrojen oksidasyon reaksiyonu Eşitlik (2.18)'de verilen şekilde ifade edilebilir.



Reaksiyon aşağıdaki adsorpsiyon adımı ise Eşitlik (2.19)'da verildiği şekilde ilerler.



Adsorbe edilmiş hidrojen molekülü ($H_{2,ad}$), ayrışarak adsorbe edilmiş hidrojen atomlarına (H_{ad}) dönüşür. Bu süreç Eşitlik (2.20) ve (2.21)'de sırasıyla verilen (a)Tafel-Volmer, (b)Heyrovsky-Volmer olmak üzere iki farklı yol ile gerçekleşebilir.



Son adım olan desorpsiyon adımında ise H^+ katalizör yüzeyinden desorbe edilir ve elektrolit içerisine taşınır. Yukarıda verilen reaksiyon mekanizmasında gerçekleşen reaksiyonların biri, diğer reaksiyonlardan çok daha yavaş ilerlediği için, hız sınırlayıcı adım olarak tanımlanmaktadır. Bahsedilen bu adımın yukarıdaki reaksiyondan hangisi olduğu katalizör ve elektrot yapısına göre değişiklik gösterebilmektedir [54].

Volmer ifadesi, HOR için kritik öneme sahip olan yük taşınımı adımının tanımlanmasında kullanılmaktadır. Buradaki reaksiyon hızı proton ve elektron üretimini etkilediğinden yakıt hücresinin genel verimliliğini belirlemektedir. Volmer ifadesi Eşitlik (2.22)'de verilmektedir.

$$i = k_f [H_{ad}] \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) - k_b [H^+] \exp\left(\frac{(1 - \alpha) FE}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Burada i , net akım yoğunluğunu; k_f , ileri reaksiyon hız sabitini; k_b , geri reaksiyon hız sabitini; H_{ad} , adsorbe olmuş hidrojen atomlarının yüzey derişimini; H^+ , proton derişimini; α , yük transfer katsayısını; F , Faraday sabitini; E , elektrot potansiyelini; R , gaz sabitini; T ise sıcaklığı temsil etmektedir.

Tafel ifadesi ise, aşırı potansiyelin anlaşılmasında önem taşımaktadır. Moleküler hidrojenin atomik hidrojene ayrıştığı Tafel adımı, reaksiyon dizisinin en yavaş süreci olduğunda, hız sınırlayıcı adım haline gelmektedir. Ayrıca, Tafel ifadesinden elde edilen Tafel eğimi, farklı katalizörlerin HOR'da aktivitesini belirlemek ve karşılaştırmak için kullanılan önemli bir araçtır. Tafel ifadesi Eşitlik (2.23)'de verilmektedir.

$$\eta_r = \frac{vRT}{mnF} \ln \left(1 - \frac{i_T}{i_r} \right) \quad (2.23)$$

Bu denklemde, η reaksiyon aşırı potansiyelini, v stokiyometrik katsayıyı, R gaz sabitini, T sıcaklığı, m reaksiyon derecesini, n aktarılan elektron sayısını, F Faraday sabitini, i_T Tafel akım yoğunluğunu ve i_r sınırlayıcı reaksiyon akım yoğunluğunu temsil etmektedir.

Heyrovsky adımı, hidrojen atomlarının katalizör yüzeyindeki dağılımının reaksiyon hızını nasıl etkilediğini açıklamaktadır. Heyrovsky adımı, Volmer ve Tafel adımları arasında bir geçiş mekanizması olarak da işlev görebilmektedir. Heyrovsky ifadesi Eşitlik (2.24)'de verilmektedir.

$$i_H = k_f [H_2] (1 - \theta) \exp \left(\frac{\alpha_H FE}{RT} \right) - k_b [H^+] \theta \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_H) FE}{RT} \right) \quad (2.24)$$

Bu denklemde, i_H akım yoğunluğunu, k_f ileri reaksiyon hız sabitini, H_2 moleküler hidrojen derişimini, θ adsorbe olmuş hidrojen atomlarının yüzeyi kaplama oranını, α_H yük transfer katsayısını, F Faraday sabitini, E elektrot potansiyelini, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, k_b geri reaksiyon hız sabitini ve H^+ proton derişimini temsil etmektedir.

Özet olarak, PEM yakıt hücresinde anot tarafında gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonunda, hidrojen molekülleri önce katalizör yüzeyine adsorbe olur, ardından bir kimyasal reaksiyonla, elektron transferi yoluyla proton ve elektronlara dönüşür ve son olarak katalizör yüzeyinden desorbe olarak reaksiyon döngüsünü tamamlar. Bu elektrokatalitik sürecin verimliliği, birkaç temel faktörden etkilenmektedir. Bu kritik faktörlerden biri ise kullanılan katalizörün türüdür. Ayrıca, katalizörün yüzey morfolojisi,

yüzey alanı ve kristal yapısı gibi özellikler de büyük önem taşımaktadır. Bu katalizörler arasında en yaygın olarak kullanılanı platin metali olup, bu katalizörün yüksek aktivitesi, hidrojen moleküllerini etkin bir şekilde adsorplama ve aktive etme yeteneğinden kaynaklanmaktadır.

2.3.7.2. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR)

Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR), iki temel yol ile gerçekleşebilir. Birinci yol, moleküler oksijenin (O_2), dört proton ve dört elektron transferi ile doğrudan suya (H_2O) indirgenmesiyle karakterize edilen *doğrudan dört elektron* yoludur. Bu reaksiyon Eşitlik (2.25)'de verilmektedir [49].



Doğrudan yol oksijenin suya daha verimli bir şekilde dönüştürülmesini sağlayarak enerji verimini artırması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimize etmesi ile ön plana çıkmaktadır. Buna karşılık, ORR, daha az verimli olan iki aşamalı, iki elektronlu bir yolla da gerçekleşebilir. Bu mekanizmada oksijen, başlangıçta hidrojen peroksit indirgenir (Eşitlik (2.26)).



Daha sonra, hidrojen peroksit suya indirgenebilir (Eşitlik (2.27)) veya tekrar oksijene oksitlenebilir (Eşitlik (2.28)).



Bu yolun bir ara ürünü olarak hidrojen peroksitin varlığı, H_2O_2 'nin katalizörün ve diğer yakıt hücresi bileşenlerinin bozulmasına yol açması gibi riskler ortaya çıkarmaktadır.

Sonuç olarak, ORR, yavaş bir reaksiyon olmasına bağlı olarak, hücre performansını sınırlamaktadır. Bu nedenle, HOR'ye benzer şekilde, katot tarafında reaksiyonu hızlandırmak için de platin gibi katalizörlerin kullanılması gerekmektedir [49].

2.3.8. PEM yakıt hücresi elektrokimyası

PEM yakıt hücresinde elektrik üretimi, harici elektrik devresi kapalı olduğu zaman gerçekleşmektedir. İdeal şartlar altında gerçek hücre potansiyeli sıcaklık, basınç ve reaktant derişimi gibi koşullara bağlı olarak teorik hücre potansiyeline yakın bir seviyede

olacaktır. Bu elektrik potansiyeli “açık devre potansiyeli” olarak isimlendirilir. Gerçek koşullarda ise, açık devre potansiyeli teorik değerden büyük ölçüde düşüktür ve genellikle 1,0 V seviyesinden de aşağıdadır. Bu farklılık hücre tarafından akım üretilmediğinde bile yakıt hücresinde gerçekleşen kayıplar olduğunu göstermektedir. Hücreden güç çeken bir yük bağlanarak elektrik devresi kapatıldığında ise hücre potansiyeli daha da düşmektedir. Hücre potansiyelindeki bu düşüş, üretilen akım miktarına bağlıdır ve yakıt hücresi sisteminde bulunan kayıplardan kaynaklanmaktadır [46].

Yakıt hücresinde meydana gelen bu kayıplar dört temel grup altında sınıflandırılabilir. Bunlar, aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar, konsantrasyon kayıpları ve gaz geçişine bağlı akım kayıplarıdır. Aktivasyon kayıpları, katotta gerçekleşen yavaş elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır. Ohmik kayıplar, elektrolit ve hücre bileşenlerindeki dirençten dolayı oluşur. Konsantrasyon kayıpları, reaktantların reaksiyon bölgelerine taşınımının yetersiz kalması sonucu oluşur. Gaz geçişine bağlı kayıplar ve dahili akım kayıpları ise reaktantların istenmeyen şekilde difüze olması ve hücre içerisinde kaçak akımların oluşması sonucunda meydana gelmektedir [46].

2.3.8.1. Aktivasyon polarizasyonu kayıpları

Aktivasyon polarizasyonu, yakıt hücresinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak için gerekli enerji sebebiyle meydana gelen potansiyel kaybıdır. PEM yakıt hücresinde, anottaki hidrojen oksidasyonu düşük seviyede aktivasyon polarizasyonuna neden olurken, katotta gerçekleşen oksijen indirgemesi ise daha büyük aktivasyon kayıplarına yol açmaktadır. Bu aktivasyon kayıpları Eşitlik (2.29)'da gösterildiği gibi matematiksel olarak ifade edilebilir.

$$\Delta V_{aktivasyon} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.29)$$

HOR için Tafel eğimi yaklaşık 30 mV/dec, ORR için ise yaklaşık 60 mV/dec'dir. Bu değerlerin daha yüksek olması, katotta gerçekleşen aktivasyon polarizasyonu kayıplarının anot tarafına kıyasla hücre performansını daha büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir [46, 48].

2.3.8.2. Ohmik kayıplar

PEM yakıt hücresindeki ohmik kayıplar, hücre içi direnç, elektrotlar, akım toplayıcı plakalar ve elektriksel bağlantı elemanları gibi faktörlerden kaynaklanır. Bu direnç

kayıpları da hücrede voltaj düşüşüne neden olur. Membran kaynaklı kayıplar membranın iyonik direnci, kalınlığı, iletkenliği ve nemlendirme seviyesi gibi faktörlere bağlıdır.

Elektronik bileşenler kaynaklı kayıplar ise genellikle membran kaynaklı kayıplara kıyasla daha düşük olsalar da, elektrotlar ve elektriksel ara bağlantılar gibi bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, farklı bileşenler arasındaki arayüzlerde temas direnci, bağlantıların kalitesine ve kullanılan malzemelere bağlı olarak değişebilmektedir. Bu kayıplar akım yoğunluğuyla doğru orantılıdır, yani hücrenin ürettiği akım arttıkça ohmik kayıplardan kaynaklanan voltaj düşüşü de artmaktadır. Eşitlik (2.30)'da ohmik kayıpların matematiksel ifadesi verilmektedir [46, 48].

$$\Delta V_{\text{ohmik}} = iR_i \quad (2.30)$$

Ohmik kayıpların azaltılması için, daha yüksek iletkenliğe sahip malzemelerin seçilmesi, uygun kalınlıkta membran seçilmesi ve hücre bileşenleri arasında iyi temas sağlanmasını gereklidir. Buna ek olarak ise, membranın yeterli miktarda nemlendirilmesi de çok önemlidir.

2.3.8.3. Konsantrasyon polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu olarak tanımlanan kayıplar, anot veya katot tarafındaki reaksiyonlarda reaktant gazların, elektrota taşınım hızından daha hızlı tüketilmesi durumunda oluşmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu, reaktant harcanma hızının arttığı ve bu reaktantların elektrot yüzeylerine taşınımının sınırlayıcı faktör haline geldiği yüksek akım yoğunluklarında gözlenmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça, reaksiyon bölgelerindeki reaktant derişimi sıfıra yakın bir değere düşebilir, bu da hücre potansiyelinde keskin bir düşüşe yol açmaktadır. Bu olgu, yakıt hücresinin daha fazla akım üretemediği “sınırlayıcı akım yoğunluğuna” ulaşma olarak bilinmektedir.

Konsantrasyon polarizasyonu, reaktantların difüzivitesi, gaz difüzyon tabakalarının kalınlığı ve yakıt hücresinin genel tasarımı dahil olmak üzere birçok faktörden etkilenmektedir. Eşitlik (2.31), konsantrasyon kayıplarının matematiksel ifadesini göstermektedir [46, 48].

$$\Delta V_{\text{konsantrasyon}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.31)$$

Reaktant akış hızlarının artırılması veya gaz difüzyon tabakasının gözenekliliğinin iyileştirilmesi gibi etkiler, reaktanların daha düzgün şekilde dağılmasını sağlamaya ve konsantrasyon polarizasyonunu azaltmaya yardımcı olmaktadır.

2.3.8.4. Gaz geçişine ve dahili akıma bağlı kayıplar

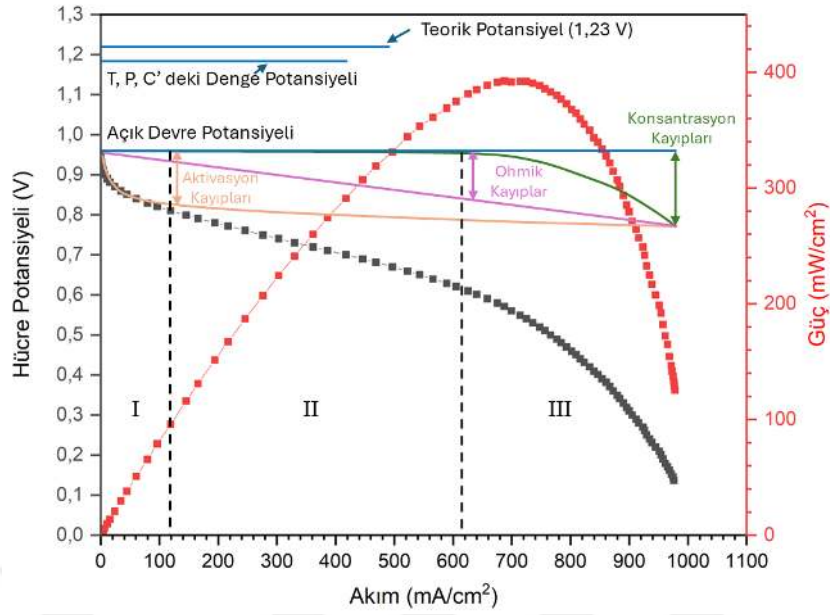
Dahili akım ve gaz geçişine bağlı kayıplar hidrojen molekülleri anottan katoda geçtiğinde veya oksijen molekülleri katottan anoda geçtiğinde meydana gelmektedir. Elektronların hücre içerisinde "kestirme yol" bulmasıyla ortaya çıkan akımlar, hücre voltajını ve verimliliğini düşürmektedir. Oksijenin membrandan taşınımı hidrojene kıyasla çok daha düşük oranda olsa da anot tarafında geçebildiği durumda burada benzer bir depolarizasyona neden olabilmektedir [46, 48].

2.3.8.5. Polarizasyon eğrisi

PEM yakıt hücresindeki polarizasyon eğrisi, hücre potansiyeli ile akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafikdir ve yakıt hücresi performansını analiz etmek ve iyileştirmek için kullanılan bir araçtır. Bu eğri, hücreden çekilen akım arttıkça voltajın nasıl değiştiğini görsel olarak ifade etmektedir. Ayrıca, polarizasyon eğrisi, yakıt hücreleri için güç yoğunluğu gibi diğer performans eğrilerinin oluşturulmasında da rol oynamaktadır.

Güç yoğunluğu eğrisi, hücre potansiyelinin akım yoğunluğu ile çarpılmasıyla elde edilir ve hücrenin güç çıkışının akım yoğunluğuna göre nasıl değiştiğini göstermektedir. Genellikle, güç yoğunluğu akım yoğunluğuyla artmakta, bir zirveye ulaşmakta ve ardından konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle düşüşe geçmektedir. Bu zirve noktası, yakıt hücresinin maksimum güç yoğunluğunu temsil etmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde hücre potansiyeli, aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve konsantrasyon kayıpları nedeniyle artan akım yoğunluğu ile azalmaktadır. Şekil 2.16'da, bu tez kapsamında elde edilen tipik bir polarizasyon eğrisi üzerinde, hücre potansiyelinde meydana gelen aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıpları gösterilmektedir [55].



Şekil 2.16. PEM yakıt hücresinin tipik polarizasyon eğrisi ve hücre potansiyelinde oluşan kayıplar

Yukarıdaki grafikte siyah eğri, hücre potansiyelinin akım yoğunluğuna karşı değişimini gösterirken, kırmızı eğri ise aynı akım yoğunluğunda elde edilen güç yoğunluğunu temsil etmektedir. Üç temel potansiyel kaybı mekanizması olan (I)Aktivasyon kayıpları, (II)Ohmik kayıplar ve (III)Konsantrasyon kayıpları ve bunlara bağlı olarak hücre potansiyelindeki düşüşler şekilde görülmektedir [36, 46, 48, 56].

I. Bölge, düşük akım yoğunluklarında aktivasyon kayıplarının etkili olduğu bölgedir. Bu bölgede hücre potansiyelinde belirgin bir düşüş gözlemlenir ve bu düşüş, elektrokimyasal reaksiyonların başlaması için gereken enerji bariyerini aşmak için harcanan enerji kaynaklıdır. Özellikle oksijen indirgeme reaksiyonu bu kayıplardan etkilenir ve polarizasyon eğrisinde potansiyel düşüşü gözlenir.

II. Bölge, orta şiddette akım yoğunluklarında ohmik kayıpların baskın olduğu bölgedir. Bu kayıplar, hücredeki iyonların ve elektronların taşınması sırasında karşılaşılan elektriksel dirençten kaynaklanmaktadır Potansiyel düşüşü, akım yoğunluğuna doğrusal bir şekilde bağlı olup, hücre iç direncinin bir fonksiyonudur.

III. Bölge ise yüksek akım yoğunluklarında konsantrasyon kayıplarının etkili olduğu bölgedir. Bu bölgede, elektrot yüzeyindeki reaktanlar hızlı bir şekilde tüketildiği

için taşınım hızları yetersiz kalır ve bu durumda, hücre potansiyelinde keskin bir düşüş görülür. Bu bölge, yakıt hücresinin maksimum performans sınırlarını belirlemektedir.

Önceki bölümlerde verilen aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarının matematiksel ifadeleri birleştirilerek, yakıt hücresi polarizasyon eğrisinin Eşitlik (2.32)'de verilen yaklaşım ile ifade edilmesi mümkündür.

$$E_{hücre} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_i \quad (2.32)$$

Burada $E_{hücre}$; Belirli bir akım yoğunluğundaki gerçek hücre potansiyeli, $E_{r,T,P}$; yakıt hücresinin T sıcaklığında ve P basıncında ulaşabileceği maksimum teorik potansiyel, R; 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹ olan gaz sabiti, T; Kelvin biriminde sıcaklık, α ; Yük transfer katsayısı, F; Faraday sabiti, 96.485 C mol⁻¹, i; akım yoğunluğu, i_0 ; değişim akımı yoğunluğu, n; elektrokimyasal reaksiyonda yer alan elektron sayısı, i_L ; kütle taşınım sınırlamaları hücre voltajında düşüşe neden olmadan önce hücrenin maksimum akım yoğunluğu, R_i ; elektrotlardaki elektronik direnç ve çeşitli hücre bileşenleri arasındaki temas direnci dahil olmak üzere hücrenin toplam iç direncini temsil etmektedir.

Yakıt hücresinin sahip olduğu akım yoğunluğu, hücre potansiyeline göre değişiklik gösterse de, 0,6 V hücre potansiyelindeki akım yoğunluğu, karşılaştırma ölçütü olarak kullanılmaktadır. PEM yakıt hücresi, 0,6 V'ta verimlilik ve güç çıkışı arasında bir denge bulunmaktadır. Bu değer aktivasyon ve ohmik kayıplardan kaynaklı potansiyel düşüşlerinden kaçınmak için yeterince düşük, konsantrasyon kayıplarından etkilenmemek için ise yeterince yüksek bir potansiyeldir. Bu özellikleri, 0,6 V değerini katalizörlerin ve diğer yakıt hücresi bileşenlerinin etkinliğini değerlendirmek için kabul görmüş bir referans noktası haline getirmektedir.

2.4. PEM Yakıt Hücresinde Kullanılan Katalizörler

Elektrokatalizörler, kimyasal reaksiyonlar için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek bu reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Reaktantların aksine, elektrokatalizörler reaksiyon sırasında tüketilmez ve tekrar kullanılabilirler. Bu da elektrokatalizörleri, HOR ve ORR gibi temel reaksiyonların gerçekleşmesini sağladıkları için yakıt hücrelerinde temel bileşenlerden bir yapmaktadır. Bu katalizörlerin yokluğunda, reaksiyonlar yavaş ilerler ve yüksek sıcaklıklar ya da basınçlar gerektirir.

PEM yakıt hücrelerindeki katalizör, bu reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda yeterli hızlarda gerçekleşmesini sağlar.

Bir katalizörü PEM yakıt hücreleri için uygun kılan şey, yakıt hücresinin çalışma koşulları altında kararlılığını korurken, elektrokimyasal reaksiyonları verimli bir şekilde katalizlemesidir. Uygun bir katalizör yüksek aktiviteye sahip olmalı, dayanıklı olmalı ve zaman içinde bozulmaya karşı direnç göstermelidir. Ek olarak, seçici olmalı, istenmeyen yan reaksiyonları en aza indirirken istenen reaksiyonu teşvik etmelidir [57].

2.4.1. Katalizör özelliklerinin hücre performansına etkisi

Elektrokatalizörlerin aktivitesini belirleyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler arasında yüzey alanı, boyutu, şekli, yüzey yapısı, kararlılığı ve dayanıklılığı en temel olanlardır. Bu bölümde PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin temel özellikleri incelenmekte ve hücre performansına etkisi tartışılmaktadır.

2.4.1.1. Yüzey alanı ve morfoloji

Katalizörün yüzey alanı ve morfolojisi, katalitik sürecin genel verimliliğini ve etkinliğini belirleyen temel parametrelerdir. Yüzey alanı, reaksiyonların gerçekleşmesi için katalizör yüzeyinde mevcut olan toplam alanı ifade ederken, morfoloji katalizör parçacıklarının şekli, boyutu ve yapısal özelliklerini belirtmektedir. Katalizörün sahip olduğu yüzey alanı ne kadar büyük olursa, reaktantların katalizörle etkileşime girmesi için gereken aktif bölge sayısı da fazla olmaktadır. Aktif bölgeler, katalizörün yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği belirli yerlerdir. Bu bölgelerin sayısının yüksek olması, katalizör yüzeyinde aynı anda daha fazla sayıda molekülün reaksiyona girmesini sağlar ve genel reaksiyon hızını artırır. Morfoloji ise katalizörün reaktantlarla ne kadar etkin şekilde etkileşime girebileceğini belirlemektedir. Katalizör parçacıklarının şekli ve yapısal özelliği, aktif bölgelerin dağılımını ve erişilebilirliğini etkiler. Örneğin, nano boyutlu katalizörlerde artan yüzey eğriliği ve kenar bölgelerinin sayısı, reaksiyonlar için daha uygun koşullar yaratarak aktivasyon enerjisini düşürebilir ve reaksiyon hızlarını artırabilir [57, 58].

Yakıt hücresinde kullanılan katalizörlerin nano yapıda olması belirli dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Örneğin, nanoparçacıklar yüksek yüzey alanına sahip olsalar da bu parçacıkların bir araya toplanarak kümelenme eğilimi gösterebilirler. Bu durumu engellemek için, topaklanmayı önlemek ve parçacıkların eşit dağılımını

sağlamak amacıyla genellikle stabilize edici maddeler veya destek malzemeleri kullanılmaktadır. Bu katalizörler aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonların zorlu koşulları altında sinterleme veya çözünme gibi bozulma süreçlerine karşı daha duyarlıdır. Bahsedilen avantajlardan daha etkili bir şekilde yararlanmak ve dezavantajları minimize etmek için katalizör sentezi sırasında, yüzey alanı ve morfolojinin optimizasyonu genellikle sentez yöntemi, materyal seçimi ve sentez sonrası uygulanan işlemler ile kontrol edilmektedir [57, 58].

2.4.1.2. Parçacık boyutu ve dağılımı

Parçacık boyutu ve dağılımı, katalizörün genel aktivitesini, kararlılığını ve verimliliğini etkilemektedir. Katalizör parçacıklarının boyutu, elektrokimyasal reaksiyonlar için mevcut yüzey alanını doğrudan etkilerken, bu parçacıkların destek üzerindeki dağılımı, katalizörün ne kadar etkin bir şekilde kullanılabileceğini belirler.

Parçacık boyutu, katalizörün yüzey alanı-hacim oranının belirlenmesinde önemli bir rol oynamakla birlikte reaksiyonlar için mevcut aktif bölgelerin sayısını da etkilemektedir. Daha küçük parçacıklar genellikle birim hacim veya kütle başına daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Gram platin başına daha yüksek bir yüzey alanı sundukları için PEM yakıt hücrelerinde nano boyutta platin parçacıkları kullanılmaktadır.

Bununla birlikte, parçacıklar aşırı küçüldükçe, daha yüksek yüzey enerjilerine sahip olma eğiliminde olurlar ve bu da kümelenmeye yol açarak katalizör aktivitesini düşürebilecek etkiler ortaya çıkarabilir. Bu olgu, özellikle nano parçacıkların destek üzerinde homojen dağılımını korumanın önemli olduğu nano boyutlu katalizörlerde sorun teşkil etmektedir. Diğer bir faktör ise, katalizör parçacıklarının destek malzemesi üzerindeki dağılımıdır. Katalizör uygun parçacık boyutuna sahip olsa bile, parçacıklar destek üzerinde eşit olarak dağılmamışsa katalizörün aktivitesi ciddi şekilde sınırlanabilmektedir. Örneğin, PEM yakıt hücresi katalizörlerinin sentez izlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken temel faktör, yüksek yüzey alanına sahip olacak kadar küçük ancak çalışma sırasında kararlılığını koruyacak ve topaklanma gerçekleşmeyecek kadar büyük [8] platin parçacıkları (2-3 nm) oluşturmaktır [57, 58].

2.4.1.3. Elektronik özellikler

Elektronik özellik tanımı, herhangi bir malzemenin reaksiyon sırasında elektronları ne kadar verimli bir şekilde aktarabileceğini ifade etmektedir. Bu özellikler, malzemenin

iletkenliği, elektronik yapısı, iş fonksiyonu ve yüzey durumlarının veya kusurlarının varlığı gibi faktörleri içermektedir. İletkenlik, elektronların bir malzeme içinde ne kadar kolay hareket edebildiğinin bir ölçüsüdür. Bir elektrokatalizör için elektrik iletkenliği reaksiyonda üretilen veya tüketilen elektronların hızlı ve verimli bir şekilde aktarılmasını sağlamaktadır. İş fonksiyonu ise, malzemenin yüzeyinden bir elektron çıkarmak için gereken minimum enerjidir ve elektrokatalizörlerde elektronların katalizör ve reaktanlar arasında transfer edilme kolaylığını etkilemektedir. Katalizörler zamanla faz ayrışması, katkı maddelerinin ayrışması veya yüzey durumlarının bozulması gibi değişikliklere uğrayabilir ve bunların tümü elektronik özelliklerini ve katalitik aktivitelerini olumsuz yönde etkileyebilir [57, 58].

2.4.1.4. Kararlılık ve dayanıklılık

Kararlılık, katalizörün çalışma sırasında yapısını, bileşimini ve aktivitesini korumasıdır. Aynı zamanda katalizör yapısında bozulma meydana gelmeden önce katalizörün ne kadar süre etkin olarak işlev göreceğinin bir ölçüsüdür. Korozyon sebebiyle katalizör asidik veya alkali koşullarda oksidasyona uğrayarak aktif madde kaybına uğrayabilir bu da katalitik performansta düşüşe yol açabilir. Sinterlenme, küçük katalizör parçacıklarının ısı enerjisi etkisiyle zamanla birleşerek daha büyük parçacıklar haline gelmesidir. Bu süreç katalizörün yüzey alanını ve sonuç olarak reaksiyon için mevcut aktif bölgelerin sayısını azaltmaktadır. Katalizör zehirlenmesi, safsızlıklar veya reaksiyon ara ürünleri katalizör yüzeyine adsorbe olduğunda, aktif bölgeleri bloke ettiğinde ve reaktanların bunlara erişmesini engellediğinde meydana gelmektedir. Zehirlenme ise yakıt hücresine beslenen sülfür bileşikleri, CO veya reaksiyon yan ürünlerinden kaynaklanabilir [57].

2.4.1.5. Maliyet ve büyük ölçekte üretime uyarlanabilirlik

Maliyet ve büyük ölçekli uygulamalara uyarlanabilirlik, yakıt hücreleri için elektrokatalizörlerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesinde kritik faktörlerdir. Yüksek performans, kararlılık ve dayanıklılık önemli parametreler olsa da bu iyileştirilmelerin laboratuvar ölçeğinden, büyük ölçeğe uyarlanabilir olması gerekmektedir. Katalizör laboratuvarında iyi performans gösterse bile, yaygın kullanıma uygun olması için ticari ölçekte üretilebilir olması gereklidir. Elektrokatalizör üretiminin ölçeklenebilirliğini etkileyen faktörlerden en önemlisi katalizörü üretmek için kullanılan sentez yöntemidir. Pahalı, zaman alıcı veya karmaşık süreçler gerektiren yöntemler büyük ölçekli üretim için

uygun olmayabilir. Buna bağılı olarak, elektrokatalizörlerin geliştirilmesinde maliyet, performans ve ölçeklenebilirlik arasında en uygun dengenin sağlanması zorunluluğu bulunmaktadır [57].

2.4.2. Platin bazlı katalizörler

Yakıt hücresinde katalizör olarak kullanılabilen Platin grubu metallere Pt, en yüksek değişim akımı yoğunluğuna sahiptir. Değişim akımı yoğunluğu, HOR'un reaksiyon hızının bir ölçüsüdür. Bu yüksek değişim akımı yoğunluğu, Pt'yi PEM yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmak için uygun hale getirir. Hidrojen molekülleri ve Pt yüzeyi arasındaki etkileşim, reaksiyonun verimliliği için büyük öneme sahiptir. Pt, hidrojenin ne çok zayıf ne de çok kuvvetli bir şekilde yüzeyine bağlanmasını sağlar. Eğer adsorpsiyon çok zayıfsa, hidrojen molekülleri katalizör yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe olmayabilir ve bu da reaksiyonu yavaşlatır. Bunun aksi durumunda ise, adsorpsiyon çok güçlüyse, reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu sınırlayıcı bir faktör haline gelebilir. Ayrıca, Pt yüzeyinin yapısı da yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlardaki katalitik performansında önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, Pt(111) yüzeyi HOR için en aktif yüzeydir ve burada hidrojen adsorpsiyonu ile desorpsiyonu arasında iyi bir denge mevcuttur. Platinin HOR'da yüksek katalitik aktivite göstermesinin sebebi yüksek değişim akımı yoğunluğunun, optimum hidrojen adsorpsiyon enerjisinin ve yüzey yapısının bir sonucudur. Bu faktörler Pt'yi, PEM yakıt hücrelerinde anot katalizörleri için en çok tercih edilen metal haline getirmektedir [49, 54, 58].

2.4.3. Ru bazlı katalizörler ve bimetalik Pt-Ru katalizörleri

Rutenyum (Ru), PEM yakıt hücreleri için geliştirilen elektrokatalizörlerde, özellikle hidrojen içerisinde bulunması muhtemel olan karbon monoksit (CO) karşı toleransı artırmada önemli bir bileşen olarak öne çıkmaktadır. CO, Pt katalizörünün aktif alanlarına güçlü bir şekilde bağlanarak bu aktif bölgeleri bloke eder. Bu durum katalizör zehirlenmesi olarak adlandırılır ve PEM yakıt hücrelerinin verimliliğinde ve performansında düşüşe yol açar.

Ru'nun Pt bazlı katalizörlere eklenmesi, CO toleransını artırır. Bu tolerans artışının birinci sebebi olan elektronik etki, Ru'un Pt katalizörünün elektronik yapısını değiştirerek Pt-CO bağımlı zayıflatması ve CO'nun daha kolay oksitlenerek yüzeyden uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Bu sayede, Pt katalizör üzerindeki aktif bölgelerin daha verimli kullanılması mümkün olur. Ayrıca, Ru, düşük potansiyellerde hidroksil (OH)

grupları oluşturarak CO'nun Pt bölgelerinde oksitlenmesini ve CO₂'ye dönüşmesini de sağlar. Buna bağlı olarak, Pt-Ru katalizörlerinin yakıt hücresindeki performansı, CO varlığında, saf Pt katalizörlerine kıyasla daha yüksektir. CO toleransı sadece Ru'nun varlığına değil, aynı zamanda Pt ve Ru arasındaki atomik orana, katalizörün yapısına ve morfolojisine de bağlıdır. Örneğin, Pt yüzeyine iyi dağılmış Ru parçacıklarına sahip katalizörler, yakıt hücresi uygulamalarında daha yüksek stabilite ve verimliliğe sahip olmaktadır. Ayrıca, bu katalizörlerin sentezlenme yöntemi de etkinliklerinde kritik bir rol oynamaktadır. Düzgün dağılımlı ve kontrollü boyut ve yapıya sahip Pt-Ru nanoparçacıkları üretebilen sentez yöntemlerinin, CO toleransını ve genel katalitik aktiviteyi artırdığı bilinmektedir [59].

Sonuç olarak, Ru içeren katalizörler daha dayanıklı, verimli ve yüksek performansa sahip PEM yakıt hücreleri geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır.

2.4.4. Katalizör destek malzemeleri

PEM yakıt hücrelerinin performansı, metal katalizörlerde kullanılan destek malzemelerinden de büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu destekler, nano parçacıkların stabilize edilmesinde, elektron taşınımının sağlanmasında ve elektrokimyasal aktivitenin artırılmasında kritik bir rol oynamaktadır. Destek malzemesi, yüksek elektrik iletkenliği, kimyasal stabilite, yüksek yüzey alanı ve mekanik mukavemet gibi temel özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca, kullanılan destek malzemesi kütle taşınımını kolaylaştırmalı ve uzun çalışma süreleri boyunca korozyona ve bozulmaya karşı dayanıklı olmalıdır.

Vulcan ve Ketjen gibi karbon malzemeler, yüksek yüzey alanları, elektrik iletkenlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle PEM yakıt hücrelerinde en yaygın kullanılan katalizör destek malzemeleridir. Bu malzemeler platin nanoparçacıklarının destek üzerine yüklenebilmesi için çok sayıda aktif bölgeye sahip olduklarından katalitik verimliliği artırmaktadır. Bu karbon siyahları yanında, Karbon nanotüpler (CNT) ve grafen gibi alternatifler de elektrik iletkenliği, mekanik güç ve dayanıklılık gibi faktörler sebebiyle, giderek önem kazanmaktadır. CNT'ler daha yüksek güç yoğunluğu ve stabiliteye sahip olsa da, büyük ölçekte üretim ve maliyet konusundaki zorluklar devam etmektedir. Karbon malzemelerin yanında, metal oksitler (örn. TiO₂, SnO₂) ve geçiş metal karbürleri/nitrürleri (örn. WC, TiN) gibi destekler, kimyasal kararlılıkları ve korozyona karşı dirençleri nedeniyle son yıllarda önem kazanmıştır. Yine de, bu malzemelerin sahip olduğu düşük elektrik iletkenliği ve sentez süreçlerinin karmaşıklığı gibi sorunlar

sebebiyle yaygın olarak kullanılamamaktadır [46, 54]. Şekil 2.17’de Vulcan karbonun genel yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Vulcan karbonun genel görünümü

Karbon siyahları, yüksek yüzey alanı ve elektrik iletkenliği sayesinde PEM yakıt hücrelerinde en önemli destek malzemesi olmayı sürdürmektedir.

2.5. Karbon Destekli Platin Katalizörünün Sentez Yöntemleri

Bu bölümde, PEM yakıt hücreleri için Pt ve Ru katalizörlerinin sentezinde kullanılan yöntemler açıklanmaktadır. Her bir yöntem ayrıntılı olarak incelenmekte ve bu yöntemlerin sahip oldukları avantaj ve dezavantajlar üzerinde durulmaktadır.

2.5.1. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi

Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi, PEM yakıt hücreleri için Pt ve Ru metal nanoparçacıkların sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Genel olarak, bu yöntem, metal tuzlarının sulu bir çözelti içinde düşük sıcaklıklarda indirgenmesi ile gerçekleşir ve nispeten basit bir sentez yöntemidir. Pt-Ru gibi bimetalik katalizörler de dahil olmak üzere hem destekli hem de desteksiz katalizörler sentezlemek için kullanılır.

Bu katalizör sentez yönteminin genel hatları ile ilerleyişi şu şekildedir: Metal tuzu (örneğin, $PtCl_4$ veya $RuCl_3$) içeren bir çözelti hazırlanır. Metal tuzu katalizör sentezi için öncü görevi görür. Metal tuzu çözeltisine sodyum borhidrür ($NaBH_4$) veya hidrazin (N_2H_4) gibi bir indirgeyici eklenir. Bu sayede çözeltideki metal iyonları metalik formlarına indirgenir. İndirgeme gerçekleştikçe, metal nanoparçacıkları çökelti oluşturur. Çökelti oluşturma hızını ve nanoparçacıkların boyutunu kontrol etmek için bu işlem genellikle düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sıcaklık, homojen boyutlarda parçacık

oluşturma ve yüksek katalitik aktivite sağlanması için önemlidir. Nanoparçacıkların stabilitelelerini ve artırmak iyi bir dağılım sağlamak için stabilizör madde eklenir veya bu parçacıklar karbon gibi yüksek yüzey alanlı bir destek malzemesi üzerine yüklenir. Elde edilen nanoparçacıklar kalan reaktantları veya istenmeyen kimyasalları uzaklaştırmak için süzülür, yıkanır ve kurutulur [60].

Bu yöntem, hidrojen kullanılarak yüksek sıcaklıkta indirgeme yapılmasına gerek duymadığından Pt, Ru metallerinin veya PtRu alaşımlarının sentezlenmesi için uygundur. Aynı zamanda, basittir, uygun maliyetlidir ve büyük ölçekli üretime elverişlidir. Ancak, sentezlenen parçacıkların kümelenmesini önlemek amacıyla ek stabilizasyon adımları gereklidir. Ayrıca, Pt-Ru alaşımlarının tam olarak indirgenmesi ve homojen alaşım oluşumu için ek adımlar gerekebilmektedir [60].

2.5.2. Kolloidal sentez yöntemi

Bu yöntemde, metal iyonları bir indirgeyici bir madde yardımı ile metal parçacıklarına indirgenirken, bu parçacıkların boyutunu kontrol etmek ve kümelenmesini önlemek için kaplama maddesi kullanılır. Kolloidal yöntemde sentez işlemi, metal nc kimyasallarının deiyonize su veya alkol gibi bir çözücü içinde çözülmesiyle başlar. Ardından, çözeltiye sodyum borhidrür (NaBH_4) veya hidrojen gazı gibi bir indirgeyici madde eklenir. Bu indirgeyici madde, metal iyonlarını (Pt^{4+} , Ru^{3+}) metalik hallerine (Pt^0 , Ru^0) indirger, bu da nanoparçacık oluşumunu sağlar. İndirgeme reaksiyonu, hedeflenen parçacık boyutu ve reaksiyon kinetiğine bağlı olarak oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Bu parçacıkların kümelenmesini önlemek için yüzeyleri kapatıcı ve stabilizör kimyasal ile kaplanır. Polimer, yüzey aktif madde veya organik molekül türünde olabilen bu maddeler, büyüyen nanoparçacıkların yüzeyine adsorbe olarak, parçacıkların kümelenmesini önler ve parçacıkların nano ölçekli boyutlarda kalmasını sağlar.

Kapatma maddesinin türü ve çözeltideki konsantrasyonu, nanoparçacıkların boyutunu, şeklini ve stabilitesini belirleyen kritik faktörlerdir. Yaygın olarak kullanılan kapama maddeleri arasında polivinilpirolidon (PVP), sitrat iyonları ve alkiltioller yer almaktadır. Nanoparçacıklar sentezlendikten ve stabilize edildikten sonra, destekli katalizörler elde etmek amacıyla karbon siyahı gibi bir destek malzemesi üzerine yüklenebilir. Bu işlem genellikle, destek malzemesinin kolloidal çözeltiye eklenmesi ve nanoparçacıkların bu destek üzerine adsorbe olması şeklinde gerçekleştirilir. Yükleme

işleminde sonra, nanoparçacıklar yıkanır ve ısıtılarak işlem uygulanarak kaplama maddesi uzaklaştırılır [60-63].

Kolloidal yöntemin avantajları arasında, nanoparçacık boyutu ve şeklinin iyi derecede kontrol edilebilmesi yer almaktadır. Ayrıca, bu yöntemle homojen yapıda, yüksek saflıkta ve destek üzerinde iyi dağılmış nanoparçacıklar elde edilebilir. Farklı bimetalik katalizörlerin sentezi için de uygun bir yöntemdir ve genellikle oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda uygulanabildiği için enerji açısından verimlidir. Ancak, bu yöntemin bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

Bu yöntemde kullanılan kaplama veya stabilizör maddeler, nanoparçacıkların yüzeyine adsorbe olarak katalitik aktiviteyi olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, kaplama maddesinin kontrol edilememesi istenmeyen kümelenmelere ve kötü bir parçacık boyutu dağılımına yol açabilir. Son olarak, yüksek saflıkta çözücüler gerektirdiği için maliyetli bir yöntemdir [60].

2.5.3. Sol-Jel yöntemi

Sol-gel yönteminde, başlangıçta bir sol (sıvı içinde homojen şekilde dağılmış katı parçacıkların bulunduğu kolloid çözeltisi) oluşturulur. Ardından bu sol, jel haline dönüştürülür. Sol-gel yönteminin ilk adımında, metal tuzu gibi bir öncül madde çözücü içerisinde çözülür. Bu çözeltiye, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için su eklenir. Bu reaksiyonlar sonucunda, metal oksit veya hidroksit parçacıkları oluşur ve bu parçacıklar sıvı içinde homojen şekilde dağılarak sol oluşturur.

Solun zamanla yaşlandırılması ile, parçacıklar birbirine bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur. Sonraki adımda jel, çözücünün buharlaştırılması yoluyla kurutulur. Son aşamada, elde edilen jelin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile istenilen bileşiklerin oluşumu sağlanır [60, 64].

Sol-gel yönteminde parçacık boyutu, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özellikler sentez parametrelerinin değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Bu yöntem belirli dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Özellikle, jelin kurutulması sırasında, çatlama ve gözeneklilik kaybı gibi sorunlar yaşanabilir. Ayrıca, bu sentez yöntemi, yüksek maliyetli kimyasallar kullanımı ve büyük ölçekli üretim için yüksek maliyetli ekipman gerekebilmektedir [60].

2.5.4. Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi, sıvı içerisinde çözünmüş metal tuzlarının, destek malzemesi üzerine emdirilmesi ve ardından bu yüzey üzerinde metal parçacıklarının oluşması için indirgeme işlemine tabi tutulması ile gerçekleştirilir.

Emdirme yönteminin ilk adımında, metal tuzu bir çözücü içerisinde çözülür. Bu çözücü su veya organik bir çözücü olabilir. Metal tuzu çözeltisi, yüksek yüzey alanına sahip bir destek malzemesi üzerine emdirilir. Bu işlem, destek malzemesinin çözeltiye daldırılması veya çözelti üzerine dökülmesiyle gerçekleştirilir. Destek malzemesi, çözeltideki metal iyonlarını absorbe eder. Destek malzemesi, çözücü buharlaştırılarak kurutulur. Bu aşamada, metal tuzları destek malzemesi üzerinde ince bir tabaka halinde birikir. Kurutma işlemi genellikle düşük sıcaklıklarda yapılır. Ardından, yüzey üzerine biriktirilen metal indirgenir. Bazı durumlarda, indirgeme işlemi sonrası elde edilen katalizörler kalsine edilebilir [60, 65-67].

Emdirme yöntemi, basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle yaygın olarak tercih edilir. Yüksek yüzey alanına sahip destek malzemelerinin kullanılması, katalizörlerin aktivitesini artırır. Ayrıca, bu yöntemle homojen olarak dağılmış nanoparçacıklar elde edilebilir. Emdirme yönteminin bazı dezavantajlarından biri ise; çözücüdeki metal tuzlarının, destek malzemesi üzerinde homojen olmayan bir şekilde dağılmasıdır. Ayrıca, indirgeme işlemindeki çalışma koşulları iyi kontrol edilmediğinde metal nanoparçacıkları kontrolsüz bir şekilde büyüyerek kümelenmeler meydana getirebilir [60].

2.5.5. Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyonlar, birbiriyle karışmayan iki sıvı fazın bir yüzey aktif madde tarafından stabilize edilmesiyle oluşan sistemlerdir. Bu sistemler, içerisinde nanoparçacık sentezinin gerçekleşmesine imkân tanıyan ortamlar oluşturmaktadır. Katalizör nanoparçacıklarının üretilmesi için mikroemülsiyon sistemine ilave edilen bir indirgeme ajanı kullanılır. Diğer bir yaklaşım ise indirgeme ajanını içeren bir mikroemülsiyon sistemini, metal tuzu içeren bir mikroemülsiyon sistemi ile karıştırmaktır. Nanoparçacıklar oluşuktan sonra destek materyali üzerine depolanabilirler ve bu işlem genellikle tetrahidrofur ve destek materyalinin sisteme ilavesi ile gerçekleşir. Pt nanoparçacıkları, emülsiyonun stabil yapısını bozmak için kullanılan ilave bir çözücü gerektirmeden doğrudan karbon destekler üzerine depolanabilir. Depolama işleminden sonra sürfaktant kalıntısı ise ısıtma işlemi ile uzaklaştırılır [60].

Mikroemülsiyon yöntemi, partikül boyutunu ve dağılımını hassas bir şekilde kontrol etme olanağı sunmaktadır. Bu yöntemle elde edilen nanoparçacıklar, yüksek saflığa ve homojenliğe sahip olabilir. Ayrıca, bu yöntemin düşük sıcaklıklarda katalizör sentezine uygun olması enerji tasarrufu da sağlamaktadır. Yine de bu yöntem, pahalı yüzey aktif maddeler ve yağların kullanılmasını gerektirdiği için maliyetlidir. Ayrıca, bu yüzey aktif maddeler ve yağlar olumsuz çevresel etkilere de sahiptir. Partikül boyutunun kontrolü, indirgeme ajanına ve mikroemülsiyon içindeki damlacıkların boyutuna bağlı olarak karmaşık hale gelebilir [60].

2.5.6. Sprey piroliz yöntemi

Bu yöntem ile katalizör sentezi, bir çözelti veya süspansiyonun aerosol haline getirilmesi ve ardından yüksek sıcaklıklarda bir yüzey üzerine püskürtülmesiyle gerçekleştirilir. Sprey piroliz yönteminde sentez aşmasının ilk basamağını, metal öncülü içeren sulu çözeltinin atomize edilmesi oluşturur. Bu damlacıklar, taşıyıcı gaz yardımı ile yüksek sıcaklıkta fırından geçirilir. Damlacıklar, alt tabaka üzerine çöker ve burada metal öncülü reaksiyona girerek sentezlenmesi amaçlanan katalizörü oluşturur. Bu süreç sonucunda, ince filmler veya nanoparçacıklar oluşur. Elektrostatik sprej piroliz gibi modifiye yöntemler ise atomize edilen öncül çözeltinin alt tabakaya taşınmasını kontrol etmek için elektrostatik kuvvetler kullanır. Bu yöntemde, püskürtme yapılan alana voltaj uygulanarak püskürtmenin elektrik alanları yardımı ile yönlendirilmesi sağlanır [60, 68].

Sprej piroliz yönteminde, film kalınlığı, püskürtme parametreleri kontrol edilerek ayarlanabilir ve çok yüksek sıcaklıklar gerektirmemesi sebebiyle sıcaklığa duyarlı tabakalar üzerinde biriktirme yapılmasına olanak tanır. Fakat bu yöntemde nanoparçacıkların oluşumu ve stabilizasyonunun kontrolü karmaşık sistemler gerektirir. Elektrostatik püskürtme gibi yöntemler ek maliyetlere ve sentez sisteminin karmaşıklaşmasına sebep olur. Ayrıca, kullanılan çözeltiler ve kimyasallar maliyetli olabilir [60].

2.5.7. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntemde elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan metal iyonları elektrot yüzeyinde indirgenerek burada biriktirilir. Bu yöntem ile nanoparçacık boyutu ve morfolojisi kontrol edilerek katalizörler sentezlenebilir. Stabilizatör gerektirmemesi, bu yöntemin tercih edilmesinin önemli bir nedenidir. Elektrokimyasal biriktirme işlemi, metal tuzlarını içeren bir elektrolit çözeltisi ile başlar. Çözeltiye elektrik potansiyeli

uygulanarak metal iyonları, metal atomlarına indirgenir. İndirgenen metal atomları, elektrot yüzeyinde birikerek nanoparçacıklar oluşturur. Eğer bu nanoparçacıkların büyümesine izin verilirse, metal fazı oluşur ve daha büyük parçacıklar elde edilir. Süreç, nano boyutlu katalizör elde etmek için, bu aşamadan önce durdurulabilir [60, 69-72].

Elektrokimyasal biriktirme işlemi, uygulanan potansiyel farkın süresi ve şiddeti değiştirilerek farklı boyutlarda katalizör sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, stabilizatör kullanılmadığından, katalizörde kirlilik riski azalır ve yüksek saflıkta katalizörler elde edilebilir. Elektrokimyasal yöntemin dezavantajları ise büyük ölçekli üretim için yeterince verimli olmaması, parametrelerinin hassas kontrolünü gerekmesi ve kullanılan kimyasalların saflığı ve maliyetinin fazlalığıdır [60].

2.5.8. Kimyasal buhar depolama yöntemi

Kimyasal buhar depolama (CVD), ince katalizör filmlerin sentezlenmesinde ideal bir yöntemdir. CVD, bir metalin bir yüzeye atom katmanları halinde kontrollü olarak biriktirilmesine olanak tanır. CVD süreci, öncelikle istenen metalleri içeren inorganik bileşiğin buharlaştırılmasıyla başlar. Buharlaştırılan öncül, taşıyıcı gaz ve reaksiyon için gerekli kimyasallar ile karıştırılır ve bu karışım depolamanın gerçekleşeceği alt tabakaya iletilir. Öncü maddeler bu alt tabaka yüzeyinde termal olarak ayrışır. Bu ayrışma sonucu, metalik film oluşmaktadır. CVD süreci, yan ürünlerin gaz fazına geçerek uzaklaşmasını sağlayacak şekilde gerçekleştirilir, bu da işlem verimliliğini artırır.

CVD, ince metal filmlerin yanı sıra alaşım filmlerin sentezlenmesinde de kullanılabilir. Öncül kimyasalların hassas şekilde ayarlanmasıyla, süreç sonunda elde edilen katalizörlerdeki metal oranları da kontrol edilebilir. Dezavantajlarından biri ise bu süreçte kullanılan öncül maddelerin buhar basıncının, alaşım oluşumunda kısıtlayıcı etken olabilmesidir. Reaksiyon sıcaklığı ve kütle taşınımı da sınırlayıcı etki gösterebilen diğer faktörlerdir. Ayrıca, kullanılan öncül maddeler yüksek toksisiteye sahip olabilir, bu da yöntemin maliyetini artıran diğer bir faktördür [60].

2.5.9. Fiziksel buhar depolama yöntemi

Katodik püskürtme ve buharlaştırma gibi termal yöntemlere genel olarak fiziksel buhar depolama (PVD) adı verilmektedir. Buharlaştırma temelli PVD, depolanmak istenen materyalin ısıtılması ile gerçekleşir. Buharlaşan atomlar alt tabaka üzerinde yoğunlaşır. Katodik püskürtme ise, bir hedef malzeme ile alt tabaka arasında plazma

oluşturarak gerçekleştirilir. Plazma, hedef malzemeden atomların püskürtülmesine neden olur ve bu atomlar alt tabaka üzerine çöker. PVD yöntemi ile alaşımların depolanması zordur çünkü elementlerin buhar basınçlarının farklı olması depolanan materyalin bileşiminde farklılıklara sebep olmaktadır [60].

2.5.10. Yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemi

Bilyeli öğütme, mekanik alaşımlama işlemi olarak da bilinen ve nano boyutta malzemelerin sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, sentezlenmek istenen katalizör, bilyeler kullanılarak öğütülür. Pt ve Ru gibi metal tozlarını alaşım haline getirmek veya yeni kristal yapılar oluşturmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Genellikle tungsten karbür (WC) gibi sert malzemelerden yapılmış bilyeler kullanılmaktadır. Bu bilyeler, öğütme kabı döndükçe yüksek enerjiyle metal tozlarına çarpar ve bu çarpışmalar sonucunda metal atomları arasındaki bağlar yeniden düzenlenir. Bu yöntem, metal tozlarının mikro yapısının değiştirilmesine, kristal boyutunun nanometre ölçeğine indirilmesine ve hatta yeni amorf veya yarı kristal fazların oluşturulmasına olanak tanımaktadır. Öğütme sırasında, H₂ içeren bir atmosferde, metal oksitlerin kısmen indirgenmesi de mümkündür.

Yüksek enerjili bilyeli öğütme, farklı metallerin alaşım haline getirilmesi ve zor çözünen elementlerin birbiriyle alaşımlanması için uygun bir yöntem olsa da, öğütme sırasında kullanılan bilyeler ve öğütme kabından kaynaklı safsızlıklar, nihai ürün saflığını olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, bu yöntem büyük ölçekli üretim için enerji ve zaman yüksek maliyete sahiptir [60, 73].

2.5.11. Poliol yöntemi

Poliol yöntemi, Pt/C katalizörlerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin öne çıkmasındaki en temel nedenlerden biri, bu yöntem ile sentezlenen nanoparçacıklarının boyut kontrolünün iyi derecede sağlanabilmesidir.

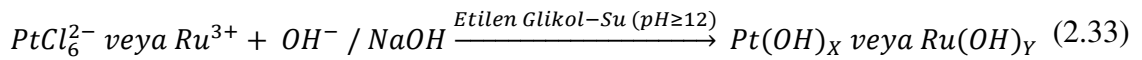
Bu yöntem, metal öncüllerinin bir poliol ortamında, genellikle etilen glikol içinde indirgenmesinden oluşan bir süreçtir. Bu yöntemde poliol, hem çözücü hem de indirgeyici ajan olarak işlev görmektedir. Bu yöntem ile katalizör sentezi genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve etilen glikol aynı zamanda oluşan nanoparçacıklar üzerinde stabilizör işlevi de görmektedir. Örnek bir sentez sürecinde; H₂PtCl₆.6H₂O gibi bir platin öncüsü etilen glikol içinde çözülür. Sıcaklık etkisiyle, Pt iyonlarının

indirgenmesi gerçekleşir ve bunun sonucunda Pt nanoparçacıkları çekirdek oluşturur ve reaksiyon süresi ilerledikçe bu çekirdekler büyür. Bu nanoparçacıklar daha sonra karbon destek üzerinde birikerek Pt/C katalizörlerini oluşturur. Poliol yöntemi ile sentezlenen katalizör yapısını doğrudan etkileyen temel parametreler etkin olarak kontrol edilirse Pt nanoparçacıkları küp, oktahedral ve küre gibi çeşitli şekillerde sentezlenebilir; bu da Pt/C katalizörünün katalitik özelliklerinin daha da iyileştirilmesine katkı sağlayabilir [24, 74].

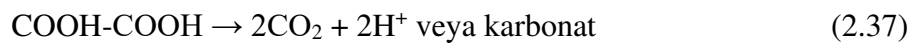
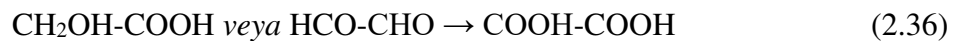
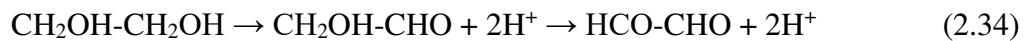
Poliol yönteminin temel avantajlarından biri, Pt nanoparçacıklarının boyutu ve şekli üzerinde iyi bir kontrol imkânı sunmasıdır. Ayrıca, Pt nanoparçacıklarının kararlılığını iyileştirerek kümelenme olasılığını azaltır ve katalizörün kararlılığını artırır. Bu yöntem, kolayca ölçeklendirilebilen bir süreç olup, Pt/C katalizörlerinin büyük ölçekli üretimi için de uygundur. Ancak, istenen nanoparçacık özelliklerinin elde edilmesi için proses parametrelerinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir, bu da sürecin yönetimini zorlaştırabilir.

Poliol yöntemi ile Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörünün sentezinde bu sürece etki eden parametrelerin kontrol edilebilmesi için reaksiyon mekanizmasının ve bu mekanizmaya etki eden faktörlerin detaylı olarak belirlenmesi gereklidir.

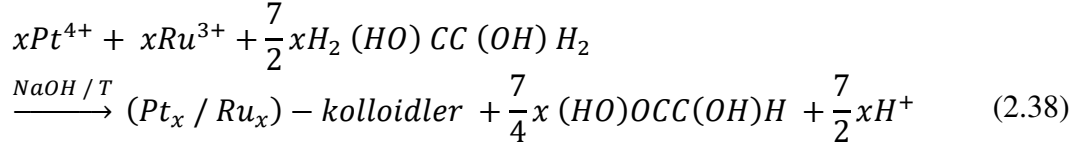
Choudhary ve Pramanik tarafından belirtilen reaksiyon mekanizmasında platin ve rutenyum 'un iyonik tuzlarından birlikte indirgendiği ve etilen glikol-su çözeltisi içinde substrat yüzeylerinde biriktiği belirtilmektedir. Yüksek pH değerlerinde (~12), metal tuzu iyonları ve sodyum hidroksit arasındaki hidroliz reaksiyonları yoluyla bir metal hidroksit kolloidi oluşmaktadır. Bu reaksiyon Eşitlik (2.33)'de verilmektedir [75].



Bu reaksiyon sonrasında metal hidroksit kolloidleri, etilen glikol oksidasyonundan gelen elektronlar ile indirgenir ve glikolik asit oluşturur. OH gruplarının iyon bölgeleri ile etkileşimi yoluyla etilen glikolün termal olarak aldehitlere oksitlenmesi ile devam eder. Bu süreç Eşitlik (2.34), (2.35), (2.36) ve (2.37) ile gösterilmektedir.



Eşitlik (2.34)'de oluşan kararsız aldehytler sırasıyla glikolik asit (Eşitlik (2.35)) ve oksalik asit (Eşitlik (2.36)) oluşturmak için oksidasyona uğrar. Bu iki karboksilik asidin alkali ortamda CO₂ veya karbonata (Eşitlik (2.37)) oksitlenme ihtimali bulunmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşan elektronlar, aşağıda verilen Eşitlik (2.38)'de belirtildiği gibi Pt-Ru metal kolloidlerini oluşturmak için Pt ve Ru metal iyonlarını indirger.



İlk olarak, +4 oksidasyon durumundaki Pt(IV), klor iyonları (Cl⁻) gibi ligandları kaybederek +2 oksidasyon durumundaki Pt(II)'ye indirgenir. Bu Pt(II) türleri indirgenme sürecinde önemli bir rol oynar ve bir sonraki adımda, Pt(II) türleri tekrar indirgenerek 0 oksidasyon durumundaki Pt(0)'ye dönüşür, bu da nanoparçacıklar oluşturmak üzere birleşir. Bu çok aşamalı süreç, iyonik Pt türlerinden metalik nanoparçacıklara geçişi sağlar ve indirgenme hızı; çözücü, pH ve sıcaklık gibi reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilir. Oluşan Pt nanoparçacıklarının büyümesi, çekirdeklenmeden sonra gerçekleşir. Yeterli sayıda çekirdek oluştuğunda, büyüme çeşitli mekanizmalarla devam eder. Bu mekanizmalar; çarpışma, birikme veya kümelenmedir. Ayrıca, Ostwald olgunlaşması sürecinde daha küçük boyutlu ve termodinamik açıdan daha kararsız nanoparçacıklar, daha büyük nanoparçacıklar ile birleşmek için çözünebilir [24].

Yukarıda bahsedilen süreçte oluşan nanoparçacıkların hızlıca birleşmesini ve istenilenden daha büyük parçacıklar oluşmasını engellemek için stabilizör gereklidir. Alkali ortamda, glikolik asit, glikolat anyonu formunda bulunur ve karboksil grupları aracılığıyla farklı kompleksler oluşturarak stabilizatör görevi görür. Reaksiyon karışımının pH'ı glikolat anyon konsantrasyonunun stabilize edici etkisi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Glikolat anyonunun stabilize edici etkisi, Pt-Ru metal kolloidlerinin partikül boyutunun kontrol edilmesine yardımcı olur. Ancak pH değeri yaklaşık 2'ye düşürüldüğünde glikolat anyonunun dengeleyici etkisi, daha yüksek proton ve Cl⁻ iyonu konsantrasyonları nedeniyle yok olur. Glikolat anyonunun yerini zayıf bir dengeleyici olan glikolik asit alır ve sonuç olarak karbon destek materyalinin aktif bölgelerinde Pt-Ru metal nanoparçacıkları depolanır [75].

PtRu/C katalizörünün sentezi, platin ve rutenyum iyonları için gerekli olan farklı indirgeme ve reaksiyon koşulları nedeniyle belirli zorlukları da beraberinde getirmektedir. Örneğin, platin nanoparçacıklarının sentezi ve karbon destek üzerine yüklenmesi pH 12 değerinde gerçekleştirilebilir fakat rutenyum için bu pH değerinde kümelenme ve çökelti oluşumu gözlemlenebilir. Buna bağlı olarak, PtRu katalizöründe Pt elementi istenilen orandan daha yüksek oranlarda bulunabilir ve kötü bir metal dağılımı, istenenden büyük nanoparçacık boyutu gibi sorunlar ortaya çıkabilir [76].

PtRu/C katalizörünün poliol yöntemi ile sentezinde, daha yüksek reaksiyon sıcaklığının PtRu katalizörlerinde daha düzgün parçacık bileşimi ile sonuçlanmaktadır. Bu durum, reaksiyon sıcaklığının metal iyonlarının indirgenme oranları üzerindeki etkisi ile açıklanabilir. Tek tip Pt-Ru parçacık bileşimi, sentezlenen PtRu katalizörünün yüksek katalitik aktivite gösterebilmesi için önemli olsa da, poliol yöntemi ile sentezlenen PtRu katalizörlerinin çoğunda, Ru, FCC Pt kafesinde kısmen çözünmekte yani Pt ile bir alaşım oluşturmaktadır. Ayrıca, sentezlenen metal nanoparçacıklarında, oksitlenmiş bir amorf Ru türü de (RuO_x) mevcut olabilir, hatta Pt ve Ru partikülleri alaşım dahi oluşturmayabilir. Poliol yöntemi ile PtRu katalizörü sentezinde çözelti pH değeri, reaksiyon atmosferi ve sıcaklığı, PtRu/C katalizörlerinin aktivitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [77]. Reaksiyon sıcaklığının etkisi, özellikle bimetalik katalizörlerin sentezinde öne çıkmaktadır. UV-Vis yöntemi ile Pt ve Ru metallerinin etilen glikol ortamında indirgenmesinde gerekli olan minimum sıcaklığın incelendiği çalışmada, Pt^{4+} iyonları 100 °C sıcaklıkta indirgenebilirken Ru^{3+} iyonlarının ise ancak 130 °C ve üzeri sıcaklıklarda indirgendiği belirtilmiştir. Ru^{3+} iyonlarının indirgenmesi için gereken aktivasyon sıcaklığının Pt^{4+} iyonlarının indirgenmesi için gerekenden daha yüksek olması, Ru^{3+}/Ru 'un redoks potansiyelinin ($E_0=0,84$ V) Pt^{4+}/Pt 'den ($E_0 = 1,41$ V) çok daha düşük olmasıdır. Bununla birlikte, poliol yöntemi ile atomik olarak 1:1 Pt:Ru oranına sahip PtRu/C katalizörünün sentezi sırasında birlikte indirgemeyi sağlamak için en az 160 °C sıcaklık gerekmektedir. Buna bağlı olarak, bimetalik malzemenin oluşumu için gereken aktivasyon enerjisinin, saf metal parçacıklarının oluşumu için gereken enerjiden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [78].

2.5.11.1. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi

Konvansiyonel ısıtma, poliol sürecinde uzun zamandır yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, poliol karışımı ısıtıcı plaka veya yağ banyosu gibi harici bir ısı

kaynağıyla kademeli olarak ısıtılır. Konvansiyonel ısıtma yönteminde, reaksiyon kabına aktarılan termal enerji iletim ve konveksiyon yoluyla karışıma iletilir, bu da heterojen ve homojen olmayan bir ısıtmaya neden olur. Bu istenmeyen durumlar, parçacık boyutunu, karbon destek üzerindeki yükleme verimini ve nanoparçacıkların dağılımını olumsuz etkileyebilir [14]. Isı aktarım mekanizmaları sebebiyle, istenen sıcaklığa ulaşmak için daha uzun süreler gereklidir. Ayrıca, yavaş ısı aktarımı sebebiyle enerji verimliliği düşüktür. Özellikle büyük reaktörlerde sıcak noktalar oluşması sebebiyle homojen olmayan nanoparçacık oluşumu gözlenebilir. Fakat, bu yöntem çok basit ve yaygın olarak kullanılan bir yöntem olduğundan, büyük ölçeğe uyarlanması görece olarak daha kolaydır.

2.5.11.2. Mikrodalga destekli ısıtmalı poliol yöntemi

Mikrodalga ısıtma, dielektrik ısıtma yoluyla ısıtma yapmak için mikrodalga ışımasını kullanan bir yöntemdir. Mikrodalgalar, karışımdaki polar moleküllerle etkileşime girerek dielektrik ısıtma yoluyla karışımı ısıtır. Etilen glikol (EG), 25 °C'de 41,4 dielektrik katsayısına sahip olduğu için mikrodalga yoluyla hızlıca ısıtılabilir [79]. Mikrodalga ısıtma, karışımın her yerinin hızlı ve homojen olarak ısınmasını sağlar. Bu duruma bağlı olarak, konvansiyonel ısıtma yöntemlerine kıyasla karışım çok daha hızlı bir şekilde ısıtılabilir. Homojen ısıtma, daha iyi bir çekirdeklenme ve daha kısa kristalleşme süresi de sağlar [18]. Mikrodalga ile ısıtma yapıldığında, mikrodalga geçirgen bir reaktör kullanılması gerekmektedir. Mikrodalga ısıtmanın termal ve termal olmayan etkiler yarattığı ve bu sayede farklı morfoloji ve boyutta metal nanoyapıları oluşturduğu da bildirilmiştir [1]. Ayrıca, reaksiyon kinetiğinde hızlanma, homojen boyut dağılımına sahip nanoparçacık oluşumu [22], yeni metal fazlarının oluşumu ve enerji ihtiyacının azalması [23] gibi diğer avantajları da mevcuttur.

Mikrodalgalar, genellikle 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekanslara sahip elektromanyetik dalgalardır. Isıtma amacıyla kullanılan mikrodalga ise yaygın olarak 2,45 GHz frekansındadır. Mikrodalgalar, reaksiyon karışımına nüfuz ettiğinde, etilen glikol gibi polar moleküllerle ve çözeltideki iyonlarla etkileşime girer. Bu moleküller, içlerindeki pozitif ve negatif yükler nedeniyle kalıcı bir dipol momentine sahiptir. Mikrodalgaların sebep olduğu ve sürekli değişen elektrik alanına maruz kaldıklarında, bu dipoller mikrodalgaın sebep olduğu alanla hizalanmaya çalışır. Bu sürekli olarak tekrar eden yönlenme hareketi, moleküler düzeyde sürtünme yaratarak ısıya dönüşür. Dipolar

polarizasyonun yanı sıra, reaksiyon karışımındaki metal iyonları da ısınmaya katkıda bulunabilir. Mikrodalgalar bu iyonlarla etkileşime girdikçe, iyonlar çevrelerindeki moleküllerle çarpışmalar yaratır. Bu çarpışmalar da karışımın ısınmasına katkıda bulunan lokalize ısınma alanları üretir. Diğer bir önemli özelliği ise mikrodalga ısıtmanın hacimsel bir ısıtma yöntemi olmasıdır. Konvansiyonel ısıtmanın aksine, mikrodalga ısıtma malzemenin tüm hacmi boyunca aynı anda gerçekleşir. Bu ısınma sırasında mikrodalgalar, karışıma moleküler düzeyde nüfuz ederek etkileşime girdikleri için tüm karışım eşit şekilde ısıtılır. Bu homojenlik, sentez süreci boyunca reaksiyon koşullarının kararlı kalmasını sağlar ve metal nanoparçacıklarının, konvansiyonel ısıtmaya kıyasla daha homojen şekilde çekirdeklenmesine ve büyümesini sağlar. Bu homojen çekirdeklenmenin sebebi ise sıcaklıktaki hızlı artıştır. Sıcaklığın hızlı bir şekilde artmasıyla birlikte karışım içerisinde çok sayıda küçük çekirdek aynı anda oluşmaktadır. Bu durum, katalizör sentezinde tercih edilen bir durumdur. Bu da nanoparçacıkların karbon destek üzerinde daha iyi dağılmasını sağlayarak daha yüksek performansa sahip katalizörlerin sentezlenmesini sağlar.

2.6. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin karakterizasyonu temel olarak; bu katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal yüzey alanının, metal fazlarının ve bileşimlerinin, parçacık boyutu ve dağılımının, kristal yapıların ve morfolojinin belirlenmesinden oluşmaktadır [80]. Bu tez kapsamında kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkındaki teorik bilgiler bu bölümde verilmektedir.

2.6.1. X-Işını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerde faz, yapı ve bileşim tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem tahribatsızdır (analiz edilen maddeye zarar vermez) ve bu maddenin kristalografik yapısı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir. Yöntemin temel çalışma prensibi, X-ışınlarının bir malzeme içerisinden geçerken, bu maddeyi oluşturan atomlardaki elektronlarla etkileşime girmesi ve X-ışınlarının saçılması prensibine dayanır. Eğer maddeyi oluşturan atomlar kristal yapıların temel özelliği olan periyodik ve düzenli bir şekilde dizilmiş ise, saçılan X-ışınları yapıcı veya yıkıcı şekillerde birbirleriyle girişim yapar. Bu etkileşim sonucunda oluşan yapıcı girişim, Bragg Yasası ile açıklanır. Cihaz içerisindeki dedektör ile girişim gözlenen bu açılar sürekli olarak taranır, bu sayede yapıcı girişimin gözlemlendiği açılar belirlenerek her madde

için farklı kırınım desenleri elde edilir. Bu kırınım deseni de madde içerisinde mevcut olan kristal fazların tanımlanmasını sağlar. Yapısı bilinmeyen maddelerde gözlemlenen desenler, standart referanslarla eşleştirerek/karşılaştırılarak bilinmeyen madde içerisindeki fazlar tanımlanabilir. Teorik kristal yapı sonsuz büyüklük ile ifade edilirken, gerçek kristallerin boyutları ise sınırlıdır ve bu farklılık XRD'den elde edilen kırınım piklerinin genişlemesine neden olur. Bu piklerin genişliği, malzemeyi oluşturan kristallerin boyutlarıyla ilişkilendirilebilir. Bu ilişki, Scherrer denklemi ile matematiksel olarak ifade edilir ve kristal boyutları nanometre mertebesinde belirlenebilir. Ayrıca, kırınım piklerinin konumları, malzemedeki yapısal değişiklikleri tespit etmek amacıyla, kafes parametrelerini hesaplamak için analiz edilebilmektedir [81].

Kristal yapılar, bir dizi düzlem açısı ile tanımlanır. Bu düzlemler Miller indisleri olarak bilinen ve h , k ve l olarak gösterilen üç tam sayı ile karakterize edilir. Bu indisler, kristal içindeki düzlemlerin yönelimini ve aralığını tanımlamada önemlidir. Belirli bir pik için Miller indisleri belirlenerek, kristal yapının birim hücre parametreleri hesaplanabilir, buna bağlı olarak da kristalin iç düzeni hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir. Pt metali, farklı yüzeylerde değişken aktiviteler gösterdiğinden, bu indislerin belirlenmesi PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin aktiviteleri açısından önem taşımaktadır [74].

2.6.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, belirli bir gaz atmosferi altında sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak malzeme kütleindeki değişimi ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. TGA'nın amacı; bozunma, oksidasyon veya diğer kimyasal reaksiyonlar nedeniyle ağırlık kaybını veya kazancını inceleyerek malzemelerin termal kararlılığını ve bileşimini belirlemektir. Bu yöntemde, malzemedan alınan örnek pan yardımıyla, cihaz içerisindeki yüksek hassaslıkta terazi üzerine yerleştirilir. Numune belirli bir hızda ısıtılırken, ağırlığı sürekli olarak kaydedilir. Numunenin etrafındaki atmosfer, bozunmayı incelemek için inert (azot, argon) veya oksidasyon süreçlerini incelemek için reaktif (oksijen, hava) olabilir. Sıcaklık arttıkça, malzemenin farklı bileşenleri ayrışır, oksitlenir veya uçucu bileşenler uzaklaşarak numune kütleinde değişikliklere yol açar. Bu değişimler termogram yardımıyla sıcaklığa veya zamana karşı kaydedilerek TGA eğrileri oluşturulur [82]. Karbon destekli platin katalizörlerin karakterizasyonunda, metal yüklemesi, termal kararlılık ve bileşim gibi özelliklerin belirlenmesinde TGA kullanılmaktadır. Örneğin, platinin karbon destekler üzerine yüklendiği çalışmalarda, katalizör yüksek sıcaklıklara

oksitleyici atmosfer altında ısıtılarak, karbon kademeli olarak oksitlenir ve ortamdan uzaklaşır, geriye ise sadece platin kalır. Kalan ağırlık, metal yüklemesine karşılık gelir ve destek üzerine yüklenen platin miktarının nicel olarak belirlenmesini sağlar. Bunun yanında, poliol yöntemi ile Pt/C katalizörlerinin sentezinde, platin parçacıklarının karbon destek üzerine tamamen yüklenip yüklenmediğini veya poliol çözeltisinde platin kalıp kalmadığını belirlemek için de TGA kullanılabilir. Beklenen ve ölçülen platin miktarı arasındaki fark, sentezin verimliliği hakkında bilgi vermektedir [14, 23, 79, 83-85].

2.6.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, malzeme tarafından kızılötesi radyasyonun soğurulmasını ölçerek bu malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Yöntemin temelini, farklı moleküllerin, farklı kızılötesi frekanslarını soğurarak titreşimler yapması oluşturur. Bu titreşimler, molekül içindeki farklı kimyasal bağlara ve fonksiyonel gruplara karşılık gelmektedir. Soğurulan frekanslar, her madde için farklı bir spektrum oluşturur. FT-IR spektroskopisinde, kızılötesi ışık numuneden geçirilir/yansıtılır ve elde edilen sinyal, tüm frekansların görülebileceği interferogram olarak kaydedilmektedir. Daha sonra bu interferograma Fourier dönüşümü uygulanır ve bu işlem sonucunda dalga boyuna veya frekansa karşı absorpsiyon grafiği çizilir. Elde edilen FT-IR spektrumu, moleküllerin farklı titreşimlerine karşılık gelen pikleri içermektedir. Bu pikler, belirli kimyasal bağlarla karşılık gelen frekanslarla eşleştirilerek fonksiyonel grupların ve moleküler yapının tanımlanmasına olanak tanımaktadır [86].

Pt/C katalizörlerinin karakterizasyonunda ise, FT-IR analizi yardımıyla karbon desteğindeki hidroksil (-OH), karbonil (-C=O) ve karboksil (-COOH) grupları gibi farklı yüzey fonksiyonel gruplarının olup olmadığı tespit edilebilir. Bu fonksiyonel gruplar, platin nanoparçacıklarının karbon destek üzerindeki dağılımında rol oynayabilir. Karbon destekte gerçekleşen değişiklikleri incelemek için katalizör sentezi öncesinde ve sonrasında bu fonksiyonel gruplar belirlenerek katalizör yüzeyinde meydana gelen kimyasal değişiklikler hakkında bilgi edinilmesi mümkündür [13, 87-89].

2.6.4. Brunauer, Emmett ve Teller (BET)

Azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu, katıların fiziksel yüzey alanını belirlemek için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, gaz molekülleri katı bir yüzeye adsorplanarak maddenin yüzey alanı belirlenir. Bu sürecin ilk adımında, karakterize edilecek malzemede bulunan gazlar ve nem vakum ve sıcaklık altında uzaklaştırılır. Bu adıma gaz

uzaklaştırma (Degas) adı verilir. Bu adım sonrasında, kütlesi bilinen numuneye sıvı nitrojen sıcaklığında (77 K) kademeli olarak belirli miktarlarda nitrojen gazı verilir ve gaz molekülleri malzemenin yüzeyine adsorplanır. Her azot ekleme adımından sonra sistem içerisindeki basıncın dengeye ulaşması beklenerek basınç kaydedilir. Malzeme tarafından adsorbe edilen gaz miktarına karşı bağıl basınç (P/P_0 ; P denge basıncı, P_0 deney sıcaklığındaki azotun doyma basıncı) grafiği çizilerek adsorpsiyon izotermi elde edilir. BET yöntemi, adsorpsiyon izoterminin doğrusal kısmını analiz etmek için kullanılır ve bu doğrunun eğimi ve kesişimi, malzemenin yüzeyinde bir tek tabaka oluşturmak için gereken gaz hacminin (V_m) hesaplanmasını sağlar. Son olarak, malzemenin yüzey alanını hesaplamak için V_m değeri ile tek bir nitrojen molekülünün kapladığı alan ($16,2 \text{ Å}^2$) çarpılır ve 1 gram malzeme için normalize edilir. Bu hesaplama sonucunda m^2/g biriminde, malzemenin fiziksel yüzey alanı belirlenmiş olur.

BET yöntemine ek olarak, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ve t-plot yöntemleri de katalizörlerin detaylıca karakterize edilmesi kullanılmaktadır. BET toplam yüzey alanı hakkında bilgi verirken, BJH yöntemi, özellikle mezo gözenekli malzemeler için gözenek boyutu dağılımının belirlenmesini sağlar. Bu yöntem, BET yöntemine benzer şekilde azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu analizinden elde edilen verilere dayanır ama bu yöntemin odak noktası gözenek boyutu ve hacmidir. Kullanılan diğer bir yöntem ise t-plot yöntemidir. Bu yöntem ile malzemedeki mikro gözenek alanı hesaplanabilir. Bu yöntemde, adsorbe edilen gaz miktarı, referans bir gözeneksiz malzemedan elde edilen tabaka kalınlığına (t) karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin yüksek bağıl basınçlardaki doğrusal kısmı dış yüzey alanını, düşük bağıl basınçlardaki doğrusallıktan sapmalar ise mikro gözeneklerin varlığını gösterir. Doğrusal bölgenin eğimi analiz edilerek dış yüzey alanı belirlenir ve denklemden elde edilen kesişme noktası ise mikro gözenek hacminin hesaplanmasını sağlar [90].

2.6.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, malzemenin yüzeyini taramak için yüksek enerjili elektronlardan ışın oluşturarak ve bu ışını malzeme yüzeyine odaklayarak çalışır. Bu elektronlar, malzemedeki atomlarla etkileşime girdiklerinde ikincil elektronlar (SE), geri saçılan elektronlar (BSD) ve X-ışınları gibi farklı sinyaller üretir. Bu sinyallerin farklı detektörler tarafından toplanması ile malzeme yüzeyinin ayrıntılı görüntüleri oluşturulur. İkincil elektronlar malzemenin yüzey morfolojisi ve dokusu hakkında bilgi verir. Geri

saçılmış elektronlar ise, malzemedeki daha yüksek atomik kütleli elementler, düşük atomik kütleli elementlere göre daha fazla elektron yansıttığı için, detektör tarafından oluşturulan görüntüdeki kontrast farkı sayesinde malzemenin bileşimi hakkında bilgi vermektedir. PEM yakıt hücresi katalizörlerinde SEM analizi sayesinde katalizörün parçacık boyutu, dağılımı ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilir [91].

2.6.5.1. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

EDS, malzemenin elektron demeti ile olan etkileşimi sonucunda oluşan karakteristik X-ışınlarını tespit ederek çalışır. Malzemenin bileşim haritasının oluşturulması sayesinde katalizörde bulunan aktif metalin, destek materyali üzerinde dağılımı olarak karakterize edilebilir. Yüksek katalitik aktivite, metal parçacıklarının destek malzemesi üzerinde ne kadar homojen olarak dağıldığına bağlı olduğundan, EDS analizi PEM yakıt hücresi katalizörlerinin karakterizasyonunda, katalizörde bulunan elementlerin tanımlanmasında ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılır [91].

2.6.6. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskopisi, malzemelerin yapısını çok yüksek büyütmelemlerde incelemek için kullanılan bir elektron mikroskopisi yöntemidir. SEM numunenin yüzeyini tararken, TEM ise malzemelerin iç yapısının görüntülerini oluşturmak için elektronları malzeme içerisinden geçirir. TEM'de 100 nanometreden daha ince malzemenin atomları, bu malzeme içinden geçen elektronlar ile etkileşime girer. Bazı elektronlar saçılmaya uğrarken, bazı elektronlar ise önemli bir sapma olmadan malzeme içerisinden geçer. Malzeme geçen elektronlar daha sonra dedektör üzerinde görüntü oluşturur. Ortaya çıkan görüntüdeki kontrast, malzemedeki yoğunluk ve kalınlık farklılıklarından kaynaklanır. Daha ağır elementler ve daha kalın bölgeler, fazla elektron saçarak koyu renkte görünürken, daha hafif elementler ve daha ince bölgeler daha açık renkte görünür.

2.6.7. Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri, elektrokimyasal karakterizasyonlarda, çalışma elektrodu, referans elektrodu ve karşı elektrottan oluşan üç elektrotlu sisteme uygulanan potansiyeli belirli bir aralıkta döngüsel şekilde değiştirerek ve ortaya çıkan akımı kaydeder. Bu sistemde, çalışma elektrodu, karakterize edilecek katalizör ile kaplanır. Referans elektrot, sabit bir potansiyele sahip olduğundan potansiyel değişiminin hassas şekilde kontrol edilmesini sağlar. Karşı elektrot ise devreyi tamamlayarak hücreden akım geçmesine izin

verir. CV yöntemi, elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) gibi temel parametrelerin belirlenmesine yardımcı olur. PEM yakıt hücreleri için, katalizörün ECSA'sı, CV eğrilerindeki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon piklerinden hesaplanır. Bu piklerin alanı, katalizör yüzeyinde adsorbe/desorbe edilen hidrojen miktarıyla orantılıdır.

2.6.8. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal taramalı voltametri, CV'nin aksine potansiyelin zamanla tek bir yönde, düşük potansiyelden yüksek potansiyele veya tam tersi yönde doğrusal olarak taranması prensibine dayanır. Bu teknik PEM yakıt hücrelerindeki katalizörlerin ORR veya HOR aktivitelerinin değerlendirilmesine yardımcı olur. Analiz sonucunda hesaplanan Tafel eğimi incelenerek katalizörün aktivitesi hakkında bilgi edinilebilir.

2.7. Membran Elektrot Yığını (MEA) Hazırlama ve Yakıt Hücresi Testi

Membran elektrot yığınındaki katalizör tabakasının performansını etkileyen temel faktörler arasında bağlayıcı seçimi, katalizör türü, destek malzemesinin türü, üretim sıcaklığı, basıncı ve yöntemi katalizör tabakalarının aktiviteleri üzerinde etkiye sahiptir.

2.7.1. Katalizör tabakası hazırlama yöntemleri

PEM yakıt hücrelerinde bulunan katalizör tabakası, genellikle destek malzemesi üzerine depolanan katalizör, bağlayıcı kimyasal ve çözücünden oluşan bir “mürekkep” ile yüzey üzerine dağıtılarak üretilmektedir. Oluşan katalizör tabakasının yapısı, mürekkebin içindeki katalizör parçacıkları ve iyonomerin dağılımına bağlı olarak şekillenmektedir. Kullanılan çözücü, katalizör-iyonomer parçacıklarının boyutunu, viskoziteyi, katılma hızını ve dolayısıyla katalizör katmanının fiziksel ve kütle taşınım özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, mürekkep bileşenlerinin doğru seçimi, hem katalizör katmanının performansını hem de PEM yakıt hücresinin genel verimliliğini belirleyen önemli unsurlardır. Kullanılan iyonomerin düşük miktarda olması, düşük iyonik iletkenlik ve aktif bölgelerin azlığı gibi performans sorunlarına yol açmaktadır. Ancak, yüksek miktarda iyonomer kullanıldığında ise katalizör katmanı içinde taşma sorunları ve reaktant gazların aktif bölgelere taşınımında yavaşlama meydana gelmektedir.

Katalizör mürekkebinin en önemli özelliklerinden biri olan homojenliğin optimize edilmesi amacıyla ultrasonik karıştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Hazırlanan mürekkep, gaz difüzyon katmanı ve membran üzerine depolanabilmektedir [51, 92, 93].

MEA hazırlanırken, Pt katalizör yüklemesi santimetrekaşe başına gram platin olarak hesaplanır. Bu hesaplama, Eşitlik (2.39)'da gösterilmektedir [94].

$$\text{Pt Yükleme} = \left[\frac{\text{Mürekkepten gelen Pt kütlesi}}{\text{Yüzey alanı}} \right] \quad (2.39)$$

Benzer şekilde, kullanılan iyonomerin yükleme oranı da Eşitlik (2.40)'da gösterildiği gibi hesaplanır.

$$\text{İyonomer Yükleme} = \left[\frac{\text{İyonomer kütlesi}}{\text{Pt/C kütlesi} + \text{İyonomer kütlesi}} \times 100 \right] \quad (2.40)$$

MEA hazırlamada kullanılan yöntemler ise ilerleyen bölümlerde detaylandırılmaktadır.

2.7.1.1. Püskürtme

Püskürtme yönteminde, katalizör-çözücü-Nafion içeren katalizör mürekkebi atomize edilerek gaz difüzyon tabakası yüzeyine püskürtülür. Uygulama çoklu katmanlar halinde yapılır ve her püskürtmeden sonra çözücünün buharlaşması beklenerek daha önce biriktirilen katmanın çözülmesi engellenir. Uygulanan ısıtma işlemi bağlayıcıyı katılaştırır ve katalizör parçacıklarının gaz difüzyon tabakası yüzeyine sabitlenerek sağlam bir katalizör tabakası oluşmasını sağlar.

Püskürtme yönteminin en büyük avantajlarından biri, homojen bir katalizör tabakası oluşturma yeteneğidir. Ayrıca, bu yöntemin büyük ölçekli üretime kolay uyarlanabilmesi diğer bir avantajıdır.

2.7.1.2. Yayma

Yayma yönteminde, katalizör parçacıkları, karbon desteği, PTFE ve çözücünden oluşan katalizör mürekkebi, uygulanacağı yüzeye el ile veya mekanik olarak eşit şekilde yayılır. Karışım, alt tabaka üzerine yayıldıktan sonra, tabaka ısıtma işlemine tabi tutulur. Bu işlem, çözücülerin buharlaşmasını sağlar, bağlayıcıyı katılaştırır ve katalizörün yüzeye sağlam bir şekilde yapışmasını sağlar.

2.7.1.3. Elektrodpozisyon

Elektrodpozisyon, metal katalizörlerin elektrokimyasal bir işlemle doğrudan karbon matris üzerine biriktirilmesini içerir. Bu yöntemde, destek malzemesi, metal iyonları içeren bir elektrolit çözeltisine daldırılır. Uygulanan elektrik akımı sayesinde,

metal iyonları indirgenir ve yüzeyde birikir. Bu yöntem, katalizör tabakasının kalınlığı, bileşimi ve dağılımı üzerinde hassas kontrol imkânı sunar.

2.7.1.4. Çıkartma transferi

Katalizör çıkartma transferi, katalizör mürekkebinin önce bir PTFE yüzeye veya başka bir yapışmaz yüzeye dökülmesiyle başlayan bir yöntemdir. İçinde katalizör, bağlayıcı ve çözücü bulunan mürekkep, PTFE yüzey üzerine eşit şekilde yayılır ve kurumaya bırakılır. Kuruduktan sonra, katalizör tabakası sıcak presleme yoluyla PTFE yüzeyden membrana aktarılır. Bu işlemde, PTFE yüzey membran üzerine yerleştirilip ısı ve basınç uygulanır. Katalizör tabakası membrana yapışır ve PTFE yüzey soyulup ayrıldığında katalizör tabakası membran üzerinde kalır.

2.7.1.5. Kuru püskürtme

Kuru püskürtme, katalizör ve diğer bileşenlerin kuru halde karıştırılarak membran üzerine püskürtüldüğü bir yöntemdir. Bileşenler, homojen bir toz elde etmek için karıştırılır. Elde edilen toz atomize edilerek membran üzerinde biriktirilir.

2.7.1.6. Boyama

Boyama yönteminde, katalizör mürekkebi doğrudan membran üzerine uygulanır. Katalizör, bağlayıcı ve çözücü içeren mürekkep, fırça veya benzeri bir aletle membran üzerine sürülür. Bu yöntem, mürekkebin eşit şekilde yayılmasını ve membranın kuruma sırasında bozulmamasını gerektirmektedir. Mürekkep uygulandıktan sonra membranın kurumasına izin verilir ve böylece katalizör tabakası elde edilir.

2.7.1.7. İyonomer emdirme

İyonomer emdirme yöntemi, katalizör ve perflorosülfonik asit (PFSA) iyonomer süspansiyonunun alkol ve su karışımı içinde karıştırılarak karbon destek malzemesine emdirilmesiyle gerçekleştirilir. PFSA iyonomer, hem proton iletken malzeme, hem de bağlayıcı olarak görev yapar. Emdirme işleminden sonra, bu yapı kurutulur ve çözücülerini buharlaştırmak ve yapıyı katılaştırmak amacıyla ısıtılabilir.

2.7.1.8. Emdirme-indirgeme

Emdirme-indirgeme yöntemi, platin veya başka bir katalizörün, doğrudan membran üzerine biriktirilmesini içerir. Süreç, genellikle membranın iyonlarının Na^+ formuna dönüştürülmesi için ön işleme tabi tutulmasıyla başlar. Membran, bir tarafı platin tuzu içeren sulu bir çözeltiyle temas ettirilirken, diğer tarafı sodyum borhidrür gibi bir

indirgeyici çözeltiye maruz bırakılır. İndirgeyici, membran boyunca difüze olarak platin iyonlarını metalik platine indirger ve membran üzerinde birikmelerini sağlar. Bu yöntem, katalizör partiküllerinin doğrudan membran üzerine biriktirilmesini sağlar.

2.7.1.9. Katalizör toz biriktirme

Katalizör tozu biriktirme yönteminde, katalizör, karbon desteği ve bağlayıcı gibi tüm bileşenler, yüksek hızlı değirmende karıştırılır. Bu işlem, malzemeleri homojen bir toz haline getirir. Elde edilen karışım, karbon malzeme üzerine uygulanır. Biriktirme işleminden sonra, parçacıkların karbon matrise yapışmasını sağlamak amacıyla tabaka ısıtılmasına tabi tutulur ve katalizör tabakası oluşturulur.

2.7.1.10. Mürekkep püskürtmeli baskı

Mürekkep püskürtmeli baskı, katalizör mürekkebinin desenli bir şekilde biriktirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, katalizörün yalnızca gerekli bölgelere uygulanmasına olanak tanır. Mürekkep, genellikle bir çözücü içinde süspansiyon halinde bulunan katalizör nanoparçacıklarından oluşur ve baskı işlemi, damlacık boyutu, aralık ve katman kalınlığı gibi parametrelerin kontrol edilerek işlem sağlanır.

2.7.1.11. Kimyasal buhar biriktirme

MEA hazırlamada kimyasal buhar biriktirme, membran veya GDL üzerine katalizör biriktirmek amacıyla kullanılabilir. Bu süreç, öncü gazın reaksiyona girip ayrışmasını ve bunun sonucunda ince bir katalizör tabakasının oluşması ile gerçekleşir.

2.7.1.12. Atomik tabaka biriktirme

Atomik katman biriktirme, katalizör olarak kullanılacak malzemelerin atomik katmanlar halinde tabaka üzerinde biriktirildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde, üzerinde biriktirme işleminin yapılacağı tabaka sırayla farklı öncül gazlara maruz bırakılarak her katmanın kontrollü bir şekilde bu tabaka üzerinde biriktirilmesi sağlanır. Özellikle çok ince katalizör kaplaması hedeflenen MEA'lerde kullanışlıdır.

2.7.1.13. Elektrospin yöntemi

Elektrospin, nanofiber bazlı katalizör katmanları oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu süreçte, katalizör içeren bir polimer çözeltisi yüksek voltajla ince iplikler halinde üretilir. Bu iplikler, bir tabaka üzerinde toplanarak gözenekli ve iletken bir katman oluşturur.

2.7.1.14. Plazma püskürtme

Plazma püskürtme, erimiş veya yarı erimiş malzemeyi bir tabakaya püskürterek katalizör tabakası oluşturmak için plazma kullanılan bir yöntemdir. Toz halindeki malzeme plazma jetine beslenir, hızla ısıtılır ve alt tabakaya doğru itilir. Bu süreçte, erimiş parçacıklar yüzeye çarpar, düzleşir ve katılarak yoğun ve dayanıklı bir katman oluşturur.

2.7.1.15. Püskürtme biriktirme

Bu yöntemde, hedef malzeme iyon bombardımanına maruz bırakılır, bu sayede atomlar veya moleküller hedeften çıkar ve bir alt tabaka üzerinde biriktirilir. Yüksek saflıkta ve homojen ince filmler oluşturmak amacıyla kullanılır ve genellikle elektronik cihazlar, yarı iletkenler ve ince film kaplamalar için tercih edilir.

2.7.1.16. Evaporatif biriktirme

Evaporatif biriktirme, metal öncüsünün buharlaştırılarak bir membran üzerine biriktirildiği bir yöntemdir. Bu süreçte, membran öncelikle metal öncüsü içeren bir çözelti ile işlem görür. Çözeltinin buharlaşmasıyla, membran üzerinde ince bir metal öncüsü tabakası oluşur. Biriktirme işleminden sonra, membran bu metal öncüsünü metalik forma indirmek için indirgeyici bir çözeltiye daldırılır.

2.7.2. MEA hazırlama yöntemleri

Yakıt hücreleri için MEA hazırlamada en önemli faktör, GDL ve membranın birbirine etkin bir şekilde bağlanmasıdır. Bu bağlantının etkinliğini belirleyen temel faktörler ise bu bileşenlerin birbirine sağlam şekilde yapışması, aralarında iyi bir elektriksel temas olması ve oluşan yapının yüksek mekanik mukavemete sahip olmasıdır. Bu birleştirmeyi sağlamak için farklı yöntemler kullanılabilir. En yaygın kullanılan yöntemler arasında GDL'yi membrana sabitlemek için ısı ve basınç kullanan sıcak presleme yöntemi yer almaktadır.

Sıcak presleme yönteminde, önceden katalizör katmanı ile kaplanmış membran veya GDL, sandviç benzeri bir yapıda bir araya getirilir. Bu yapıda ortada membran, diğer iki tarafta ise anot ve katot olmak üzere GDL yer alır. Daha sonra bu yapı, sıcak pres kullanılarak sıcaklık ve basınca maruz bırakılır. Uygulanan ısı, polimer membranın yumuşamasına ve GDL'nin gözenekli yapısına kısmen nüfuz etmesine olanak tanır.

Uygulanan basınç aynı zamanda, katmanların sıkıca birleşmesini sağlar. Soğuma sonrasında membran ve GDL ile arasında güçlü ve kalıcı bir bağ oluşur [40].

2.7.3. Yakıt hücresi testleri

Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin hücre içerisindeki aktivitesi, bu katalizörlerin en önemli performans kriterlerinden biridir. Bu performansın değerlendirilmesinde en temel yöntem, hücrenin ürettiği farklı akım yoğunluklarına karşı hücre voltajının incelenmesidir. Bu test sayesinde katalizörün aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve kütle taşınım kayıpları gibi performans kriterleri ölçülebilir. Tek hücre testi, MEA'nın yakıt hücresine yerleştirilmesiyle başlar. Montaj tamamlandıktan sonra hücre, sıcaklık, basınç ve gaz akış hızları gibi çeşitli parametrelerin hücre performansı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla yakıt hücresi test istasyonuna yerleştirilir. Test sırasında yakıt hücresine anotta hidrojen ve katotta oksijen veya hava beslenir. Bu gazlar, genellikle hücreye girmeden önce nemlendirilir. Hücrenin voltaj ve akım çıktıları, polarizasyon eğrisi oluşturmak için belirli aralıklarla ölçülür ve kaydedilir. Bu test sırasında kontrol edilebilecek parametreler arasında sıcaklık, basınç, gaz akış hızları, gazların stokiometrik oranları, gazların nem içerikleri ve hücreye uygulanan elektriksel yük gibi değişkenler bulunmaktadır. Bu hücre çalışma parametrelerinin yanı sıra, hücre hazırlanırken kullanılan parametreler de hücre performansını etkileyebilmektedir. Bu parametrelere örnek olarak MEA'nın homojenliği ve üretim kalitesi, hücreye uygulanan sıkıştırma basıncı, hücre içindeki su yönetimi, kullanılan gazların saflığı ve hücre şartlandırma süreçleri verilebilir.

2.7.4. Yakıt hücresi aktivite testlerinde deney tasarımının uygulanması

Önceki bölümde belirtilen parametrelerin etkin olarak kontrolü yakıt hücresi testlerinde ve bu hücrede kullanılan katalizörün performansının değerlendirilmesinde büyük bir önem taşımaktadır. Bu bağlamda, deney tasarımının kullanılması, gerekli deneme sayısını en aza indirirken elde edilen bilgi miktarını en üst düzeye çıkaracak şekilde deneyleri planlamak, yürütmek ve analiz etmek için kullanılmaktadır. Yakıt hücresi aktivite testlerine uygulandığında, hücre performansını etkileyen faktörlerin daha verimli ve kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesine olanak tanır.

Deney tasarımının ilk adımı, hücre performansını etkileyebilecek temel faktörleri belirlemektir. En yaygın faktörler arasında sıcaklık, gaz akış hızları ve nemlendirme yer almaktadır. İkinci adımda, tanımlanan her bir faktör için uygun seviyeler belirlenir. Bu

seviyelerin aralığı, gerçek uygulamalarda karşılaşılabilecek aralıkları kapsamalıdır. Faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri belirlendikten sonra, hangi tür deney tasarımının kullanılacağı seçilir.

Tam faktöriyel tasarım, seçilen faktörlerin ve seviyelerinin olası tüm kombinasyonları içermektedir. Olası tüm etkileşimlerin tam olarak anlaşılmasını sağlasa da, ancak çok sayıda faktör ve seviye söz konusu olduğunda uygulanması zaman maliyet açısından imkansız yakın olabilir. Bu durumda deneysel çalışma sayısını azaltmak için kesirli faktöriyel tasarım kullanılabilir. Bu tasarım, olası kombinasyonların yalnızca bir alt kümesini test ederken, ana etkilerin ve bazı etkileşimlerin tanımlanmasına izin verir. Taguchi yöntemi ise, faktör kombinasyonlarını test etmek için ortogonal diziler kullanır. Kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerini en aza indirmeye odaklanarak hücre performansını iyileştirebilecek sonuçlar sunar. Bu yöntemden elde edilen sonuçlara bağlı olarak, hücre performansını artıracak faktörlerin ve seviyelerin en uygun kombinasyonu belirlenebilir.

2.8. Literatürde Bulunan Çalışmaların İncelenmesi ve Özeti

Fan ve ark. tarafından, Pt/C ve Pt siyah katalizörlerini kullanarak, ölü uçlu anot ve katot (DEAC) modunda çalışan PEM yakıt hücresinde katalizörlerin bozunmasını inceledikleri çalışmada belirtilmektedir. Bu çalışmada, Pt/C katalizörlerinin, karbon desteği sayesinde Pt siyaha göre daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir. Pt siyahının ise yıgılma ve oksidasyona bağlı olarak verim kaybı yaşadığı, karbon desteğinin bu durumu azalttığı rapor edilmiştir [95].

Hoe ve ark., çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit (rGO) destekli platin katalizörlerini poliol indirgeme yöntemi ile sentezlemiştir. Farklı platin öncüllerinin, grafen oksidin oksidasyon seviyesinin ve pH'ın etkileri incelenmiştir. En uygun sentez koşulları, kloroplatinik asit kullanılarak, asidik ortamda (pH 2) ve yüksek oksidasyon seviyesine sahip grafen oksit ile elde edilmiştir. Bu koşulların, optimum parçacık boyutuna sahip ve destek üzerinde iyi şekilde dağılmış Pt nanoparçacıkları üretebildiğini belirtmişlerdir [16].

Qi ve ark. yaptıkları çalışmada, poliol yöntemi ile katalizör sentezi sırasında karbon destek eklenmesi sırasının nanoparçacık boyutu ve platin kullanımı üzerindeki etkilerini incelemiştir. İlk yöntemde (Pt/C-a), platin iyonları nanoparçacıklara indirgenmiş ve

ardından karbon destekler üzerine biriktirilmiştir. İkinci yöntemde (Pt/C-b), platin öncüsü nanoparçacıklara indirgenmeden önce karbon desteklere emdirilmiştir. Mikro gözenekli desteklerde, karbon destek eklenme sırasının Pt parçacık boyutunu etkilediği gösterilmiştir. Pt/C-a'da, Pt yüklemesi arttıkça parçacık boyutunda bir artış gözlenirken, Pt/C-b'de, Pt parçacık boyutları yükleme oranından bağımsız olarak sabit kalmıştır. Bu fark, karbon yüzeyi ile H_2PtCl_6 /etilen glikol çözeltisi arasındaki yüzey gerilimine bağlanmıştır. Ayrıca, Pt/C-a'nın daha küçük parçacık boyutları sayesinde, Pt/C-b'ye göre daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) ve aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [13].

Lv ve ark., çok duvarlı karbon nanotüp destekli platin katalizörünün sentezi için kullanılan poliol yönteminin, küçük ve homojen dağılmış Pt nanoparçacıkları üretimde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Yöntemin avantajının, basitliği ve nanoparçacıkların iyi bir şekilde dağılmasını sağlaması olduğunu, PEM yakıt hücrelerinde katalitik performansı artırmak açısından kritik olduğunu vurgulamışlardır [96].

Şanlı ve ark., PEM yakıt hücreleri için grafen destekli platin nanoparçacıklarının sentezinde, destek türü (grafen oksit, grafen nano plaka, ısıtılarak indirgenmiş grafen oksit) ve emdirme-indirgeme yöntemlerinin (etilen glikol geri akış, sodyum borhidrür indirgeme, askorbik asit indirgeme) etkilerini araştırmıştır. Grafen oksit (GO) destek malzemesi ile etilen glikol geri akış yönteminin, Pt dağılımı, parçacık boyutu (1,9 nm) ve elektrokatalitik aktivite açısından en iyi sonuçları verdiğini belirtmişlerdir [65].

Zeng ve ark., poliol yöntemiyle Pt/C katalizörlerinin sentezinde NaOH içeriği, sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkisini incelemişlerdir. Molce 2:1 oranında NaOH:Pt içeriğinin Pt kolloidlerinin oluşumunu iyileştirildiğini ve bu sayede destek üzerinde daha iyi oranda dağılmış Pt nanoparçacıkları oluştuğunu belirtmişlerdir. TEM analizleri, yaklaşık 3,2 nm boyutunda nanoparçacıkların elde edildiğini göstermiştir. Sentezlenen Pt/C katalizörü, ticari katalizörlere göre daha yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Çalışma, alkali içeriği ve ısıtma koşullarının hassas kontrolünün, yakıt hücresi uygulamaları için yüksek verimli Pt/C katalizörleri üretmek açısından kritik olduğunu ortaya koymuştur [97].

Sharma ve Andersen, Pt/C katalizörleri üzerine yaptıkları çalışmada, PEM yakıt hücresi katotlarından platinin geri kazanımını incelemiştir. Mikrodalga destekli poliol

yöntemi, basitliği, hızı ve platin türlerini indirgemedeki verimliliği nedeniyle tercih edilmiştir. Bu yöntem, pH ayarlaması da dahil olmak üzere sentez koşulları üzerinde kontrol sağlayarak, istenen 20:80 Pt ağırlık oranına ulaşmayı kolaylaştırmıştır. Ayrıca, geri dönüştürülmüş Pt/C katalizörlerinin yüksek elektrokimyasal performans gösterdiğini belirtmişlerdir [98].

Chiang ve Tseng, mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanılarak platin nanoparçacıkların titanyum oksit nanolifler üzerine biriktirilmesi üzerinde çalışmıştır. Kullandıkları yöntemde, etilen glikol hem çözücü hem de indirgeme ajanı olarak kullanılmıştır. Kullandıkları süreç, hekzakloroplatinik asidin (H_2PtCl_6) etilen glikol ile karıştırılması, pH'ın KOH ile 11'in üzerine ayarlanması ve ardından karışımın mikrodalga fırında ısıtılmasını içermiştir. Bu yöntem, platin iyonlarının hızlı bir şekilde indirgenerek nanolifler yüzeyinde homojen olarak dağılmış Pt nanoparçacıklarının oluşmasını sağladığını belirtmişlerdir. Kullandıkları mikrodalga destekli poliol yöntemi, 2,7 ile 3,1 nm arasında değişen büyüklüklerde Pt nanoparçacıkları üretmede etkili olmuştur [99].

Y. Li ve ark. tarafından yapılan çalışmada, farklı metal yüklemelerine sahip Pt/C katalizörleri (%21, %42, %61) mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. 950 W gücünde mikrodalga kullanılmış ve 160 °C'de 1 dakika boyunca ısıtma yapılmıştır. Platin nanoparçacıklarının, metal yüklemesine bağlı olarak 2,1–3,9 nm arasında ortalama boyuta sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tek seferde sentezlenen ve sonraki kullanımlar için bekletilen platin kolloidleri, üç aya kadar önemli bir bozulma göstermeden stabil kalmıştır [84].

Chen ve ark., çalışmalarında karbon nanotüp destekli Pt katalizörlerini mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlemiştir. Pt nanoparçacıklarının ortalama boyutunun 3,1 nm olduğu ve nanotüp yüzeyine homojen şekilde dağıldığını belirtmişlerdir. Katalizörlerin yüksek aktivitesinin, parçacık boyutunun homojenliği ve iyi dağılımına bağlı olduğu vurgulanmıştır. Mikrodalga destekli ısıtmanın, hızlı ve homojen bir ısıtma sağlayarak parçacık boyutu kontrolünü ve aktiviteyi artırdığı ifade edilmiştir [22].

Liu ve ark., PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere Vulcan karbon ve karbon nanotüp destekli Pt katalizörleri sentezlemiştir. Katalizör sentezinde mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanarak nano boyutta ve homojen dağılıma sahip Pt üretmeyi hedeflemişlerdir. Pt nanoparçacıklarının 2 ile 6 nm boyutunda olduğu ve hem Vulcan

hem de nanotüp desteklerinde eşit şekilde dağıldığını belirtmişlerdir. TEM ve XRD analizlerinin, Pt/Vulcan için $3,8 \pm 0,3$ nm, Pt/CNT için ise $3,6 \pm 0,3$ nm parçacık boyutunu gösterdiğini belirtmişlerdir. XPS analizinde ise Pt'nin çoğunun metalik formda olduğu, az miktarda Pt(II) ve Pt(IV) bulunduğu tespit edilmiştir [100].

Zagoraiou ve ark., poliol yöntemi ile karbon nanotüp destekli Pt-Co katalizörü sentezlemiştir. Çalışmanın amacı, katalizör sentezi için en uygun koşulları belirleyerek, pH ve reaksiyon süresinin nanoparçacıkların dağılımı ve oluşumu üzerindeki etkilerini incelemektir. Yüksek pH seviyelerinin alaşım oluşumunu iyileştirdiğini fakat karbon destek üzerinde dağılımın kötü şekilde etkilendiğini belirtmişlerdir. TEM görüntülerinden, düşük pH seviyelerinde, daha iyi dağılıma sahip nanoparçacıkların elde edildiğini, yüksek pH seviyelerinde ise kümelenme görüldüğünü belirtmişlerdir. pH ve reaksiyon süresinin etkin kontrolünün, nanoparçacık dağılımı ve alaşım oluşumu arasındaki dengeyi sağlamada kritik olduğunu belirtmişlerdir [101].

Lim ve ark., PEM yakıt hücrelerinde indirgenmiş grafen oksit destekli platin katalizörlerinin aktivitesinde farklı çekirdeklenme ve büyüme koşullarının etkisini incelemiştir. Mikrodalga destekli poliol yöntemi kullandıkları çalışmalarında çekirdeklenme ve büyüme sürelerini ayarlayarak parçacık boyutunu ve dağılımını optimize etmeyi hedeflemişlerdir. 10 saniye çekirdeklenme ve 50 saniye büyüme süresiyle sentezlenen katalizör, en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Kısa çekirdeklenme süresi (10 saniye), küçük Pt çekirdeklerinin oluşumunu sağlamış, daha uzun büyüme süresi (50 saniye) ise bu çekirdeklerin ortalama 2,16 nm boyutunda homojen büyüklükte nanoparçacıklara dönüşmesine olanak tanımıştır [6].

Chourashiya ve ark., ömrünü tamamlamış PEM yakıt hücrelerinden geri kazanılan platinin geri dönüştürülmesiyle yeni Pt/C katalizörleri üretmeyi amaçlamışlardır. Platin, elektrotlardan 1 M HCl ile çözülmüş ve poliol yöntemi kullanılarak Pt/C katalizörü sentezlenmiştir. TEM analizlerinde, ortalama 2,1–2,4 nm boyutlarında iyi dağılmış Pt nanoparçacıklarını gözlemlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanı $60 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuş ve bu değerlerin ticari katalizörlerin sahip olduğu değerler ile benzer olduğu belirtilmiştir [102].

Zhou ve ark., poliol yöntemi ile Pt/C katalizörlerinin sentezini incelemiştir. Çözelti pH'ı ve çözelti üzerinde bulunan gaz atmosferinin Pt nanoparçacık boyutu ve

yüklemesi üzerindeki etkilerini incelenmiştir. Çözeltinin alkaliliğini artırmanın, Pt kolloidleri ile karbon desteği arasındaki itici etkileşimler nedeniyle Pt yüklemesinde azalmaya yol açtığını Zeta potansiyel ölçümleriyle doğrulamışlardır. Çalışmalarında ortalama 2,8 nm boyutunda Pt nanoparçacıkları elde etmişlerdir [12].

Chu ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada, mikrodalga destekli poliol yöntemiyle Pt/C katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizörün performansı, reaksiyon çözeltisinin pH'ı ve mikrodalga ısıtma süresi tarafından önemli ölçüde etkilenmiştir. En iyi katalitik performans, pH 12 ve 40 saniyelik mikrodalga ısıtma süresi ile elde edilmiştir [17].

Lebegue ve ark. çalışmalarında mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanarak Pt/C katalizörlerinin sentezini incelemiştir. Sentez parametrelerini optimize etmek için Taguchi yöntemi ile deney tasarımı yaklaşımı kullanılmış ve ısıtma süresi, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler değerlendirilmiştir. 1600 W gücünde mikrodalga ile sentezlenen Pt/C katalizörleri, geleneksel ısıtma yöntemleriyle hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Mikrodalga destekli yöntem, ortalama 2,5 nm boyutunda Pt nanoparçacıkları üretmiştir. En iyi sentez koşulları, 100 °C sıcaklık, saniyede 0,1 saniyelik mikrodalga ısıtma süresi (~160 W eşdeğer güç) ve 40 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir [1].

Lee ve ark. çalışmalarında, Pt/C katalizörlerini poliol yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu süreçte, indirgeme ajanı derişimi, indirgeme sıcaklığı ve süresi gibi çeşitli parametreler kontrol edilmiştir. Optimum koşullar, 90 °C indirgeme sıcaklığı, 1:1 etilen glikol-su oranı ve 10 saat indirgeme süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, Pt nanoparçacıkları ortalama 1,2 nm boyutunda olup dar bir boyut dağılımı göstermiştir [2].

Bu literatür araştırması, Pt/C katalizörlerinin poliol yöntemi ile sentezine yönelik yapılan çalışmaları inceleyerek, karbon desteğinin, pH'ın, reaksiyon süresinin ve ısıtma türünün katalizör aktivitesi ve yapısı üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur. Karbon desteği, Pt nanoparçacıklarının homojen dağılımını sağlarken, mikrodalga ısıtma, konvansiyonel ısıtmaya kıyasla daha hızlı ve homojen bir ısıtma sunarak nanoparçacık boyutunun kontrolünü kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, pH ve reaksiyon sıcaklığının kontrolü, daha küçük ve destek üzerinde daha iyi dağılmış nanoparçacıkların elde edilmesini sağlamaktadır. Bu kapsamda yapılan literatür araştırması, tez kapsamında

katalizör sentezinde kullanılacak materyal ve yöntemin belirlenmesinde kritik bir rol oynamıştır.

Samancı ve Bayrakçeken, süperkritik CO₂ yöntemini kullandıkları çalışmada, basınç etkisi ile platin öncüsünün hızlı ve doğrudan yüklendiğini, böylece Pt nanoparçacıklarının destek malzeme üzerinde daha iyi şekilde dağıldığını belirtmiştir. Kullandıkları yöntem, küçük ve homojen yapıya sahip Pt nanoparçacıkları üretmiştir [103].

Elde edilen sonuçlar, katalizör sentezinde basıncın önemli bir etkisi olduğunu gösterse de, poliol yöntemi kullanılarak yapılan katalizör sentezi çalışmalarında basıncın etkisinin incelendiği tek çalışma aşağıda verilmektedir.

Erini ve ark., PtRhSn katalizörlerinin sentezi üzerinde farklı yöntemlerin etkilerini incelemiştir. Çalışmalarında, ortam basıncında ve otoklavda otojen basınç altında sentezlenen katalizörler karşılaştırılmıştır. Ortam basıncında sentezlenen katalizörlerin, aktivite açısından iyi ve yaklaşık 7 nm boyutunda, otoklavda sentezlenen katalizörlerin ise 8-16 nm arasında daha büyük ve düzensiz boyutlara sahip olduğunu belirtmişlerdir [104].

Ehteshami ve Chan, platine rutenyum (Ru) eklenmesinin, CO oksidasyonunu teşvik ederek PEM yakıt hücrelerinde CO toleransını artırdığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında belirtildiği üzere Ru, hidroksil gruplarının oluşumunu kolaylaştırarak Pt üzerindeki CO ile reaksiyona girip yüzeyden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, rutenyumun platinin elektronik yapısını değiştirerek Pt-CO bağımlı zayıflatmış ve CO oksidasyonunu hızlandırdığı belirtilmiştir. PtRu/C katalizörünün CO zehirlenmesini azaltmada etkili bir ticari katalizör olduğu vurgulanmıştır [59].

Wang ve ark., PtRu'nun, CO'yu etkili bir şekilde dönüştürebildiğini belirtmişlerdir. CO zehirlenmesinin, platin bazlı katalizörlerin aktif bölgelerini tıkayarak performanslarını ciddi şekilde engelleyebildiğini, Rutenyum eklenmesinin ise, CO'nun oksitlenmesini sağlayarak platin katalizöründe bulunan aktif bölgelerin deaktivasyonunu önlediğini ve katalizörün performansını koruduğunu belirtmişlerdir [105].

González-Quijano ve ark., poliol yöntemindeki sentez koşullarının PtRu/C katalizörleri üzerindeki etkilerini incelemeye devam etmiştir. Çalışmada, sentez sırasında kullanılan etilen glikol oranının PtRu alaşımının fizikokimyasal özellikleri ve

elektrokatalitik aktivitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yazarlar, yüksek etilen glikol içeriği ile sentezlenen PtRu/C katalizörlerinin daha düşük kristallite ve daha küçük parçacık boyutlarına (yaklaşık 1,65 nm) sahip olduğunu ve bu özelliklerin katalitik performansı artırdığını belirtmişlerdir. Çalışmaları, poliol yöntemindeki sentez koşullarının PtRu katalizörlerinin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynadığını vurgulamaktadır [106].

Harish ve ark., mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanarak Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörlerini sentezlemiştir. Çalışmaları, katalizörlerin sentez koşullarını optimize etmeye odaklanmıştır. Pt'nin 100 °C'de, Ru'nun ise 130 °C'de mikrodalga ısıtma ile 5 dakika içinde indirgendiklerini ve 2,5-3,0 nm boyutlarında iyi dağılmış nanoparçacıklar elde edildiğini belirtmişlerdir [78].

Lee ve ark., çalışmalarında poliol yöntemi kullanılarak PtRu/C katalizörlerini sentezledikleri çalışmada etilen glikol içindeki Pt ve Ru tuzları çözeltisinin 190 °C üzerindeki sıcaklıklarda olmasının PtRu (1:1) alaşımı oluşumunda kritik rol oynadığını belirtmiştir [107].

Gue ve ark., çalışmalarında poliol yöntemi kullanarak PtRu/C ve PtRu siyahı katalizörlerini, Pt:Ru oranı 1:1 olacak şekilde sentezlemiştir. PtRu/C, PtRu siyah katalizörüne kıyasla daha iyi nanoparçacık dağılımı göstermiş, PtRu siyah ise belirgin kümelenme sergilemiştir. Karakterizasyon çalışmaları PtRu/C'nin PtRu siyahına kıyasla daha yüksek Ru utilizasyonu ve katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir [108].

Liu ve ark., çalışmalarında, Vulcan karbon destekli Pt ve PtRu katalizörlerini mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Katalizörler, kapsüllenmiş kolloidler olarak hazırlanmıştır. Ru eklenmesi sayesinde katalizörün, yüzeyi zehirleyen karbon bazlı türlerin birikimine karşı daha toleranslı olduğunu belirtmişlerdir [109].

Yukarıda verilen çalışmalara dayanarak, Pt/C katalizörlerine Ru eklenmesiyle sentezlenen PtRu/C katalizörlerinin, özellikle PEM yakıt hücrelerinde CO zehirlenmesinin önlenmesinde kritik bir rol oynadığı görülmektedir. Ayrıca, bu katalizörlerin daha küçük ve homojen dağılımlı nanoparçacıklar oluşturduğu, dolayısıyla yüksek elektrokimyasal aktivite sergilediği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu bilgilere bağlı olarak, bu tez çalışmasında geliştirilen yöntem, Ru/C ve PtRu/C

katalizörlerinin sentezinde kullanılmak üzere uyarlanmış ve yöntem üzerinde gerekli modifikasyonlar yapılmıştır.

Thepkaew ve ark., PEM yakıt hücrelerinin performansını etkileyen çalışma parametrelerini belirlemek için 2ⁿ tam faktöriyel tasarım kullanmıştır. Çalışmada üç temel değişken incelenmiştir: karbon desteği türü (Vulcan XC 72R ve Black Pearls 2000), Pt yüklemesi (0,1 ve 0,5 mg/cm²) ve Nafion içeriği (%10 ve %60). Özellikle karbon desteği ve Nafion içeriği arasındaki etkileşimlerin katalizör tabakası performansını belirlemede kritik rol oynadığı tespit edilmiştir. En uygun katalizör katmanının 0,5 mg/cm² Pt yüklemesi, %30 Nafion içeriği ve Vulcan karbon desteği ile sağlandığı belirtilmiş, bu koşulların proton iletkenliği ile aktif yüzey alanı arasında ideal bir denge sunarak yakıt hücresi performansını artırdığı rapor edilmiştir [110].

Chowdhury ve Gladen, yüksek sıcaklıklı PEM yakıt hücrelerinde sıcaklık, basınç ve yakıt-hava stokiyometrisinin etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlara göre, yakıt hücresi performansını en büyük oranda etkileyen faktörler sıcaklık ve katot basıncı olmuştur. En iyi performans, 160 °C sıcaklık ve 1,5 bar katot basıncında elde edilmiştir. Stokiyometrinin genel olarak performans üzerinde daha düşük bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir [111].

Askaripour ve ark., çalışmalarında PEM yakıt hücresi performansının hücre sıcaklığı ve basınçtan büyük ölçüde etkilendiğini belirtmektedir. Hücre sıcaklığının yükselmesi, proton değişim membranının iyonik iletkenliğini artırarak ohmik kayıpları azaltmakta ve elektrotlardaki reaksiyon kinetiğini iyileştirmektedir. Buna bağlı olarak, yakıt hücresi performansının iyileştirilmesi için sıcaklık ve basıncın dikkatlice optimize edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır [112].

Gomez ve ark., nemlendirme, stokiyometri ve akım yükü gibi parametrelerin PEM yakıt hücresi yığını üzerindeki performans etkilerini araştırmıştır. Çalışmada, 24 hücreli hücre yığını üzerinde yapılan deneysel testler ile çeşitli koşullardaki su ve gaz yönetimini incelemek amacıyla sayısal simülasyonlar birleştirilmiştir. Sonuçlar, düşük çalışma akımları ve düşük katot stokiyometrisinin gaz ve su yönetimini iyileştirerek anot tarafında azot geçişini ve sıvı birikimini azalttığını göstermiştir. Ancak, daha yüksek çalışma akımları ve stokiyometrilere, su taşkını ve gaz geçişi nedeniyle performans düşüşlerine yol açmıştır [113].

Endoo ve ark., PEM yakıt hücreleri MEA hazırlamada önemli değişkenleri belirlemek amacıyla deney tasarımı çalışması yapmışlardır. Çalışmada, en uygun koşulların 80 °C'de hava atmosferinde kurutma ve katalizör katmanında %15 Nafion içeriği olduğu belirtilmiştir. Bu koşullar, katman yapısını önemli ölçüde iyileştirerek katalizör ütilizasyonunu artırmış ve ticari MEA'ların elde ettiği akım yoğunluklarının yaklaşık %70'ine ulaşmıştır. Kurutma süresi ve PTFE miktarının performans üzerinde minimal etkisi olduğu görülürken, hava atmosferinde daha düşük kurutma sıcaklığı en iyi sonuçları sağlamıştır [114].

Wang ve ark., PEM yakıt hücresinin performansında anot nemlendirmesi, katot nemlendirmesi, hücre çalışma sıcaklığı ve hava stokiyometrik oranı gibi çeşitli faktörlerin etkisini deney tasarımı kullanarak incelemiştir. Sonuçlar, hava stokiyometrik oranının en etkili faktör olduğunu, bunu katot nemlendirme ve hücre çalışma sıcaklığının izlediğini göstermiştir. Anot nemlendirmenin ise yakıt hücresi performansı üzerinde düşük bir etkisi olduğu belirtilmiştir. En iyi performansın %70-90 katot nemlendirme, 70°C hücre çalışma sıcaklığı ve 2,2-2,5 aralığında hava stokiyometrik oranında elde edildiğini belirtmişlerdir [115].

Karthikeyan ve ark., çalışmalarında Taguchi yöntemi kullanarak basınç, gaz difüzyon tabakası gözenekliliği ve kalınlığı, akış kanalı boyutları, kaburga genişliği, elektrot kalınlığı ile anot ve katot akış hızları dahil olmak üzere on farklı faktör incelenmiştir. Basıncın yakıt hücresi performansı üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu, belirtilmiştir [116].

Bu literatür bilgisine dayanarak, yapılan çalışmada anot tarafında hidrojen besleme hızı, katot tarafında hava besleme hızı ve hücre sıcaklığının yakıt hücresi performansı üzerindeki etkileri deney tasarımı destekli çalışmalar ile incelenmiştir. Özellikle hidrojen ve hava besleme hızlarının, yakıt hücresindeki reaktantların katalizör yüzeyine ulaşmasını etkileyen kritik faktörler olması, bu parametrelerin dikkatli bir şekilde optimize edilmesini gerektirmiştir. Ayrıca hücre sıcaklığı, membran iletkenliği ve reaksiyon kinetikleri üzerinde doğrudan etkili olduğu için, optimum sıcaklık seviyelerinin belirlenmesi de büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda deneyler, Taguchi yöntemi kullanılarak planlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler, kimyasallar, cihazlar ve yöntemlere ilişkin bilgiler sunulmaktadır.

3.1. Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallara ait bilgiler Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formül
Azot	N ₂
Deiyonize Su	H ₂ O
Dihidrojen Hekzakloroplatinat(IV) Hekzahidrat	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O
Etıl Alkol	C ₂ H ₅ OH
Etilen Glikol	C ₂ H ₆ O ₂
Hidrojen	H ₂
Hidroklorik Asit	HCl
İzopropil Alkol	C ₃ H ₇ OH
Kuru hava	N ₂ (%79) O ₂ (%21)
Nafion 2021 Çözültisi	C ₇ HF ₁₃ O ₅ S
Rutenyum Klorür	RuCl ₃
Saf Su	H ₂ O
Sodyum Hidroksit	NaOH
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄
Vulcan Karbon	C

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların listesi Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2. *Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar*

Cihaz	Marka	Model
Hassas Terazı	Mettler Toledo	ME204
Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı	Heidolph	MR 3001 K.
Etüv	Ecocell	
XRD Cihazı	Rigaku	Miniflex 600
TGA Cihazı	Netzsch	STA 6000
FT-IR Cihazı	Thermo Scientific	Nicolet IS10
BET Analiz Cihazı	Micromeritics	ASAP 2020
SEM Analiz Cihazı	ZEISS	SUPRA 50 VP
Tüp Fırın	PTF 12/150/450	Protherm
Yakıt Hücresi Test İstasyonu	Er-Des	FCTR200
Sıcak Pres	Er-Des	Özel Üretim
Isıtmalı Vakum Plaka	Er-Des	Özel Üretim
Vakum Pompası	Vacuubrand	MZ 2C NT
Ceketli Isıtıcı	Isopad	
Isıtmalı Su Banyosu	Lab Companion	BW-10H

3.3. Deneyisel Yöntem

Bu tez çalışmaları kapsamında sentezlenen Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan yöntemler bu bölümde verilmektedir. Tüm katalizörlerde hedeflenen metal yükleme oranı ağırlıkça %20'dir. Bu oran, literatür araştırmasında verilen çalışmalara bağlı olarak en yaygın kullanılan oran olduğu için seçilmiştir.

3.3.1. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentez

Tez kapsamında yapılan katalizör sentezi çalışmalarına Pt/C katalizörü ile başlanmıştır. Bu yöntemin kullanılmasının temel amacı, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırma yaparak elde edilen sonuçları değerlendirmek, gelecekteki çalışmalara referans oluşturmak ve yöntemin uygulanabilirliğini doğrulamaktır. Bu yöntem, literatürde tarif edilen adımlar izlenerek uygulanmış ve elde edilen sonuçların literatürde belirtilenlerle uyumlu olup olmadığı kontrol edilmiştir [13].

Bu yöntem kullanılarak yapılan katalizör sentezi Şekil 3.1'de verilen geri yoğunlaştırma sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yönteminde kullanılan geri akışlı sentez sistemi

Bu yöntem kullanılarak katalizör sentezlemede izlenen adımlar ve bu adımlarda yapılan gözlemler aşağıda verilmektedir.

- Hesaplanan miktarda hekzakloroplatinik asit çözeltisi (0,033 g Pt eşdeğeri), etilen glikol çözeltisine (30 mL) eklenir
- 30 dakika manyetik karıştırma yapılır
 - Hazırlanan çözelti bu aşamada açık sarı renge sahiptir
- 1,0 M NaOH çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'ı 12-12,5' e ayarlanır
- Çözelti 140 °C sıcaklığa geri yoğunlaştırucu kullanarak literatürde belirlenen yöntem ve sürede ısıtılır
- 180 dakika manyetik karıştırma yapılır
 - Isıtma sırasında çözelti koyu kahverengi rengine döner ve bu durum Pt kolloidlerinin oluştuğunu göstermektedir
- Çözelti 80 °C sıcaklığa soğutulur
- Hesaplanan miktarda Vulcan karbon eklenir
- 80 °C sıcaklıkta, 30 dakika süresince ısıtmalı/manyetik karıştırmalı su banyosunda karıştırılır
- 1,0 M HCl kullanılarak çözelti pH'ı <2' ye ayarlanır

- Çözelti 80 °C sıcaklıkta geri yoğuşturucu altında 60 dakika karıştırılır
- Çözelti oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür
- Deiyonize su ile pH yaklaşık 7 olana dek yıkanır
- Etüvde 105 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulur
- 200 °C sıcaklıkta, azot atmosferinde, 2 saat süreyle kalsinasyon işlemi yapılır

Yukarıda belirtilen işlemler sonucunda elde edilen Pt/C katalizörü, karakterizasyon çalışmaları için hava sızdırmaz kaplarda saklanmıştır.

3.3.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile atmosferik basınçta sentez

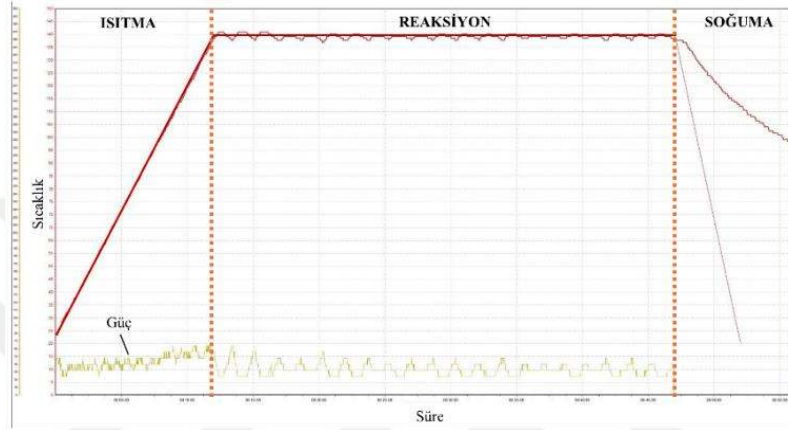
Atmosferik basınçta mikrodalga destekli ısıtma kullanılan poliol sentez yönteminde, Milestone Start S mikrodalga sentez ünitesi kullanılmıştır. Sistemin fotoğrafı Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Mikrodalga destekli poliol sentezinde kullanılan sentez sistemi

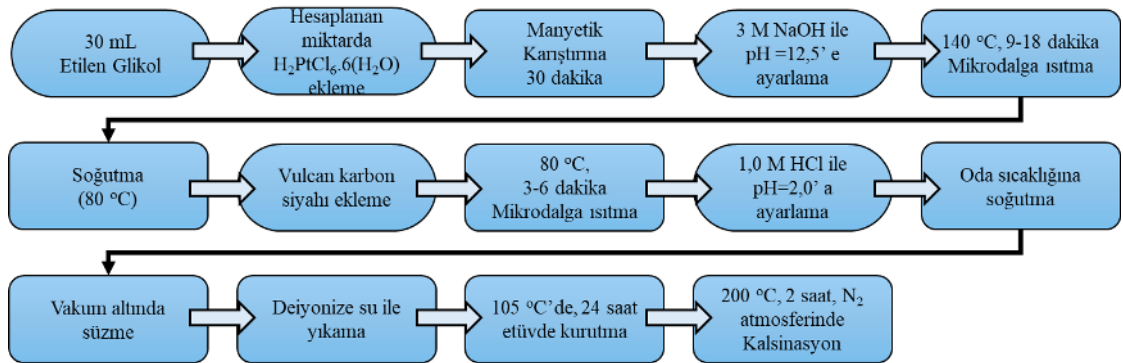
Sistem, 1000 W maksimum güce sahiptir ve değişken güçte mikrodalga ısıtma yapabilmektedir. Sıcaklık kontrolü uzaktan ölçüm ile kızılötesi termometre veya doğrudan çözelti içerisinden ölçüm için ısılıçift ile yapılabilmektedir. Isıtma hızının ve

reaksiyon sıcaklığının kontrolü cihaz tarafından yazılım yardımıyla yapılmaktadır. Farklı reaktör türleri ile 100 bar basınç ve 300 °C sıcaklık üst limitlerinde çalışabilmektedir. Çalışma sırasında sistem yazılımı tarafından kontrol edilen ısıtma, reaksiyon, soğuma adımları ve sistem tarafından kullanılan mikrodalga gücünün örnek gösterimi Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Mikrodalga sisteminde reaksiyon sırasında sıcaklık ve güç kontrolü

Mikrodalga destekli ısıtmanın, konvansiyonel ısıtmaya kıyasla nanoparçacık sentezini daha hızlı bir şekilde gerçekleştirebildiği bilinmektedir. Bu etkinin ayrıntılı olarak incelenebilmesi amacıyla, konvansiyonel ısıtmanın 180 dakikalık süresine kıyasla, 9 ve 18 dakika gibi daha kısa reaksiyon sürelerinde sentez çalışmaları yapılmıştır. Bu sistemde yapılan çalışmaların ilerleyişi, Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile atmosferik basınçta katalizör sentezi çalışmaları için kullanılan yöntem

Bu çalışmaların amacı, ileride yapılacak araştırmalara temel oluşturmak ve reaksiyon süresinin sentezlenen katalizörün yapısına olan etkilerini olmuştur

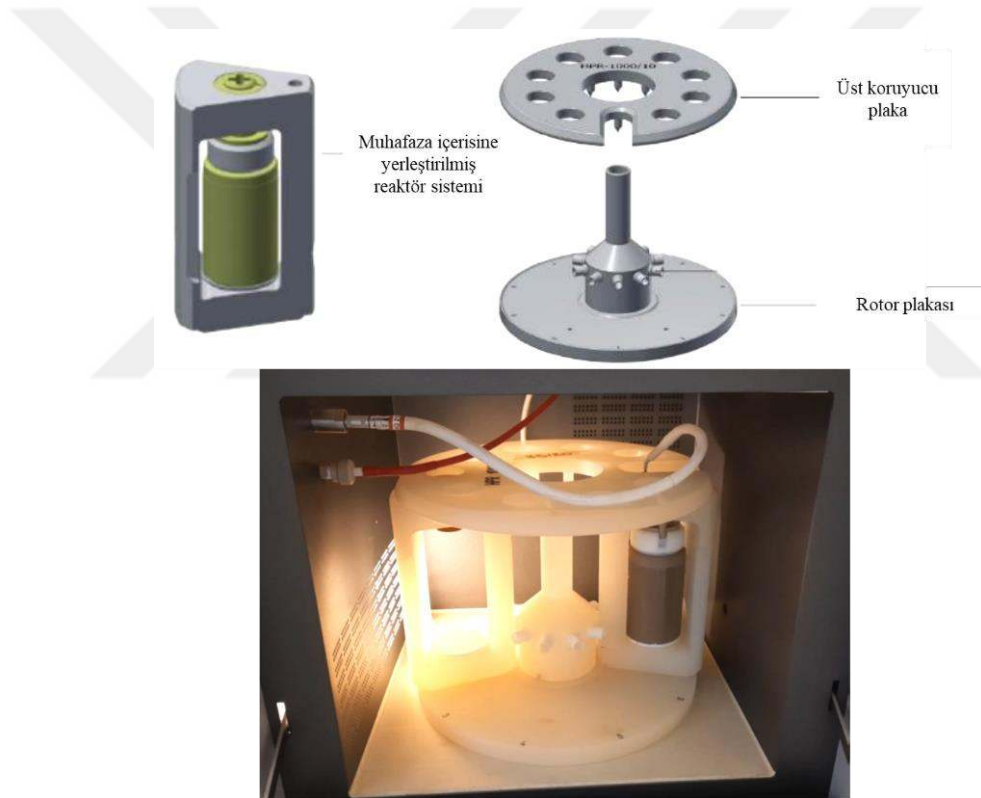
3.3.3. Mikrodalga destekli polioli yöntemi ile yüksek basınçta sentez

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların temelini oluşturan basınç altında polioli yöntemiyle katalizör sentezinde, Milestone Start S sistemine entegre edilmiş HPR-1000/10S reaktör sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, modifiye Teflon'dan üretilmiş olup, 100 bar basınca ve 250 °C sıcaklığa dayanıklıdır. Reaktörün hacmi 100 mL'dir ve sıcaklık kontrolü, çözelti içine yerleştirilen ısılıçift ile sağlanmaktadır. Basınç ölçümleri ise reaktör içerisinden doğrudan alınmakta olup, 0,1 bar hassasiyetle kaydedilmektedir. Şekil 3.5'te, bu reaktör sistemini oluşturan parçaların görünümü ve çizimi sunulmaktadır.



Şekil 3.5. Mikrodalga destekli polioli yöntemi ile yüksek basınçta katalizör sentezi çalışmalarında kullanılan reaktör sisteminin genel görünümü ve bu sistemi oluşturan parçalar

Reaktör, mikrodalga sentez sistemi içerisine özel bir rotor plakası yardımıyla yerleştirilmekte ve sıcaklık ile basınç ölçümleri için gerekli bağlantılar yapılmaktadır. Sistem, mikrodalga ünitesi içerisine yerleştirildikten sonra, reaktör içerisinde sıcak nokta oluşumunu önlemek amacıyla "twist" fonksiyonu devreye alınmıştır. Bu fonksiyon, haznenin bulunduğu platformun yaklaşık 330 derecelik tekrarlayan sağ-sol dönme hareketleri yaparak merkezi eksen etrafında dönmesini sağlamaktadır. Bu sayede hem homojen bir ısıtma sağlanmış hem de sıcak nokta oluşumunun önüne geçilmiştir. Reaktörün sistem içerisine yerleştirilmesinde kullanılan rotor aparatı ve sistem içerisindeki görüntüsü Şekil 3.6'da verilmektedir.



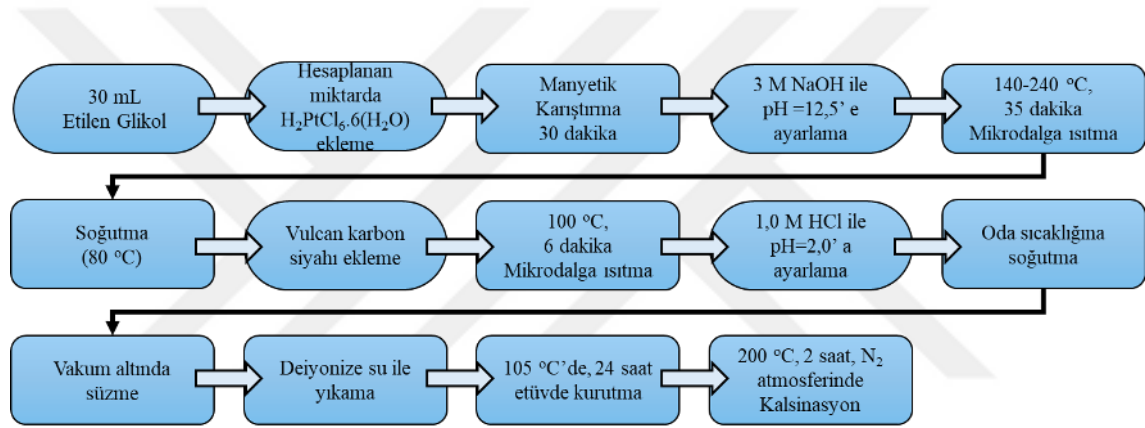
Şekil 3.6. HPR-1000/10S reaktör, rotor aparatı ve bu parçaların mikrodalga sentez ünitesi içerisindeki görüntüsü

Şekilde gösterilen sistem kullanılarak gerçekleştirilen katalizör sentezi çalışmaları, bu tez kapsamında yapılan yöntem geliştirme çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Bu doğrultuda, mikrodalga destekli ısıtma yöntemiyle, basınç altında Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin sentezinde kullanılan yöntemlerin ayrıntıları ve incelenen parametreler ise alt bölümler halinde verilmektedir.

3.3.3.1. Pt/C katalizörlerinin sentezinde basıncın ve reaksiyon sıcaklığının etkisi

Pt/C katalizörleri, Bölüm 3.3.3’de verilen yöntem ve ekipman kullanılarak sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin sentezi sırasındaki reaksiyon sıcaklıkları, kullanılan reaktör sisteminin üst limitlerini de göz önüne alarak, 140, 160, 180, 200, 210, 220, 230 ve 240 °C olarak belirlenmiştir.

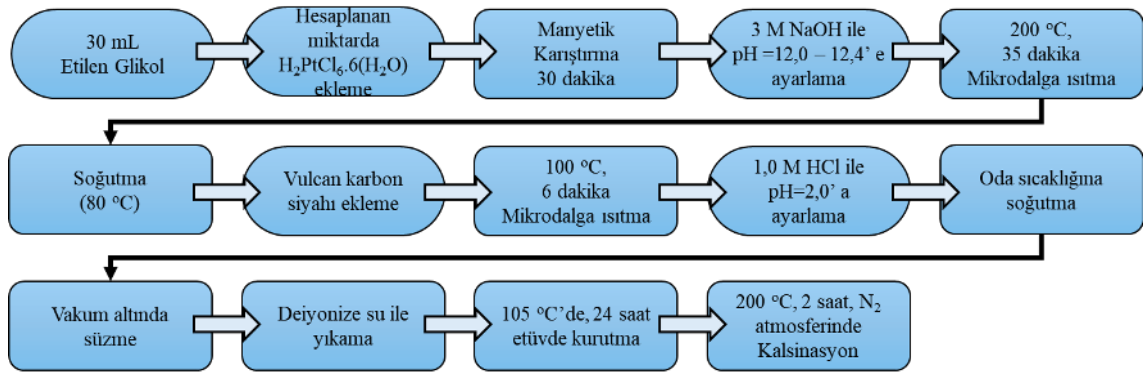
Poliol yönteminin atmosferik basınç altında kullanıldığı yöntemlerde ulaşılabilecek maksimum sıcaklığın ~198 °C (etilen glikol’ün kaynama sıcaklığı) olduğu da göz önünde bulundurularak, 200 °C ve üzeri sıcaklıklar daha detaylı adımlar ile incelenmiştir. Şekil 3.7’de bu çalışmalar kapsamında kullanılan yöntemin akış şeması verilmektedir.



Şekil 3.7. Pt/C katalizörlerinin sentezinde basınç ve reaksiyon sıcaklığının incelendiği çalışmalarda izlenen yöntem

3.3.3.2. Pt/C katalizörlerinin sentezinde pH etkisi

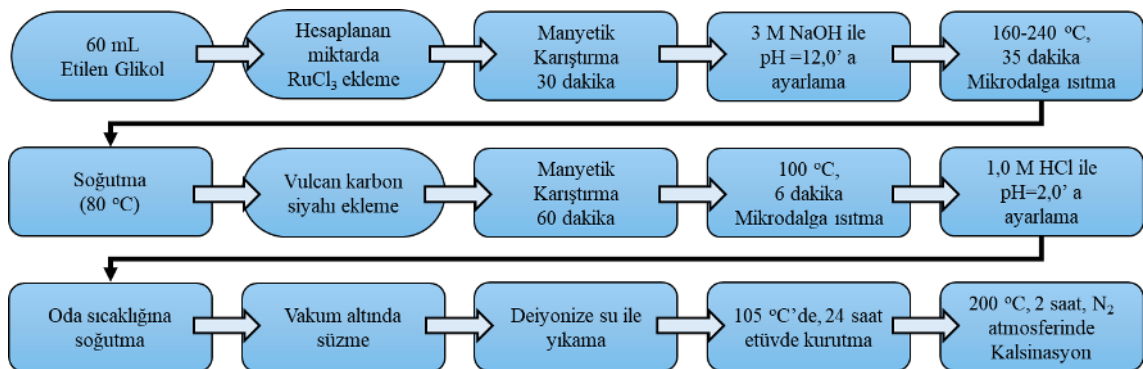
Önceki bölümde verilen, yüksek sıcaklık ve basınçta Pt/C katalizörü sentezi sırasında gözlemlenen metal kümelenmesi sorununun çözümüne yönelik en uygun pH değerinin belirlenebilmesi için 12,1, 12,2, 12,3 ve 12,4 pH değerlerinde katalizör sentezi yapılmıştır. Bu çalışmalarda da önceki dönemlerde kullanılan mikrodalga destekli basınçlı poliol yöntemi kullanılmıştır. Şekil 3.8’de bu çalışmalar kapsamında kullanılan yöntemin akış şeması verilmektedir.



Şekil 3.8. Pt/C katalizörlerinin sentezinde pH etkisinin incelendiği çalışmalarda izlenen yöntem

3.3.3.3. Ru/C katalizörlerinin sentezinde basıncın ve reaksiyon sıcaklığının etkisi

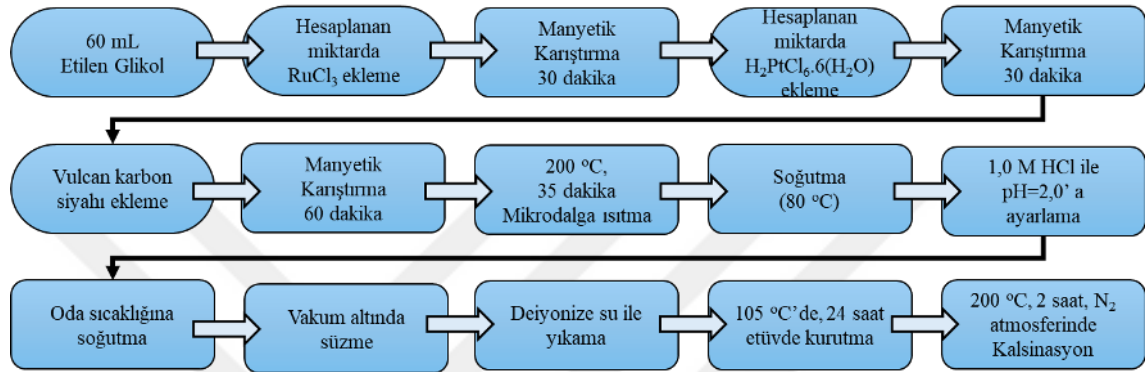
Pt/C katalizöründe kullanılan sentez yöntemi kullanılarak Ru/C katalizörü için de %20 metal yüklemesi hedeflenmiştir. Ru/C katalizörleri, 160, 200 ve 240 °C sıcaklıklarda, pH=12 koşulunda sentezlenmiştir. Metal nanoparçacık sentezi tamamlandıktan sonra karbon siyahı eklenmiş ve pH 2'ye düşürülmüştür. Bu aşamadan sonra 30 dakika boyunca manyetik karıştırma yapılması, Ru metalinin karbon destek üzerine tutunmasında olumlu sonuç verdiği için bu yöntemin son basamağında 30 dakikalık manyetik karıştırma adımı yer almıştır. Şekil 3.9'da bu çalışmalar kapsamında kullanılan yöntemin akış şeması verilmektedir.



Şekil 3.9. Ru/C katalizörlerinin sentezinde basınç ve reaksiyon sıcaklığının incelendiği çalışmalarda izlenen yöntem

3.3.3.4. PtRu/C bimetalik katalizörlerinin sentezi

Şekil 3.10'da bimetalik PtRu/C katalizörlerinin eş zamanlı indirgenmesi ile sentezlenmesinde kullanılan ve önceki bölümde belirtildiği üzere modifiye edilen yöntem gösterilmektedir. Bu modifikasyon, her iki metalin aynı anda indirgenerek katalizör yüzeyine yüklenmesini sağlamak amacıyla yapılmıştır.



Şekil 3.10. PtRu/C katalizörlerinin eş zamanlı indirgeme ile sentezlendiği çalışmalarda izlenen yöntem

3.4. Bilgisayar Programları

Mikrodalga sentez ünitesi tarafından kaydedilen veriler Milestone EasyDoc 3 yazılımı ile kaydedilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların düzenlenmesi, veri işleme ve grafiğe geçirilmesi Origin yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TEM ve SEM analizlerinden elde edilen görüntülerde ortalama parçacık boyutu belirleme çalışmalarında ImageJ yazılımı kullanılmıştır. Tez çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen, katalizörlerin PEM yakıt hücresinde aktivite belirleme çalışmalarında hücre sıcaklığı, hava besleme hızı ve hidrojen besleme hızı gibi parametreler incelenmiş, bu çalışmalarda MiniTab v22 yazılımı kullanılmıştır.

3.5. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu

Önceki bölümde belirtilen yöntemler ile sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon işlemlerinin detayları bu bölümde verilmektedir.

3.5.1. FTIR analizleri

Karbon destek malzemesi ve sentezlenen katalizörlerin yüzeyindeki kimyasal etkileşimleri ve fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla, ATR modunda çalışan Thermo

Fisher Scientific Nicolet IS10 spektrometresi kullanılarak FTIR spektrumları kaydedilmiştir. 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan FTIR spektrometresi Şekil 3.11’de verilmektedir.



Şekil 3.11. FTIR analizinde kullanılan spektrometre

3.5.2. TGA & DTG analizleri

Sentezlen katalizörlerdeki Pt yüklemesini belirlemek amacıyla Bölüm 2.6.2’de verilen literatür bilgisine dayanarak, TGA kullanılmıştır. TGA yönteminin, katalizörde Pt oranının belirlenmesinde İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) gibi diğer analiz yöntemleriyle tutarlı sonuçlar verdiği bilinmektedir [23].

Analizler, Perkin Elmer STA 6000 termal analiz cihazında, alümina örnek kabında, 50 mL/dk kuru hava akışı altında, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 850 $^{\circ}\text{C}$ üst sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. Pt yüklemesi, analiz sonrasında kalan ağırlık yüzdesinden belirlenmiştir. Kullanılan termal analiz cihazı Şekil 3.12’de verilmektedir.



Şekil 3.12. TGA/DTG analizinde kullanılan termal analiz cihazı

3.5.3. BET analizleri

BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanını, gözenek

dağılımını, boyutunu ve hacmini belirlemek amacıyla Şekil 3.13’de verilen BET analizi Micromeritics ASAP 2000 sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler, 200 °C’de (5 °C/dk ısıtma hızıyla) 3 saat boyunca <0,05 mmHg basınç altında (5 mmHg/s vakum hızıyla) gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey alanı, BET denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Mikrogözenek hacmi, t-plot yöntemi ile belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi, $p/p_0 = 0,98$ noktasında hesaplanmıştır. Gözenek boyutu dağılım eğrisi, BJH yönteminin desorpsiyon izoterminden elde edilen veriler kullanılarak çizilmiştir.



Şekil 3.13. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizlerinde kullanılan cihaz

3.5.4. XRD analizleri

Sentezlenen katalizörlerdeki platin ve rutenyum metallerinin kristal yapısını ve boyutunu belirlemek amacıyla, Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörleri ve Vulcan karbonun XRD desenleri, $CuK\alpha$ ışınması kullanılarak Şekil 3.14’de verilen Rigaku XRD MiniFlex 600 cihazında kaydedilmiştir.



Şekil 3.14. XRD analizlerinde kullanılan cihaz

Tarama hızı 5 °/dk, adım boyutu 0,02° olarak kullanılmış ve 5°<2θ<85° aralığında ölçümler yapılmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapısı, literatürdeki belirtilen bulgularla karşılaştırılarak tanımlanmıştır. Pt kristal boyutları, temel olarak (220) düzlemine ait Pt piki, Ru kristal boyutları ise (101) düzlemine ait Ru piki üzerinde Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Debye-Scherrer denklemi, Eşitlik (3.1)'de verilmektedir. Hesaplamada kullanılan piklerin yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) değerleri, kırınım pikleri üzerinde Origin yazılımı kullanılarak Gauss uyumlu eğriler yardımıyla elde edilmiştir.

$$D = \frac{0,94\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Burada, D nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu, λ X-ışını dalga boyunu, B pikin radyan cinsinden FWHM değerini, θ ise pikin kırınım deseninde görüldüğü açıyı ifade etmektedir.

3.5.5. SEM-EDX analizleri

SEM görüntüleme ve EDX analizleri, katalizörlerin yüzey morfolojisini, yapısını ve bileşimini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada, 15-20 kV hızlandırma voltajları ile farklı büyütmelerde (50.000x' e kadar) görüntüleme yapılmış, bu amaç doğrultusunda Zeiss Supra 50 VP cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 3.15'de verilmektedir.



Şekil 3.15. SEM-EDX analizlerinde kullanılan cihaz

Örnekler, katalizör parçacıklarının etanol içinde karıştırılarak süspansiyon oluşturulmasıyla hazırlanmıştır. Bu süspansiyon, cam lamel üzerine damlatılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Görüntüleme öncesinde, elektron iletkenliğini sağlamak amacıyla örnekler Au–Pd kaplama yapılmıştır.

3.5.6. TEM analizleri

Katalizör üzerindeki metal nanoparçacıklarının boyutu, dağılımı ve morfolojisi, 100 kV hızlandırma voltajında çalışan Hitachi HT7800 cihazı kullanılarak incelenmiştir. Örnekler, Pt/C katalizörlerinin etanol süspansiyonları kullanılarak formwar/karbon ızgaraları üzerine hazırlanmıştır. Pt parçacıklarının boyutları, TEM görüntülerinde rastgele seçilen yüz parçacıktan hesaplanmıştır.

3.5.7. CV analizleri

Katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanını belirlemek için döngüsel voltametri (CV) kullanılmıştır. Tipik bir üç elektrotlu hücre düzeni, Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat cihazına bağlanarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşıt elektrot olarak ise Pt folyo (6 mm × 6 mm) kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, 0,07 cm² çalışma alanına sahip camsı karbon elektrodudur. Üç elektrotlu hücre sisteminin görüntüsü Şekil 3.16'da verilmektedir.



Şekil 3.16. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

Bu çalışmadaki potansiyeller Eşitlik (3.2) kullanılarak, tersinir hidrojen elektrodu (RHE) potansiyeline dönüştürülmüştür [117].

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,197 + 0,059 \times \text{pH} \quad (3.2)$$

Elektrolit olarak 0,5 M H₂SO₄ kullanılmış ve üç elektrotlu hücrede kullanılmadan önce, içerisinde çözünmüş olan gazlardan arındırılması amacıyla 30 dakika boyunca nitrojen ile süpürme işlemi uygulanmıştır. Camsı karbon elektrodu, 0,05 µm alümina çözeltisi ile ayna parlaklığına sahip olana kadar parlatılmış, deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Katalizör mürekkebi, literatürde belirtilen yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır [16, 118, 119]. Katalizör mürekkebinin hazırlamak için, TGA sonuçlarına bağlı olarak belirlenen miktarda Pt/C katalizörü 5 mL izopropil alkol ile karıştırılmıştır. Karışıma 42 µL %20 ağırlıkta Nafion çözeltisi eklenmiş ve ardından ultrasonik su banyosunda 30 dakika karıştırılmıştır. 16 µL çözelti mikropipet yardımıyla camsı karbon elektroduna damlatılmış ve oda sıcaklığında nitrojen akışı altında kurutulmuştur. Analiz öncesinde elektrot yüzeyini temizlemek amacıyla, elektrot potansiyeli 0,0 ile 1,2 V arasında (Ag/AgCl'ye göre), 100 mV/s tarama hızıyla döngüsel olarak değiştirilmiş ve temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Temizlik işleminden sonra voltamogramlar, -0,2 ile 1,2 V (Ag/AgCl'ye göre) arasında 20 mV/s tarama hızıyla kaydedilmiştir. Elektrokimyasal yüzey alanı, literatürde belirtilen yöntem referans alınarak hesaplanmış ve 1 cm² elektrot alanına göre normalize edilmiştir [16]. Katalizörlerin ECSA hesaplamasında Eşitlik (3.3) kullanılmıştır.

$$ECSA (m^2/g Pt) = \frac{Q_H}{\Gamma \times L} \quad (3.3)$$

Burada “Q_H”, atomik hidrojen yük yoğunluğunu (C/m²), “Γ”, Pt yüzeyinde tek katmanlı hidrojenin indirgenmesi için gereken yükü (210 µC/cm²), “L” ise elektrot yüzeyindeki Pt yükleme oranını (g Pt/m²) belirtmektedir. Q_H değeri, CV grafiğinde hidrojen desorpsiyonuna bağlı olarak oluşan piklerin (-0,2 – 0,1 V) alanının tarama hızına bölünmesi ile hesaplanmıştır. CV grafiklerinden ve Eşitlik (3.3)’den yararlanılarak, hidrojen desorpsiyonu pikinin alanına bağlı olarak ECSA hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

3.5.8. LSV analizleri

Doğrusal taramalı voltametri, sentezlenen katalizörlerin, Hidrojen Gelişimi Reaksiyonu (HER) aktivitesini incelemek için kullanılmıştır. Literatürde belirtilen yöntem doğrultusunda, 0,1 M H₂SO₄ elektroliti kullanılarak CV analizlerinde kullanılan üç elektrotlu hücre sisteminde çalışmalar gerçekleştirilmiştir [120].

3.5.9. UV-Vis analizi

Pt kolloid oluşumunun ve Pt^{4+} iyonlarını Pt^0 nano parçacıklarına indirgenmesinin zamana bağlı olarak nicel analizi amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında gerçekleştirilen analizler Shimadzu UV-2600 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için reaksiyon koşulları 140 °C sıcaklık, 35 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiş, atmosferik basınçta mikrodalga destekli poliol sentez sisteminde reaksiyon süresince her 3 dakikada bir örnek alınmıştır. Başlangıç örneği olarak $t = 0$ anında poliol çözeltisinden örnek alınmış ve 1:34 oranında deiyonize su ile seyreltilmiş, reaksiyon sırasında 3 dakika aralıklarla reaktör içerisinden alınan örnekler de benzer şekilde 1:34 oranında deiyonize su ile seyreltilmiştir. Seyreltilen tüm örnekler 10 dakika boyunca 3000 RPM'de santrifüjlenmiş ve sadece sıvı faz kullanılarak UV-Vis analizleri yapılmıştır. Toplanan sıvı faz 10 mm genişliğindeki quartz küvetlere doldurulmuş ve UV-Vis spektrumları 200 - 700 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

3.6. Membran Elektrot Yığını Hazırlama

MEA hazırlama işlemi, temel olarak üç adımdan oluşmaktadır. İlk adımda, Gaz Difüzyon Katmanı (GDL) üzerine katalizör yüklenmesi için katalizör mürekkebi hazırlanır. Ardından, bu mürekkep spreyci boyama yöntemi ile GDL üzerine uygulanır. Son olarak, hazırlanan GDL'ler, membran üzerine sıcak presleme yöntemi ile yapıştırılarak, yakıt hücresi aktivite testlerinde kullanılacak MEA oluşturulur. Bu aşamada Nafion 212, ~50 µm kalınlığıyla yüksek proton iletkenliği sağlarken, düşük gaz geçirgenliği ve yüksek dayanıklılığa sahip olması sebebiyle seçilmiştir. MEA hazırlama işleminin detayları bu bölümde verilmektedir.

3.6.1. Katalizör mürekkebinin hazırlanması

Seçilen katalizörden MEA hazırlanması için ilk adım olarak katalizör mürekkebi hazırlanmıştır. Katalizör mürekkebinin hazırlanma adımları aşağıda sıralanmıştır:

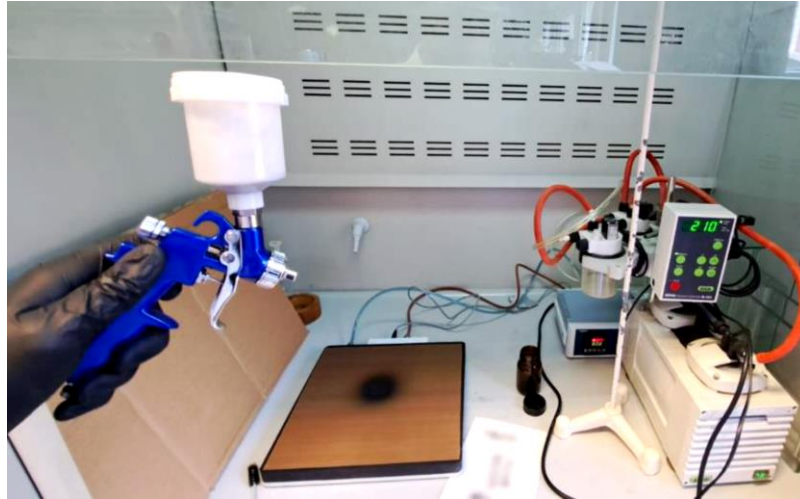
- Cam şişe içerisine 3 mL deiyonize su eklenir
- Hesaplanan miktarda katalizör, su üzerine eklenir
 - Çözeltiye eklenecek katalizör miktarı hesaplanırken, kaplama sırasında meydana gelebilecek kayıplar göz önünde bulundurulmuş ve 4,84 cm² GDL'yi (22 mm x 22 mm), 0,4 mgPt/cm² yükleme oranında kaplamak için gereken miktarın 3 katı miktarda katalizör kullanılmıştır.

- Nafion çözeltisi, kuru bazda ağırlıkça %30 olacak şekilde eklenir
- 21 mL izopropil alkol eklenir
- Homojen bir karışım elde etmek için, ultrasonik karıştırıcıda 1 saat boyunca ağzı kapalı şekilde karıştırılır

Yukarıdaki adımlar sonrasında elde edilen katalizör mürekkebi; katalizör, ağırlıkça %30 Nafion ve 1:7 Su:Alkol oranına sahip homojen bir karışımdır. Bu karışım sprej tabancasına aktarılarak MEA hazırlamada ikinci adıma geçilir.

3.6.2. Sprey boyama yöntemi ile katalizör mürekkebinin gaz difüzyon tabakası üzerine yüklenmesi

GDL kaplama işlemi için, katalizör mürekkebi sprej tabancasına aktarıldıktan sonra, 80 °C sıcaklığa ayarlanmış ısıtıcı vakum plaka üzerine GDL yerleştirilir ve vakum başlatılır. GDL yüzeyi tamamen kaplandıktan sonra, kaplama işlemine ara verilir ve 3-4 saniye boyunca çözeltinin kuruması beklenir. Aynı işlem tekrarlanır. Belirli aralıklarla GDL'nin kuruması için 1 dakika beklenir ve ardından vakum kapatılır, sonrasında GDL tartılır. Şekil 3.17'de, GDL kaplama işlemi için kullanılan sistem gösterilmektedir.



Şekil 3.17. MEA hazırlama adımı, gaz difüzyon tabakasının katalizör ile kaplanmasında kullanılan sistem

3.6.3. Sıcak presleme

Sıcak presleme sırasında kullanılacak membrana aşağıdaki yöntem kullanılarak şartlandırılma yapılmıştır.

- 80 °C sıcaklıkta, ağırlıkça %3 H₂O₂ içerisinde 1 saat
- 80 °C sıcaklıkta, deiyonize su içerisinde 1 saat
- 80 °C sıcaklıkta, 0,5 M H₂SO₄ içerisinde 1 saat
- 80 °C sıcaklıkta, deiyonize su içerisinde 1 saat

Bekletilen membran, sonrasında deiyonize su ile yıkanmış ve deiyonize su dolu kapalı kaplarda saklanmıştır.

Hazırlanan GDL kullanılarak ile MEA oluşturmak için Nafion 212 membran 5,5 cm x 5,5 cm boyutlarında kesilir. Membranın bir yüzeyine, bu tez kapsamında hazırlanan katalizörün kaplandığı GDL, diğer yüzeyine ise ticari Pt/C katalizörü kaplanmış GDL yerleştirilir. Bu membranın iki yüzeyine yerleştirilen GDL'ler alüminyum folyolar arasında sabitlenir. MEA'de bulunan ticari Pt/C katalizörü, yakıt hücresinde katot tarafına, bu tez kapsamında sentezlenen katalizör ise anot tarafına yerleştirilmektedir.

Sıcak presleme işlemi, 3 dakika boyunca 400 psi basınçta ve 130 °C sıcaklıkta yapılır. Sıcak pres sistemi, Şekil 3.18'de gösterilmektedir.



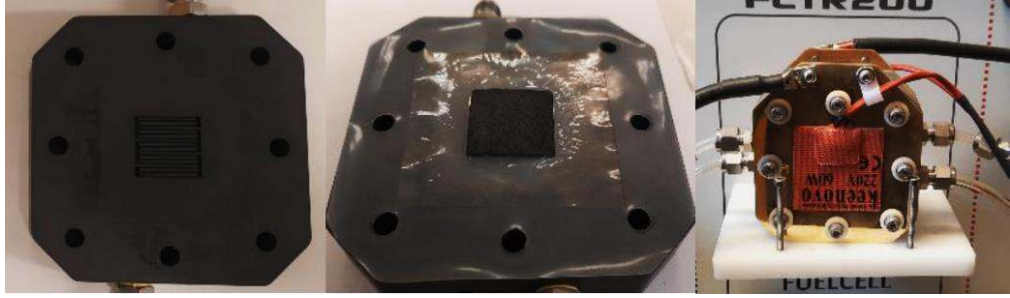
Şekil 3.18. MEA hazırlamada kullanılan sıcak pres sistemi

Sıcak presleme sonrasında MEA, dikkatlice alüminyum folyodan ayrılır. Hazırlanan MEA'nin görüntüsü Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Sıcak presleme sonrasında elde edilen membran elektrot yığını

MEA, hazırlandıktan sonra yakıt hücresine yerleştirilir. Bu işlemde, sızdırmazlığı sağlamak amacıyla silikon contalar kullanılmaktadır. MEA, iki conta arasına yerleştirildikten sonra, hücre üzerindeki vidalar 4 Nm tork ile sıkılarak kapatılır. Bu aşamalar Şekil 3.20'de gösterilmiştir.



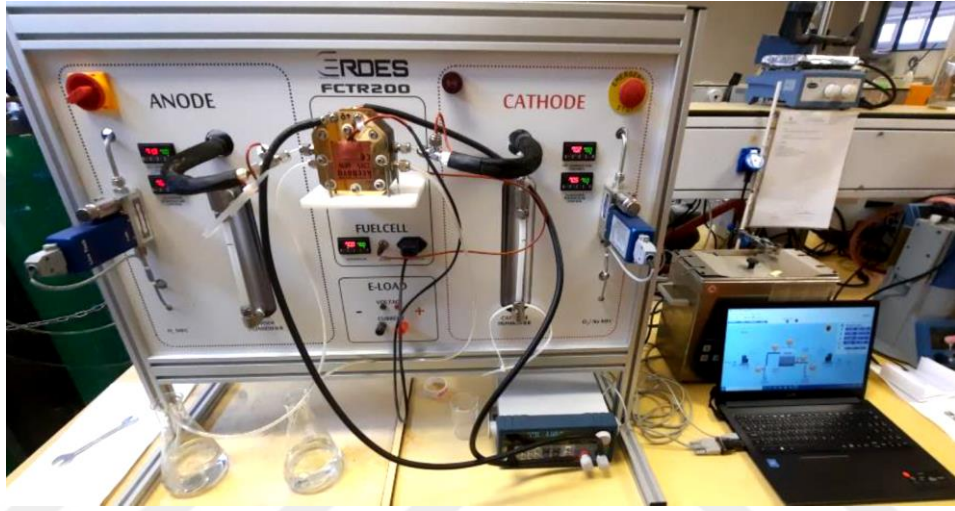
Şekil 3.20. Grafit plaka üzerindeki akış kanalları, contalar arasında sabitlenmiş MEA ve aktivite testleri için hazır haldeki test hücresi

Bu işlemler sonrasında, sentezlenen katalizör kullanılarak MEA hazırlanmış ve yakıt hücresindeki aktivitesinin belirlenmesi için kullanıma hazır hale getirilmiş olur.

3.7. Katalizörlerin Yakıt Hücresindeki Aktivitelerinin Belirlenmesi

Yakıt hücresinde performans testleri yapılmadan önce, test sistemindeki nemlendiricilerin, ısıtmalı hatların ve hücre sıcaklığının kararlı hale gelmesi için anot ve katot tarafına azot gazı beslenir. Bu sıcaklıklar, aktivite testlerinin yapılacağı sıcaklığa

ulaştıktan sonra, anot hattında hidrojen, katot hattında kuru hava beslemesine başlanır. Hücresinin şartlandırılması ve performansının kararlı hale gelmesi amacıyla, hücre voltajı 0,5 V'da sabit tutulur ve bu voltajda elektronik yük ile hücresinden güç çekilir. Hücresinin bu voltajda verdiği güçteki değişim, 30 dakika içerisinde %3'ten az bir değişim göstermeye başladığında, katalizörün aktivite testlerine geçilir. Test sistemi ve bileşenlerinin görüntüsü Şekil 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Katalizörlerin aktivitesinin belirlenmesinde kullanılan PEM yakıt hücresi test sistemi

Aktivite testleri, farklı hücre sıcaklıkları, hidrojen besleme hızı ve kuru hava besleme hızlarında gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerin seçimi, literatürde bulunan çalışma koşulları temel alınarak ve bilgisayar destekli deney tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Deney tasarımı çalışmalarının detayları ise sonraki bölümde sunulmaktadır.

3.7.1. Bilgisayar destekli deney tasarım yöntemi

Bu tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin hücre performansının incelenmesi çalışmalarında kullanılan ve birden fazla faktörün incelenmek istenen sonuç üzerindeki etkilerini ve bu faktörler arasındaki etkileşimleri inceleme imkânı sunan bir yöntemdir [121-123].

Bilgisayar destekli deney tasarımı çalışmalarının ilk aşamasında, deneyde incelenecek faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri belirlenmiştir. Bu parametreler, hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı olarak seçilmiştir. Her bir parametre

için üç farklı seviye belirlenmiştir. Her bir parametrenin duyarlılığı, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak analiz edilmiştir. Deney matrisinde ise L9 ortogonal dizisi kullanılmıştır. Bu faktör ve seviyeler Tablo 3.3’de verilmektedir.

Tablo 3.3. Deney tasarımında kullanılan faktörler, tanımları ve seviyeleri

Faktör	Parametre Tanımı	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
A	Hücre Sıcaklığı (°C)	60	70	80
B	Hidrojen Besleme Hızı (L/dk)	0,4	0,6	0,8
C	Hava Besleme Hızı (L/dk)	1,6	2,4	3,2

Parametreler ve seviyeler belirlendikten sonra, deney sayısını minimize etmek amacıyla uygun bir ortogonal dizi seçilir ve deneyler bu diziye göre gerçekleştirilir. Minitab 22 ile planlanan deney tasarımı çalışmalarında kullanılan faktörler, bu faktörlerin seviyeleri ve kullanılan ortogonal dizinin sıralı hali Tablo 3.4’de verilmektedir.

Tablo 3.4. Taguchi yöntemi (L9) ile incelenen hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametreleri ve seviyeleri

Deney Numarası	Hücre Sıcaklığı (°C)	H ₂ Besleme Hızı (L/dk)	Hava Besleme Hızı (L/dk)
1	60	0,4	1,6
2	60	0,6	2,4
3	60	0,8	3,2
4	70	0,4	2,4
5	70	0,6	3,2
6	70	0,8	1,6
7	80	0,4	3,2
8	80	0,6	1,6
9	80	0,8	2,4

Yukarıda verilen deneylerden elde edilen sonuçlar Minitab 22 programı ile analiz edilmiştir. Bu tez kapsamında sentezlenen katalizörler kullanılarak, yukarıda verilen parametrelerin hücre performansına etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ticari katalizörden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

3.8. Yapılan Karakterizasyonların ve Aktivite Testlerinin Özeti

Tablo 3.5’de bu tez kapsamında sentezlenen katalizörlerinden, her bir katalizöre uygulanan karakterizasyonlar ve aktivite testleri verilmektedir.

Tablo 3.5. Sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyonlar ve aktivite testlerinin özeti

Katalizör	Karakterizasyonlar								Aktivite Testleri	
	TGA	FTIR	XRD	SEM	TEM	BET	CV	LSV	PEMYH’de Aktivite Testi	Deney Tasarımı
Konvansiyonel Pt/C	✓	✓	✓	✓			✓			
Pt/C-9	✓	✓	✓	✓			✓			
Pt/C-18	✓	✓	✓	✓			✓			
Pt/C-140	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		
Pt/C-160	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
Pt/C-180	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
Pt/C-200	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
Pt/C-210	✓	✓	✓	✓		✓			✓	✓
Pt/C-220	✓	✓	✓	✓		✓				
Pt/C-230	✓	✓	✓	✓		✓				
Pt/C-240	✓	✓	✓	✓		✓			✓	✓
Pt/C-12,1	✓	✓	✓	✓		✓				
Pt/C-12,2	✓	✓	✓	✓		✓				
Pt/C-12,3	✓	✓	✓	✓		✓			✓	✓
Ru/C-160	✓	✓	✓	✓		✓				
Ru/C-200	✓	✓	✓	✓		✓				
Ru/C-240	✓	✓	✓	✓		✓				
PtRu/C-200		✓	✓	✓					✓	✓
PtRu/C-240		✓	✓	✓						

4. SONUÇLAR

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon ve yakıt hücresinde aktivite belirleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar sunulmaktadır. Sentezlenen katalizörler, kullanılan sentez yöntemine ve incelenen parametreye göre gruplandırılmış, karakterizasyon sonuçları her grup için ayrı olarak verilmiştir.

4.1. Konvansiyonel Poliol Yöntemi ile Sentezlenen Pt/C Katalizörleri

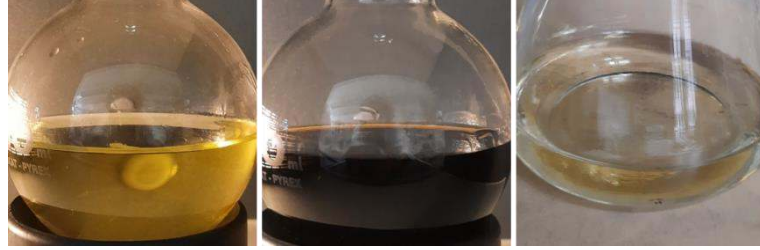
Tez çalışması kapsamında geliştirilmesi hedeflenen poliol yönteminin uygulanabilirliğinin teyit edilmesi ve sonraki çalışmalara referans oluşturması için konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile 140 °C sıcaklıkta sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları bu bölümde verilmektedir.

Poliol sentezinde incelenebilecek ve sonuç alınabilecek ilk nitel parametre, sentez sırasında çözeltide gözlenen renk değişimleridir. Poliol çözeltisinde ısı etkisiyle Pt kolloidleri metalik forma indirgenirken, tüm metal parçacıklarının karbon desteğine tutunamaması, Pt parçacıkları ile karbon desteği arasındaki güçlü elektrostatik itici kuvvetten kaynaklanmaktadır. Hem karbon desteğin hem de Pt kolloidlerin negatif yüzey yüküne sahip olması bu durumun başlıca sebebidir. Bu yükün oluşma sebebi ise glikolat anyonu ve hidroksil iyonunun yüzeylere tutunmasıdır. Çözelti pH'ı bazikten asidiğe döndüğünde, karbonun zeta potansiyeli negatiften pozitif'e geçer. Ancak Pt kolloidinin zeta potansiyelinde değişiklik gözlenmez. Çözeltinin pH'ı yaklaşık 3'e düşürüldüğünde, bu aşamada karbon yüzeyi pozitif bir yüzey yükü kazanır; bu sırada, zaten stabilize edilmiş olan Pt kolloidinin negatif yüzey yükü sabit kalır. Bu mekanizma sayesinde karbon desteği ile Pt kolloidi arasında elektrostatik çekim oluşur ve karbon destek üzerine Pt yüklemesi sağlanır.

Çözelti içerisine karbon destek eklendikten ve pH ayarlaması yapılarak çözelti asidik hale getirildikten sonra süzülen çözeltinin rengi siyahtan şeffafa dönmüştür. Literatürde de belirtildiği gibi, şeffaf çözelti, filtrelenmiş çözeltide askıda Pt kolloidal parçacıklarının kalmadığını veya düşük miktarda bulunduğunun bir göstergesidir [85].

Bölüm 3.3.1'de verilen prosedür kullanılarak sentezlenen katalizörde, Pt kolloid sentezinin başarıyla gerçekleştiğini gösteren açık sarıdan (Şekil 4.1-a), kahverengiye (Şekil 4.1-b) renk değişiminin gözlemlenmesi, sentez sürecinin başarılı olduğunun ilk

göstergesi olarak kabul edilmektedir. Süzme işlemi sonrasında şeffafa yakın bir renkte bir çözelti (Şekil 4.1-c) elde edilmesi ise, sentezlenen platin nanoparçacıklarının karbon destek üzerine yüklendiğinin ilk nitel göstergesidir.



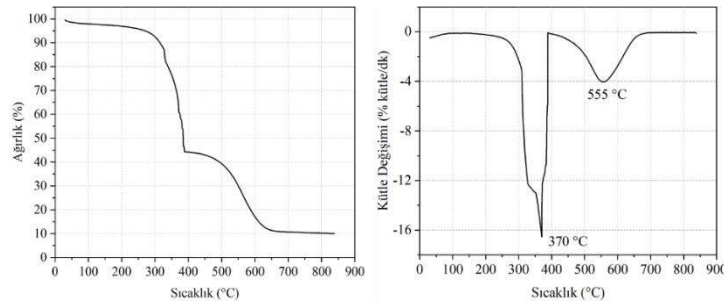
Şekil 4.1. Poliol sentez süreci sırasında gözlenen renk değişimleri, (a) sentez öncesi, (b) sentez sonrası ve (c) süzme işlemi sonrası

Belirtilen prosedür tamamlandıktan sonra uygulanan karakterizasyonlardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmektedir.

Sentezlenen katalizör “Konvansiyonel Pt/C” olarak isimlendirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin özelliklerinin ticari Pt/C katalizörleri ile karşılaştırılabilmesi için ticari %70 Pt/C ve %20 Pt/C katalizörleri de karakterize edilmiştir.

4.1.1. TGA sonuçları

Termogravimetrik analiz, yaklaşık 7-8 mg örnek kullanılarak, bu örneğin 10 °C/dk ısıtma hızında, 850 °C sıcaklığına hava atmosferinde (20 mL/dk akış hızı) ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Isıtma sırasında gözlenen kütle kayıplarının daha detaylı izlenebilmesi için DTG eğrileri çizilmiştir. Katalizörün TGA ve DTG eğrileri, Şekil 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.2. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C katalizörünün TGA ve DTG eğrileri

TGA ve DTG eğrileri, Pt/C katalizörünün Pt yükleme oranını ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen birincil ve ikincil kütle kaybı adımlarını göstermektedir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıpları incelendiğinde, 200 °C'nin altında önemli bir ağırlık kaybı gözlenmemiştir; bu da kalsinasyon adımının çözücü ve nemi etkili bir şekilde uzaklaştırdığını göstermektedir [124].

Ağırlık kaybı, Pt'nin karbon destekte gerçekleşen piroliz reaksiyonlarını katalizlemeye başladığı sıcaklık olan 250 °C'de başlamaktadır [84]. Sıcaklık 400 °C'nin üzerine çıktığında ise karbon desteğin hızlı yanma reaksiyonları başlar. Bu adımdaki yanma reaksiyonlarının sıcaklığı, karbon destek üzerindeki Pt parçacık boyutu ile ilişkilidir [85]. Daha küçük boyuttaki Pt parçacıkları, reaksiyonları daha etkili bir şekilde katalizleyebilmektedir. Yaklaşık 550 °C'de başlayan, daha düşük miktarda ve yavaş gerçekleşen ağırlık kaybı ise kalan karbonun tamamen yanmasından kaynaklanmaktadır [18, 89]. Yaklaşık 650 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda, ağırlık kaybındaki değişim azalmaya başlamış ve gerçek Pt yüklemesi 850 °C'deki nihai değerlerden belirlenmiştir. TGA verileri, karbon desteğe yüklenen metal oranının %20'den düşük olduğunu göstermektedir. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen katalizör için metal yükleme oranı yaklaşık olarak ağırlıkça %10 olarak belirlenmiştir. Hedeflenen yükleme oranının %20 olması nedeniyle, geleneksel ısıtma yöntemi kullanıldığında çözelti içerisindeki Pt'nin %50'sinin karbon destek üzerine yüklendiği görülmüştür.

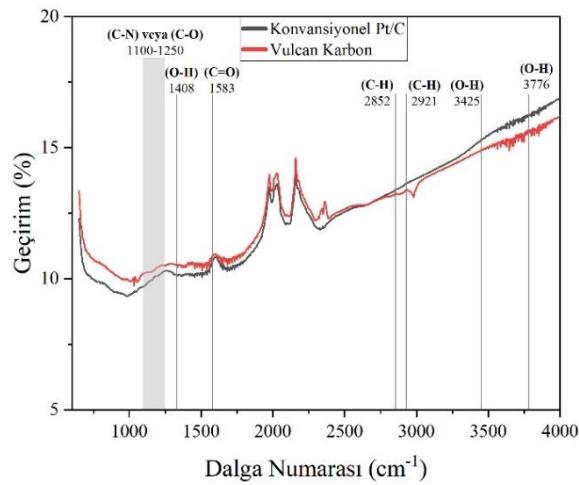
Literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmalarda hedeflenen metal yükleme oranlarına yakın metal içeriğine sahip katalizörlerin sentezlendiği görülmektedir. Fakat burada üzerinde durulması gereken nokta, bu çalışmalarda kullanılan sentez yöntemlerinde, sentez sırasında meydana gelebilecek kayıplar da göz önüne alınarak teorik olarak gerekenden daha fazla miktarda platin öncüsü kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır [6, 89, 125]. Bu yaklaşım hedeflenen oranda metal içeren katalizörler sentezlenmesi için uygun olsa da, bu tez çalışması kapsamında kullanılan metal öncüsü oranı her bir sentez çalışması için teorik değer ile aynı tutulmuştur. Bu durum, sentezlenen katalizörlerdeki metal yükleme veriminin literatür ile doğrudan karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Literatürde bulunan, konvansiyonel poliol yöntemi kullanan bir çalışma incelendiğinde, %20 yükleme hedefledikleri çalışmada bu hedefe kolloid sentezi adımından sonra 12 saat, karbon destek ekleme adımından sonra ise 24 saat sürekli karıştırma yaparak ulaşmışlardır. %30 ve üzeri metal yüklemesi

hedefledikleri çalışmalarında ise yükleme hedefi arttıkça metal yükleme veriminin giderek düştüğü görülmektedir [85]. %30 PtCu metal yüklemesi hedeflenen bir diğer çalışmada ise, gerçek yükleme verimlerinin istenenin altında olduğu rapor edilmiştir. Bu durumun olası sebebi ise stabilizör olarak kullanılan kimyasalın karbon destek üzerine metal yüklemesini engellemesi olarak belirtilmiştir [23]. Stabilizör kaynaklı etkinin, bu tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerde de metal yükleme oranının düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Dikkate alınması gereken diğer bir önemli nokta ise, kolloid sentezi sırasında çözelti içerisinde bulunan tüm platin iyonları metalik forma indirgenemez ise hedeflenen metal yükleme oranına ulaşılamayacağıdır.

Bu tez kapsamında sentezlenen katalizörlerde kolloid sentezi sonrasında karıştırma adımının bulunmadığı, pH ayarlama adımından sonra ise sadece bir saat karıştırma yapıldığı göz önüne alındığında, metal yükleme veriminin düşük olmasının beklenen bir sonuç olduğu görülmektedir. Kullanılan yaklaşım, farklı ısıtma yöntemlerinde ve farklı parametrelerde metal yükleme verimlerindeki değişimin incelenmesine olanak verdiğinden, bu tezin özgün değerine katkı sağlamaktadır.

4.1.2. FTIR analizi

Konvansiyonel poliol yöntemiyle sentezlenen Pt/C katalizörünün ve bu katalizörün sentezlenmesinde destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan karbonun 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.3. Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C katalizörünün ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları

3425 ve 3776 cm^{-1} 'de görülmesi beklenen O–H bantları spektrumda görülmemektedir. Bu durum katalizörün hidrofilik özelliğinde büyük bir değişim olmadığını göstermektedir [88]. Vulcan karbon, herhangi ön işlem uygulanmadan kullanıldığı için, 1408 cm^{-1} 'deki O–H bandı, karbon desteğin tuttuğu nem nedeniyle çok düşük bir farkla, daha belirgindir. 2343 cm^{-1} 'deki pik, CO_2 ' in asimetric gerilme titreşimleri $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ olarak, 2050 cm^{-1} civarındaki pikler ise -C-O gerilme titreşimleri olarak tanımlanmıştır [87]. 1580 cm^{-1} 'deki geniş pik ise, yüksek derecede konjuge olmuş hidrojen bağlı C=O grupları olarak rapor edilmiştir [89]. Karbon destekte veya sentezlenen katalizörlerde görülmesi olası, düşük şiddetteki diğer etkileşimler ve gözlemlendikleri dalga numaraları ise Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Karbon destekli katalizörlerin FTIR spektrumlarında görülen etkileşimler

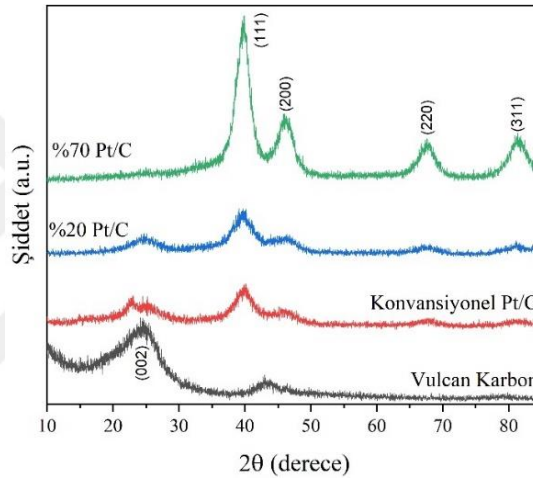
Dalga numarası (cm^{-1})	Temsil Ettiği Etkileşim	Kaynak
760-790	Aromatik C-H deformasyonu	[103]
1045	C-O eksensel deformasyonu	[87]
1080-1040	Alkoksil C-O gerilmesi	[103]
1100	C-O gerilmesi	[126]
1387	Karboksilat C-O gerilmesi	[117]
1400	H_2O 'nun açısıl deformasyonu	[103]
1400	Asetat gruplarının O-C-O gerilmesi	[87]
1435	Karbonil (C=O) veya karboksil (COOH) gerilmesi	[103]
1550-1650	C=C gerilmesi	[103]
1635	Hidroksil grubunun O-H gerilmesi	[103]
1635	Karboksilat gruplarında C=O gerilmesi	[117]
1650	Suyun H-O-H bükülmesi	[87]
2343	CO_2 'nin $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ asimetric gerilmesi	[87]
3100-3400	Su nedeniyle O-H asimetric gerilmesi	[89]
3440	O-H gerilme titreşimleri	[117]
3457	Hidroksil gruplarının O-H gerilmesi	[89]

Bu bölümde verilen FTIR spektrumu ve bu spektrumda görülen olası etkileşimler incelendiğinde, karbon destek üzerine Pt yüklemesi sonucunda belirgin bir yapısal değişiklik gözlenmemiştir. Fonksiyonel gruplara ait karakteristik pikler, hem Vulcan karbondaki hem de Pt/C katalizöründe mevcuttur. Yeni bir pik veya var tanımlanan piklerde kayma gözlemlenmemesi, Pt yüklenmesinin karbon desteğinin yüzey kimyasında büyük bir değişiklik oluşturmadığını göstermektedir. Gözlemlenen iki önemli değişiklik, adsorbe edilmiş CO_2 ve nemin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu durum, karbon

desteğinin yapısının, metal yüklemesinden ziyade çevresel faktörler nedeniyle değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Vulcan karbon gibi malzemelerin FTIR ile daha detaylı olarak incelenebilmesi için ise, ATR modunda elmas kristal yerine Germanyum kristal kullanılarak daha detaylı sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir [127].

4.1.3. XRD analizi

Sentezlenen katalizördeki Pt'nin ve Vulcan karbonun kristal yapısını ve Pt nanoparçacıklarının kristal boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizinden elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 4.4. Ticari %70 ve %20 Pt/C katalizörlerinin, konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C ve Vulcan karbonun XRD desenleri

$15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ aralığında gözlemlenen pik, Vulcan karbonun hekzagonal yapısını belirten (002) yansımasına [108, 128-130], 43° 'deki daha küçük pik ise (100) yansımasına [131-133] karşılık gelmekte ve Vulcan karbonun grafitik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Yaklaşık olarak 40° , 46° , 68° ve 82° 'de görülen pikler ise sırasıyla Pt'nin (111), (200), (220) ve (311) yüzeylerinden kaynaklı yansımaları belirtmektedir. Bu pikler varlığı, sentezlenen Pt'nin yapısının, yüzey merkezli kübik (FCC) faz yapısına sahip olduğunu göstermektedir [134]. Bu bilgiler aynı zamanda, sentezlenen Pt nanoparçacıklarının tek fazlı ve düzensiz bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [14]. Bu katalizörlerde görülen pik genişlemesi ise sentezlenen parçacıkların kristal boyutlarının ticari katalizörden daha düşük olduğunu nitel olarak doğrulamaktadır [99].

Vulcan karbon için gözlenen pikler önemli bir değişiklik göstermemekte ve yeni pikler oluşmamaktadır, bu da katalizör sentezi sırasında Vulcan karbonun yapısının büyük bir değişikliğe uğramadığını doğrulamaktadır.

Tablo 4.2’de, katalizörlerde bulunan Pt’nin Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristal boyutları verilmektedir.

Tablo 4.2. Ticari %70 ve %20 Pt/C katalizörlerinin ve konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C’un XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları

Katalizör	Kristal Boyutu (nm)		
	(111) Miller İndisi	(220) Miller İndisi	(311) Miller İndisi
Ticari %20 Pt/C	2,5	2,3	1,7
Ticari %70 Pt/C	3,8	3,2	3,6
Konvansiyonel Pt/C	1,6	1,7	1,7

Ticari katalizörler incelendiğinde ise %20 Pt/C için ~2 nm, %70 Pt/C için ise ~3,5 nm kristal boyutlarının literatür bilgisi ile uyumlu olduğu görülmektedir [135-139]. %70 Pt/C katalizöründe daha belirgin ve dar pikler görülürken, konvansiyonel Pt/C katalizöründe görülen pikler geniş yapıya sahiptir. Bu pik genişlemesi, Pt’nin kristal boyutunun oldukça küçük olduğunu göstermektedir [79, 129]. Konvansiyonel Pt/C katalizörü için hesaplanan Pt kristal boyutu ortalama 1,7 nm’dir.

Katalizördeki kristal boyutunun küçük olması iyi bir katalitik aktivite ile sonuçlanabilse de [128], TGA sonuçlarından elde edilen veriler de bu aşamada önemli bir yere sahiptir. Konvansiyonel Pt/C için Pt yükleme veriminin %50 olduğu (%20 metal yüklemesi hedeflenen katalizörde %10 yükleme elde edilmesi) göz önüne alındığında, konvansiyonel yöntem büyük ölçekte uygulamalar için yetersiz kalmaktadır.

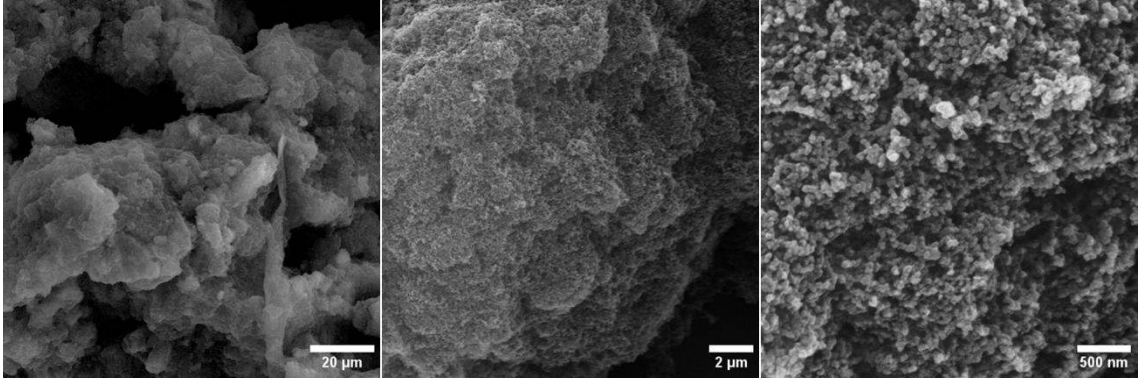
Konvansiyonel yöntem kullanılarak daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise Pt kristal boyutunun ortalama 5,4 nm olduğu bildirilmiştir. Bu fark, kullanılan kimyasal ve ekipman kaynaklı olabileceği gibi, bu tez kapsamında kullanılan yöntem, kimyasal ve ekipmanın doğruluğunu ve uygulanabilirliğini kanıtlamaktadır [128]. Benzer sentez yönteminin kullanıldığı, literatürde bulunan çalışma ile karşılaştırıldığında 1,7 nm boyutu, literatürde verilen 2,3 nm boyutundan daha küçük

kalmaktadır [140]. Bu boyut farkı katalizör üzerinde görülebilecek olası kümelenmelerin önlenmesinde avantaja sahiptir.

Literatürde, PEM yakıt hücrelerinde kullanılacak katalizör için ideal kristal boyutunun 2-5 nm aralığında olduğu bildirilmektedir [99, 141]. Bu bilgiye bağlı olarak, konvansiyonel ısıtmalı poliol yönteminde 180 dakikalık reaksiyon süresi gibi uzun bir süreye rağmen ideal Pt kristal boyutuna ulaşamaması, yöntemin enerji verimliliği ve katalizörün fiziksel özellikleri açısından yeterli olmadığını göstermektedir.

4.1.4. SEM analizi

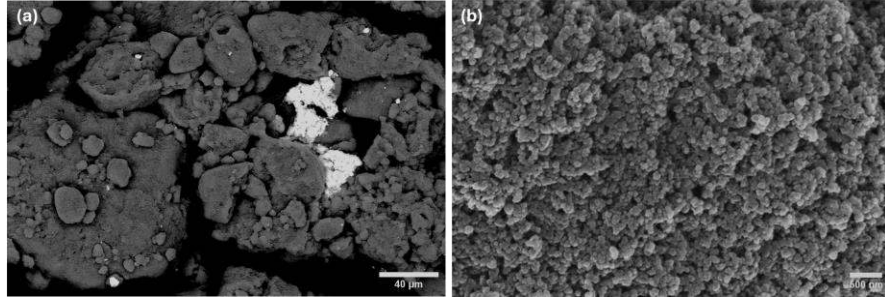
Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan karbonun yüzey morfolojisini ve yapısını incelemek ve referans oluşturmak için gerçekleştirilen SEM analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.5. Vulcan karbonun 1.500x, 10.000x ve 50.000x büyütmede SEM görüntüleri

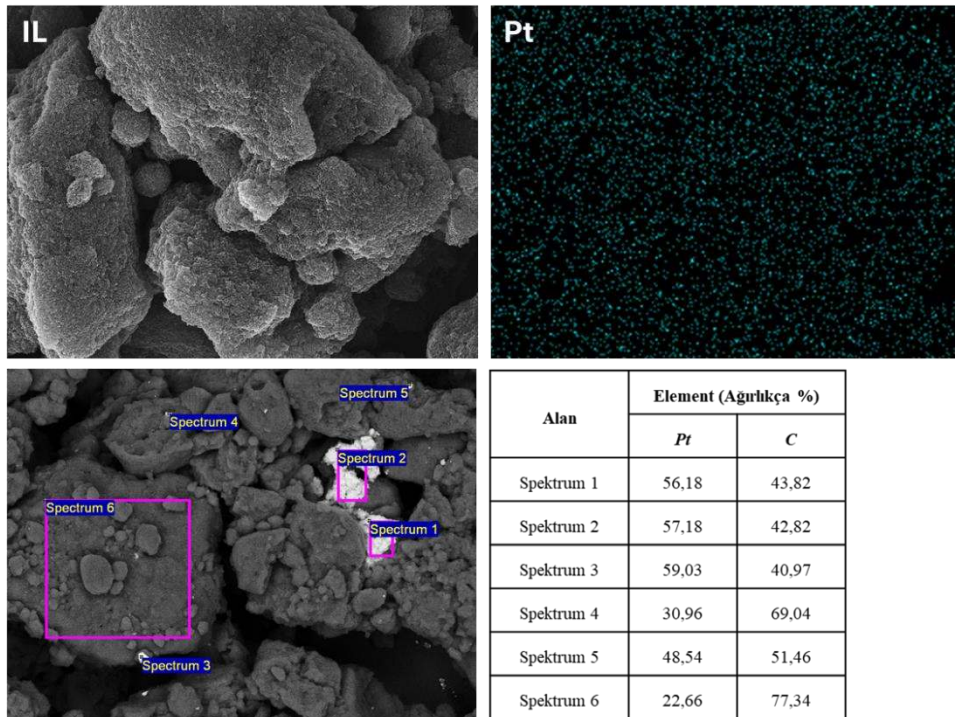
Yukarıda verilen görüntüler, katalizör sentezi sırasında karbon destekte gerçekleşebilecek olası değişimlerin belirlenmesi için bir referans oluşturmaktadır. Vulcan karbonun morfolojisi, literatürde de belirtildiği gibi, 20–100 nm aralığında karbon nanoparçacıklarının bir araya gelmesiyle oluşan gözenekli bir yapıya sahiptir [128].

Bu tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin yapılarının karşılaştırılmasında referans oluşturması için, ticari %20 Pt/C katalizörünün de SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ticari katalizörün yüzey yapısı ve yüzeydeki Pt dağılımının gösterildiği SEM görüntüleri Şekil 4.6’da verilmektedir.



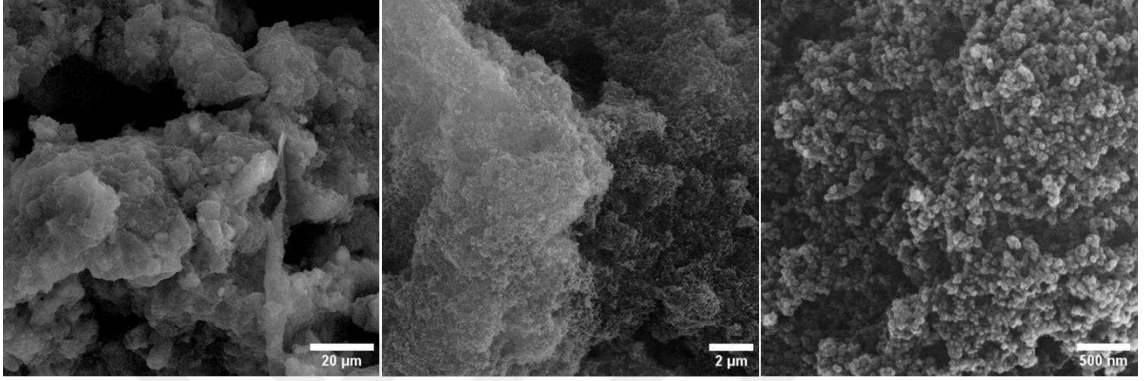
Şekil 4.6. Ticari %20 Pt/C katalizörünün; (a) 1.500x büyütmede BSD ve (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri

Yukarıdaki şekilde verilen görüntülerde, ticari katalizörde bulunan Vulcan karbonun yapısı, bu tez kapsamında kullanılan Vulcan karbon ile büyük ölçüde örtüşmektedir. Yüzeydeki Pt dağılımı incelendiğinde, ticari katalizörün yüzeyinde farklı bölgelerde mikrometre ölçeğinde Pt kümelenmeleri olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, büyük ölçüde kümelenme ve homojen olmayan Pt dağılımına sahip bir katalizör parçacığı da şekilde açıkça görülmektedir. Katalizördeki Pt oranının doğrulanması ve yüzeydeki dağılımına referans oluşturulması için gerçekleştirilen EDS haritalama çalışmalarından elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.7. Ticari %20 Pt/C katalizörünün EDS haritası ve elementel bileşimi

EDS analizleri, Ticari katalizörün ağırlıkça %20 Pt içerdiğini (Spektrum 6) doğrulamaktadır. EDS haritası incelendiğinde kümelenme olmayan alanlarda yüzeydeki Pt'nin karbon üzerinde homojen sayılabilecek bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Konvansiyonel Pt/C katalizörünün SEM görüntüleri ise Şekil 4.8'de verilmektedir.

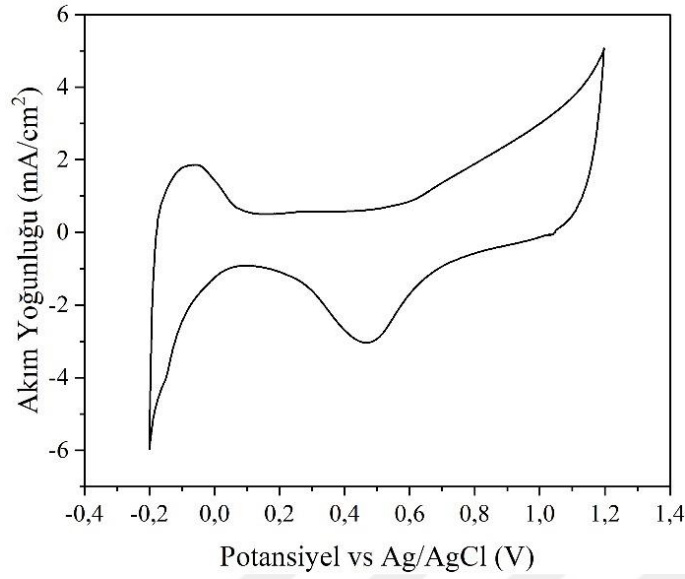


Şekil 4.8. Konvansiyonel Pt/C'un, 1.500x, 10.000x ve 50.000x büyütmede SEM görüntüleri

Bu büyütmelerde ortalama boyuttaki Pt nanoparçacıkları (~3 nm) görülememektedir. Katalizör sentezi sonrasında karbon desteğin yüzey morfolojisinde belirgin bir değişiklik görülmemektedir. Bunun sebebi ise Pt nanoparçacıkları yüksek sıcaklıkta sentezlendikten sonra, ayrı bir adımda karbon desteğine yüklenmiştir.

4.1.5. CV analizi

Sentezlenen konvansiyonel Pt/C katalizörüne oda sıcaklığında CV analizinden önce 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 0 - 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında uygulanan temizlik işleminden sonra, -0,2 – 1,2 V aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafiği Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9. Konvansiyonel Pt/C katalizörünün oda sıcaklığında 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,2 – 1,2 V(vs. Ag/AgCl) aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafiği

Yukarıdaki grafikte Pt yüzeyinde hidrojen ve oksijenin adsorpsiyon ve desorpsiyonundan kaynaklı pikler görülmektedir. -0,2 – 0,15 V potansiyel aralığında, kristalin yapıdaki Pt'den kaynaklı karakteristik hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir [135, 142]. Bu gözlem, karbon destek üzerindeki Pt'nin elektrokimyasal olarak erişilebilir olduğunu kanıtlamaktadır [96]. Pt oksidasyonu ise yaklaşık 0,6 V'da başlamakta ve oksijen indirgeme piki yaklaşık 0,5 V'da görülmektedir [9]. 0,4 ile 0,6 V arasında gözlemlenen pik, oksijenin karakteristik indirgenme pikidir [134].

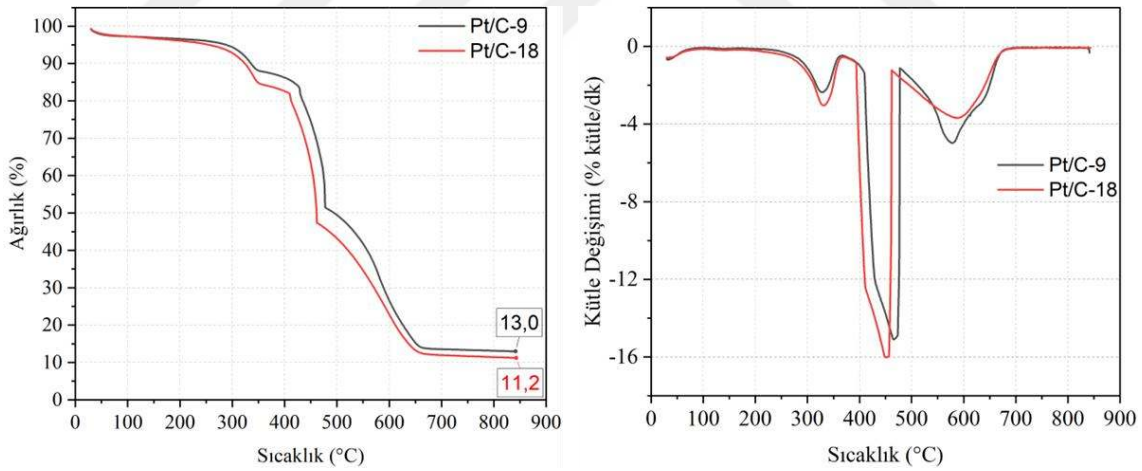
Çift katman kapasitansına bağlı olarak oluşan alan çıkarıldıktan sonra hidrojen desorpsiyon piki üzerinden ECSA hesaplanmıştır. Konvansiyonel Pt/C için hesaplanan ECSA değeri 27,3 m²/g Pt'dir. Ticari Pt/C katalizörünün ECSA değeri ise ~67 m²/g Pt'dir [135, 142, 143]. Konvansiyonel Pt/C katalizörünün ECSA değeri, yetersiz Pt dağılımı ve kümelenme gibi potansiyel sebepler yüzünden ticari Pt/C katalizöründen daha düşüktür. Bu durum, ilerleyen sentez çalışmaları için bir referans noktası oluştursa da, fiziksel karakterizasyonlar tarafından ortaya konulduğu gibi, konvansiyonel ısıtmalı poliol yönteminin sentezlenen katalizörünün elektrokimyasal yapısı göz önüne alındığında da yetersiz kaldığını desteklemektedir.

4.2. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Atmosferik Basıncıta Sentezlenen Katalizörler

Konvansiyonel ısıtmalı poliol yöntemi ile yapılan çalışmalardan sonra, sentez sürecinin iyileştirilmesi ve sentezlenen katalizörlerdeki Pt yükleme veriminin artırılması için mikrodalga destekli poliol yöntemi kullanılmıştır. Reaksiyon süreleri olarak, konvansiyonel yöntemin 1/10 ve 1/20'si olarak seçilen 18 dakika ve 9 dakika reaksiyon sürelerinde ve 140 °C sıcaklıkta sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları bu bölümde verilmektedir. Sentezlenen katalizörler Pt/C-9 (9 dakika) ve Pt/C-18 (18 dakika) olarak isimlendirilmiştir.

4.2.1. TGA sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile atmosferik basınçta sentezlenen Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.10'da verilmektedir. Analizler, katalizörün 10 °C/dk ısıtma hızında, 850 °C sıcaklığına hava atmosferinde (20 mL/dk akış hızı) ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri

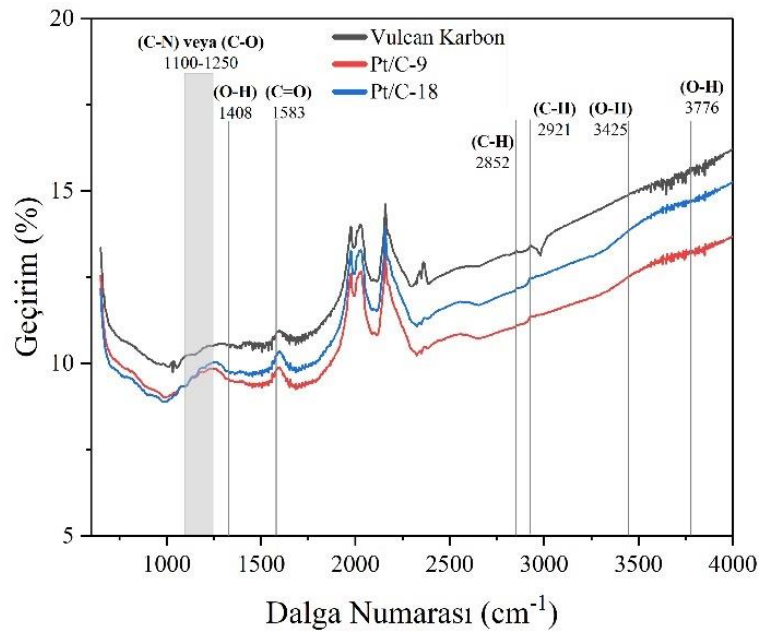
Yukarıdaki grafiklerde, Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörlerinin Pt yükleme oranı ve sıcaklığa bağlı gerçekleşen kütle kaybı adımları görülmektedir. Katalizörlerin ağırlıkça %20 Pt yüklemesi hedeflenerek sentezlendiği düşünüldüğünde, Pt/C-9 katalizörünün Pt yükleme verimi %65, Pt/C-18 katalizörünün ise %56'dır. Bu iki verim, konvansiyonel yöntem ile kıyaslandığında, 1/10 ve 1/20 reaksiyon sürelerinde katalizör sentezinin

gerçekleşebileceğini göstermektedir. Isıtma yönteminin mikrodalga destekli yöntem ile değiştirilmesi, katalizör sentezinde Pt yüklemesinin konvansiyonel yöntemle kıyasla daha verimli olarak gerçekleştirilmesini sağlamıştır. Yükleme oranlarındaki farklılık, katalizördeki Pt nanoparçacıklarının boyutuyla ilişkili olup, bu boyut farklılığı, Bölüm 2.5.11'de ayrıntılı olarak açıklanan karbon destek-Pt etkileşimini etkilemekte, buna bağlı olarak karbon üzerine tutunan Pt miktarında değişiklik ile sonuçlanmaktadır.

Kütle kayıpları incelendiğinde, 200 °C'nin altında önemli bir ağırlık kaybı gözlenmediğinden kalsinasyon adımıyla çözücü ve nemin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmektedir [124]. Piroliz reaksiyonlarının Pt tarafından katalizlenmesine bağlı olarak 250 °C'de [84], karbon desteğin hızlı yanma reaksiyonlarına bağlı olarak 400 °C ve üzerinde [85], kalan karbonun tamamen yanmasından kaynaklı olarak ise 550 °C ve üzeri sıcaklıklarda kütle kayıpları görülmüştür [18, 89].

4.2.2. FTIR analizi

Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörleri ile Vulcan karbonun 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.11'de verilmektedir.



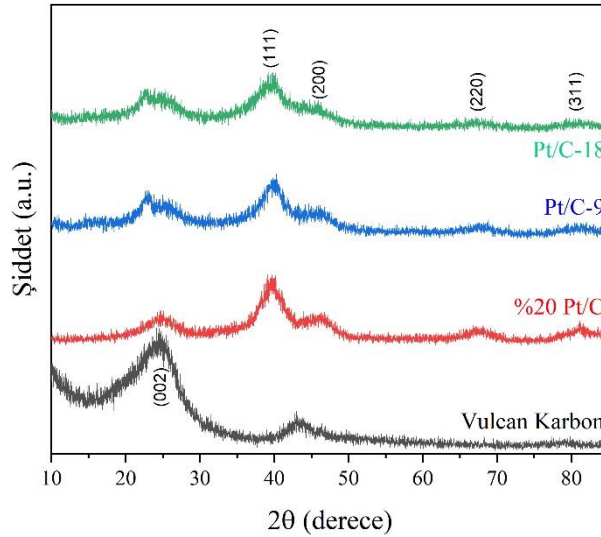
Şekil 4.11. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları

FTIR analizi, hem Pt/C-9 hem de Pt/C-18 katalizörlerinin Vulcan karbon desteğiyle benzer spektrumlar sergilediğini ve Pt yüklemesinden sonra yeni piklerin veya kaymaların gözlemlenmediğini göstermektedir. 3425 cm^{-1} , 3776 cm^{-1} ve 1408 cm^{-1} 'de görülen O-H etkileşimlerinden kaynaklı benzerlik Pt yüklemesinin karbon desteğinin hidrofilikliğini önemli ölçüde değiştirmedikçe göstermektedir. 1408 cm^{-1} 'deki O-H, 2343 cm^{-1} 'deki $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 1583 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{O}$ etkileşimleri de değişiklik göstermemektedir.

Konvansiyonel ısıtmalı poliol yönteminden elde edilen sonuçlara benzer şekilde mikrodalga destekli ısıtma kullanıldığında da sentezlenen katalizörlerin yüzey yapısında büyük bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum ısıtma yönteminin değiştirilmesinin kullanılan karbon desteğin yüzey yapısında büyük bir değişiklik oluşturmadığını ortaya koymaktadır.

4.2.3. XRD analizi

Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörlerinde Pt'nin kristal yapısını ve boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizindeki kırınım desenleri Şekil 4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.12. Mikrodalga destekli ısıtma ile atmosferik basınçta sentezlenen Pt/C-9 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 bar) ve Pt/C-18 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 bar) katalizörlerinin XRD desenleri

Vulcan karbonun hekzagonal yapısını belirten (002) yansımasını belirten ve $15^{\circ} < 2\theta < 30^{\circ}$ aralığında gözlemlenen pikte önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu

durum, katalizör sentezinde ısıtma yöntemi olarak mikrodalga ısıtmasının kullanılmasının, karbon desteğin yapısında belirgin bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.

Pt'nin (111), (200), (220) ve (311) yüzeylerinden kaynaklı ve sırasıyla 40°, 46°, 68° ve 82°'de görülen pikler, katalizör üzerindeki Pt'nin kristal yapısı hakkında bilgi vermekte ve Pt'nin karbon üzerine başarılı bir şekilde yüklendiğini doğrulamaktadır. XRD desenleri, Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörlerinin ikisinin de yüzey merkezli kübik faz yapısına sahip olduğunu [134] ve karbon üzerine tek fazlı ve düzensiz bir yapıda yüklendiğini belirtmektedir [14]. Tablo 4.3'de bu iki katalizörde bulunan Pt'nin Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristal boyutları verilmektedir.

Tablo 4.3. Mikrodalga destekli ısıtma ile atmosferik basınçta sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları

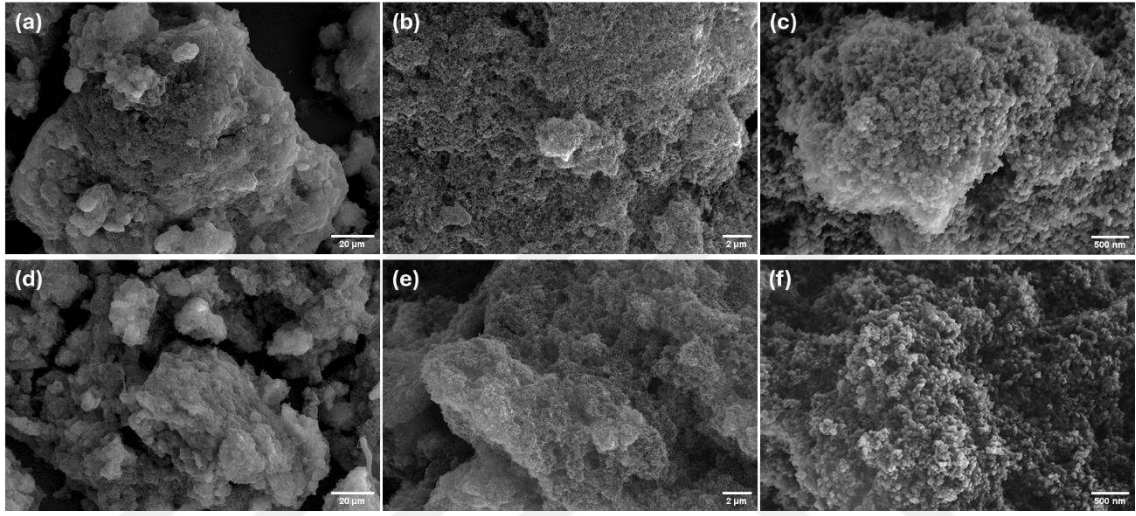
Katalizör	Kristal Boyutu (nm)		
	(111) Miller İndisi	(220) Miller İndisi	(311) Miller İndisi
Konvansiyonel Pt/C (3 saat)	1,6	1,7	1,7
Pt/C-9 (9 dakika)	2,4	2,0	1,9
Pt/C-18 (18 dakika)	2,5	2,7	2,4
Ticari %20 Pt/C	2,5	2,3	1,7

Yukarıda verilen bilgilere dayanarak, literatürde belirtilen ideal Pt kristal boyutu aralığı olan 2-5 nm'ye [99, 141], mikrodalga destekli ısıtma kullanılarak konvansiyonel ısıtmalı poliol yönteminden çok daha kısa sürelerde ulaşıldığı görülmüştür. Sentezlenen katalizörler arasında Pt/C-9 katalizörü kristal boyutu bakımından ticari katalizöre yakın özelliklere sahiptir. Mikrodalga destekli ısıtmanın kullanıldığı sistemde reaksiyon süresinin uzatılmasının katalizörlerdeki kristal boyutunda artışa sebep olduğu görülmüştür. Bu kapsamda, reaksiyon süresinin kontrol edilmesiyle bu tez kapsamında kullanılan yöntem ile Pt nanoparçacıklarının istenilen kristal boyutunda sentezlenebileceği belirlenmiştir. Literatürde bulunan çalışmalar, bu kontrol mekanizmasının poliol yöntemiyle sentezlenen katalizörlerde amaçlanan bir durum olduğunu belirtmekte, parçacık boyutunu etkin olarak kontrol edebilen yöntemlerin üstünlüğü üzerinde durmaktadır. Bu kapsamda kullanılan yöntem literatürde bolca örneği bulunan, atmosferik basınçta mikrodalga destekli sentez yöntemi olsa da, elde edilen

sonuçlar kullanılan sentez bir ünitesinin üstünlüğünü ortaya koymakta ve sonraki çalışmalar için temel oluşturmaktadır [144].

4.2.4. SEM analizi

Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörlerinin yüzey yapısı ve morfolojisini incelemek için gerçekleştirilen SEM analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 4.13’de verilmektedir.

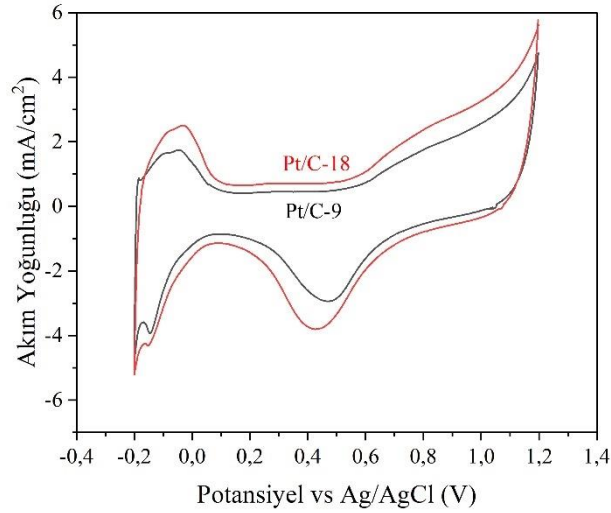


Şekil 4.13. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) katalizörünün; (a) 1.500x, (b) 10.000x ve (c) 50.000x büyütmede, Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörünün; (d) 1.500x, (e) 10.000x ve (f) 50.000x büyütmede SEM görüntüleri

Vulcan karbonun morfolojisi, 20–100 nm aralığında karbon nanoparçacıklarından oluşan yapısını korumuştur [128]. Pt metal yüklemesinin başarı ile gerçekleştirildiği TGA ve XRD analizleri ile doğrulanmış olsa da, bu büyültmelerde Pt nanoparçacıkları (~3 nm) görülememektedir. Katalizör sentezi sonrasında karbon desteğin yüzey morfolojisinde belirgin bir değişiklik görülmemesinin sebebi, Pt nanoparçacıklarının ayrı bir adımda karbon desteğine yüklenmesidir.

4.2.5. CV analizi

Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörleri için, oda sıcaklığında CV analizinden önce 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 0 - 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında uygulanan temizlik işleminden sonra, -0,2 – 1,2 V aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafiği Şekil 4.14’de verilmektedir.



Şekil 4.14. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenen Pt/C-9 (140 °C, 1 bar) ve Pt/C-18 (140 °C, 1 bar) katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0,2 – 1,2 V (vs. Ag/AgCl) aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafikleri

Yukarıdaki grafikte Pt/C-9 ve Pt/C-18 katalizörleri için hidrojen ve oksijenin adsorpsiyon ve desorpsiyonundan kaynaklı pikler görülmektedir. -0,2 – 0,15 V potansiyel aralığında, kristalin yapıdaki Pt üzerinde hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri [135, 142] gözlemlenmiş ve katalizörlerdeki Pt'nin elektrokimyasal olarak erişilebilir olduğunu görülmüştür [96]. Pt oksidasyonu ~0,6 V'da başlamakta ve oksijen indirgeme piki ~0,5 V'da görülmekte [9], 0,4 ile 0,6 V arasında ise, oksijenin indirgenme piki görülmektedir [134].

Çift katman kapasitansına bağlı olarak oluşan alan çıkarıldıktan sonra hidrojen desorpsiyon piki üzerinden hesaplanan ECSA değerleri Pt/C-9 ve Pt/C-18 için sırasıyla 31,6 m²/g Pt ve 46,0 m²/g Pt'dir.

Konvansiyonel Pt/C katalizörünün ECSA değerinin 27,3 m²/g Pt olduğu göz önüne alınırsa, mikrodalga destekli ısıtma kullanımı, elektrokimyasal olarak daha aktif bir katalizör sentezlenmesine olanak sağlamıştır. Konvansiyonel ısıtmalı yöntemde 180 dakika süresinde elde edilen ECSA değeri, mikrodalga ısıtma kullanılarak 9 dakikada %16, 18 dakikada ise %68 artmıştır. 67 m²/g Pt ECSA değerine sahip ticari Pt/C katalizörüne [135, 142, 143] elektrokimyasal özellik bakımından daha yakın katalizörler başarı ile sentezlenmiştir.

4.2.6. UV-Vis analizi

Çalışmalarda Pt öncüsü olarak kullanılan $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun Pt parçacıklarına indirgenmesi sırasında çözelti içerisinde oluşan ara ürünlerin varlığı ve derişimin zamana bağlı olarak belirlenmesi için 200 - 700 nm aralığında UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir.

UV-Vis spektrumunda görülebilecek piklerin belirttiği etkileşimler Tablo 4.4'de verilmektedir [97].

Tablo 4.4. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katalizör sentezinde UV-Vis spektrumunda gözlenen piklerin tanımladıkları etkileşimler

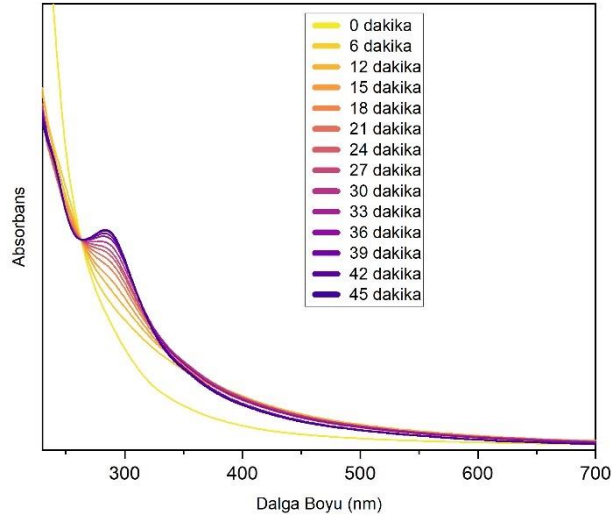
Dalga Boyu (nm)	218	230	262	268-277
Etkileşim	$\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-EG}$	$\text{Pt-H}_2\text{O}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	$[\text{PtCl}_{6-x}(\text{OH})_x]^{2-}$

Bu verilerden yola çıkarak, bu tez izleme dönemlerinde sentezlenen katalizörlerde kullanılan etilen glikol-platinik asit karışımındaki $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ iyonlarının derişiminin zamana bağlı değişimi belirlenebileceği görülmüştür.

Mikrodalga destekli poliol yönteminde kolloid oluşum hızı nicel olarak incelenmiştir. 210 nm'de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-EG}$, 230 nm'de $\text{Pt-H}_2\text{O}$, 268-277 nm aralığında ise $[\text{PtCl}_{6-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ etkileşimleri zayıf olarak gözlenmiştir $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ derişimine bağlı olarak değişen 262 nm noktasında normalize edilen spektrumlar kullanılarak reaksiyonların yaklaşık olarak ne zaman tamamlandığı belirlenmiştir.

262 nm pikinin düşük şiddette gözlenmesinin nedeni, literatürde belirtildiği gibi, bu pikin NaOH içermeyen ve sadece platinik asit/EG çözeltisinin kullanıldığı ortamlarda yüksek şiddette gözlenebilmesidir [1, 97, 109, 145].

Normalize edilen grafik Şekil 4.15'de görülebilir. Grafikte, ilk 0-10 dakika aralığı ısıtma aşamasını, 10-45 dakika aralığı ise sabit sıcaklıkta reaksiyonların gerçekleştiği adımı göstermektedir.



Şekil 4.15. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katalizör sentezinde 3 dakika aralıkla alınan örneklerin zamana bağlı UV-Vis spektrumları

Yukarıdaki şekilde görülebileceği gibi, mikrodalga destekli poliol yönteminin kullanıldığı sistemde reaktördeki $[PtCl_6]^{2-}$ içeriğindeki değişim yaklaşık olarak 35 dakikada sabitlenmektedir.

Bu bilgiye ve önceki karakterizasyonlardan elde edilen bulgulara dayanarak, bu tez çalışmasında mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek sıcaklık ve basınçta poliol yöntemiyle katalizör sentezinde kullanılacak reaksiyon süresinin 35 dakika olmasının, daha iyi performansa sahip katalizörün elde edilmesi için en uygun süre olduğu belirlenmiştir.

4.3. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 140 °C – 200 °C Sıcaklık Aralığında Sentezlenen Katalizörler

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile atmosferik basınçta yapılan katalizör sentezinden sonra, sentez sürecinin iyileştirilmesi, sentezlenen katalizörlerdeki Pt yükleme veriminin artırılması ve yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörler sentezlenebilmesi amacıyla mikrodalga destekli poliol yöntemiyle yüksek basınç altında sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Pt/C katalizörlerinin sentezi, poliol karışımının kaynama noktasının üzerinde ve bu sıcaklıklarda reaktör içerisinde oluşan otojen basınçlar altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 35 dakika olarak belirlenmiş olup, bu seçim Bölüm 4.2’de verilen XRD, CV ve UV-Vis analizlerine dayanmaktadır. XRD analizleri, sentez süresinin uzatılmasıyla Pt nanoparçacık boyutunun kontrol edilebileceğini göstermiştir. CV analizleri, daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanına ve

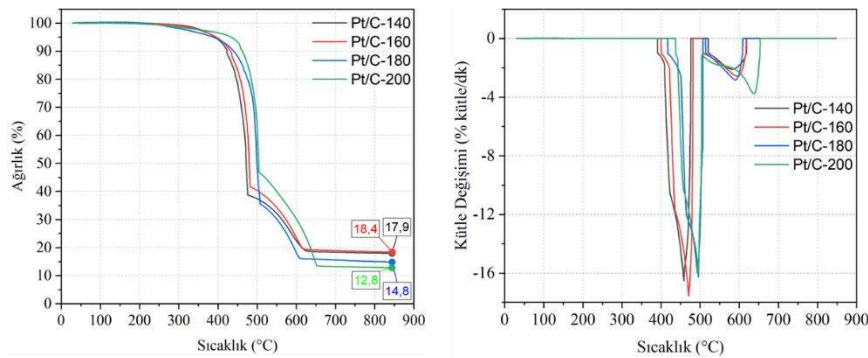
dolayısıyla daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip bir katalizörün sentezlenebileceğini ve bu aktivitenin reaksiyon süresinden etkilendiğini ortaya koymuştur. UV-Vis analiziyle ise, gerçekleşen reaksiyonların yaklaşık 35 dakikada tamamlandığını belirlenmiştir.

Bu bölümde 35 dakika reaksiyon süresinde, 140, 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda ve bu sıcaklıklara karşılık gelen otojen basınçlarda sentezlenen Pt/C katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Bu katalizörlerin daha detaylı olarak karakterize edilmesi ve ortam basıncının katalizörlerin fiziksel ve kimyasal yapısı üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için; BET, SEM-EDS-Mapping, TEM ve LSV analizleri karakterizasyon çalışmalarına dahil edilmiştir.

Sentezlenen katalizörler, kullanılan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 olarak isimlendirilmiştir. Bu çalışmada katalizörler, poliol karışımının kaynama noktasına (~140 °C) eşit veya daha yüksek sıcaklıklarda sentezlenmiştir. Reaktör içindeki basınç oluşumu, poliol karışımının buhar basıncından ve Pt kolloid sentezi sırasında oluşan gaz ürünlerden kaynaklanmaktadır [24, 97]. 140, 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarında, Pt kolloid sentezi adımıyla reaktör içerisindeki basınçlar sırasıyla 1,0, 2,4, 5,2 ve 7,5 bar olarak ölçülmüştür.

4.3.1. TGA sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.16'da verilmektedir. Analizler, katalizörün 10 °C/dk ısıtma hızında, 850 °C sıcaklığına hava atmosferinde (20 mL/dk akış hızı) ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.16. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri

Reaksiyonlarda kullanılan poliol karışımında, ağırlıkça %20 Pt yüklemesi yapabilecek miktarda platin bulunduğu göz önüne alındığında, TGA verilerinin %20'nin altında olması, Pt'nin karbon desteğe farklı yükleme verimlilikleriyle yüklendiğini göstermektedir.

Pt/C-140 katalizöründe yaklaşık 450 °C sıcaklıkta, %60 kütle kaybı görülmüştür. İkinci kütle kaybı ise 580 °C sıcaklıkta görülmüştür. 650 °C sıcaklıktan sonra ihmal edilebilecek seviyede kütle değişimi gözlenmiştir. Analiz sonrasındaki toplam kütle kaybından Pt yükleme oranı %17,9 olarak bulunmuştur. Bir önceki bölümde verilen, aynı reaksiyon sıcaklığında ve atmosferik basınçta mikrodalga destekli ısıtma ile yapılan çalışmada, %13,0 Pt yüklemesi yükleme elde edilmiş, bu sistemde ise %17,9 Pt yüklemesine ulaşılmıştır. Bu durum, Pt yükleme veriminin %65'ten %89,5'e yükseldiğini göstermektedir. Bu değişimin temel sebeplerinin, reaksiyon atmosferindeki farklılık (bu çalışmada kapalı bir sistem kullanılmıştır) ve reaktörün mikrodalga sistemi içerisinde hareketi nedeniyle mikrodalgaların etkin şekilde soğurulması olduğu düşünülmektedir.

Pt/C-160 katalizörünün bozunmaya uğradığı sıcaklıkların Pt/C-140 katalizörü ile neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Temel kütle kaybı yaklaşık olarak 470 °C'de %60 olarak belirlenmiştir. İkinci kütle kaybı 600 °C'de görülürken analiz sonrasındaki toplam kütle miktarı %18,4'tür. Bu durum %20 olarak hedeflenen platin yüklemesinin %92 verimle gerçekleştirildiği göstermektedir.

Pt/C-180 katalizörü de Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörlerine benzer sıcaklıklarda bozunmaya uğramıştır. Temel kütle kaybı 495 °C'de %70 olarak görülürken ikinci kütle kaybı 590 °C'de görülmüştür. Analiz sonrasında kalan kütle oranı %17'dir. Bu durum %85 verimle yükleme yapıldığını göstermektedir.

Pt/C-200 katalizöründe gözlenen bozunma, 495 °C'de kütlece %55'tir. İkinci bozunma ise 640 °C sıcaklığında gerçekleşmiş, analiz sonrasında ise katalizör yükleme oranı %12,8 olarak bulunmuştur. Bu oran %64 verimle ile platin yüklemesinin yapıldığını göstermektedir.

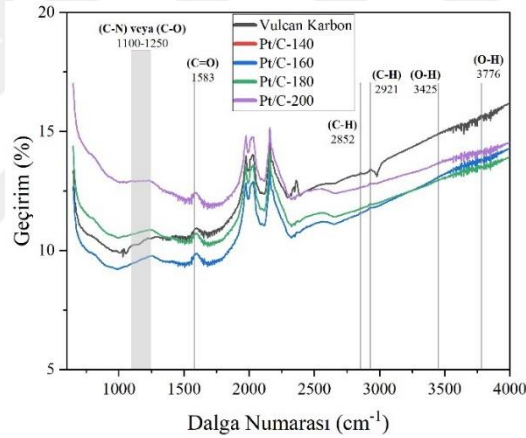
TGA eğrilerinden görülebileceği gibi 200 °C'nin altında önemli bir ağırlık kaybı gözlenmemesi, kalsinasyon ile çözücü ve nemin etkili bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Diğer katalizörlere benzer olarak, piroliz reaksiyonları 250 °C'de [84], hızlı yanma reaksiyonları 400 °C'de [85], karbonun tamamen yanması ise 550 °C ve üzeri

sıcaklıklarda [18, 89] gözlenmiştir. Bu yanma adımı daha küçük Pt boyutuna sahip Pt/C katalizörlerinde daha düşük bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin Pt yüklemeleri ağırlıkça sırasıyla %17,9, %18,4, %14,8 ve %12,8 olarak belirlenmiş olup, bu değerler Pt yükleme verimliliği açısından sırasıyla %89,5, %92,0, %74,0 ve %64,0'a karşılık gelmektedir.

4.3.2. FTIR analizi

Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörleri ile Vulkan karbonun 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.17'de verilmektedir



Şekil 4.17. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin ve Vulkan karbonun FTIR spektrumları

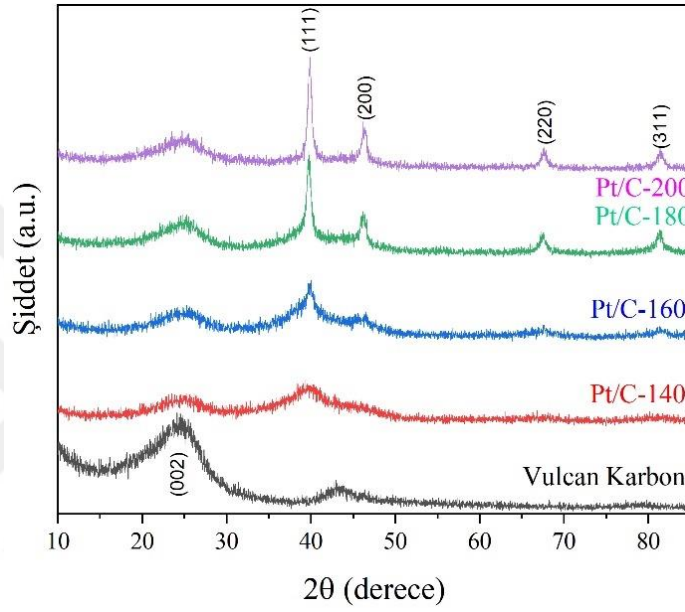
FTIR spektrumlarında gözlemlenen çeşitli etkileşimler incelendiğinde; hidrofilikliğin büyük ölçüde değişmediği görülmektedir [88]. 2343 cm^{-1} 'deki pik, CO_2 içerisindeki asimetrik gerilme titreşimlerine ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) karşılık gelirken, 2050 cm^{-1} civarındaki pikler -C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir [87]. 1580 cm^{-1} 'deki pik, konjuge hidrojen bağlı C=O grupları olarak tanımlanmıştır [89].

Konvansiyonel ısıtmalı ve atmosferik basınçta mikrodalga destekli poliol yönteminden elde edilene benzer şekilde, yüksek basınçta mikrodalga destekli ısıtma ile sentezlenen katalizörlerin yüzey yapısında belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Bu

da ısıtma yöntemindeki ve reaktör türündeki değişikliklerin, kullanılan karbon desteğin yüzey özellikleri üzerinde önemli bir etki yaratmadığını göstermektedir.

4.3.3. XRD analizi

Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinde Pt'nin kristal yapısını ve boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4.18. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin XRD desenleri

Yukarıda verilen şekilde, Vulcan karbonun $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ aralığındaki piki, hekzagonal yapısına karşılık gelmektedir [108, 128-130]. Pt'nin (111), (200), (220) ve (311) yansımaları sırasıyla 40° , 46° , 68° ve 82° 'de görülmektedir. Bu pikler, katalizörlerdeki Pt'nin tek fazlı ve düzensiz bir yapıda, yüzey merkezli kübik fazda olduğunu göstermektedir [134] ve Vulcan karbonun yapısının katalizör sentezi sonrasında değişmediğini doğrulamaktadır.

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, sentezlenen katalizörlerde daha belirgin ve yüksek şiddetli kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bu durum, sentez sıcaklığının artmasıyla birlikte Pt'nin kristallinde büyük bir artış olduğunu göstermektedir [109]. Tablo 4.5'de, Pt kristal boyutları gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları

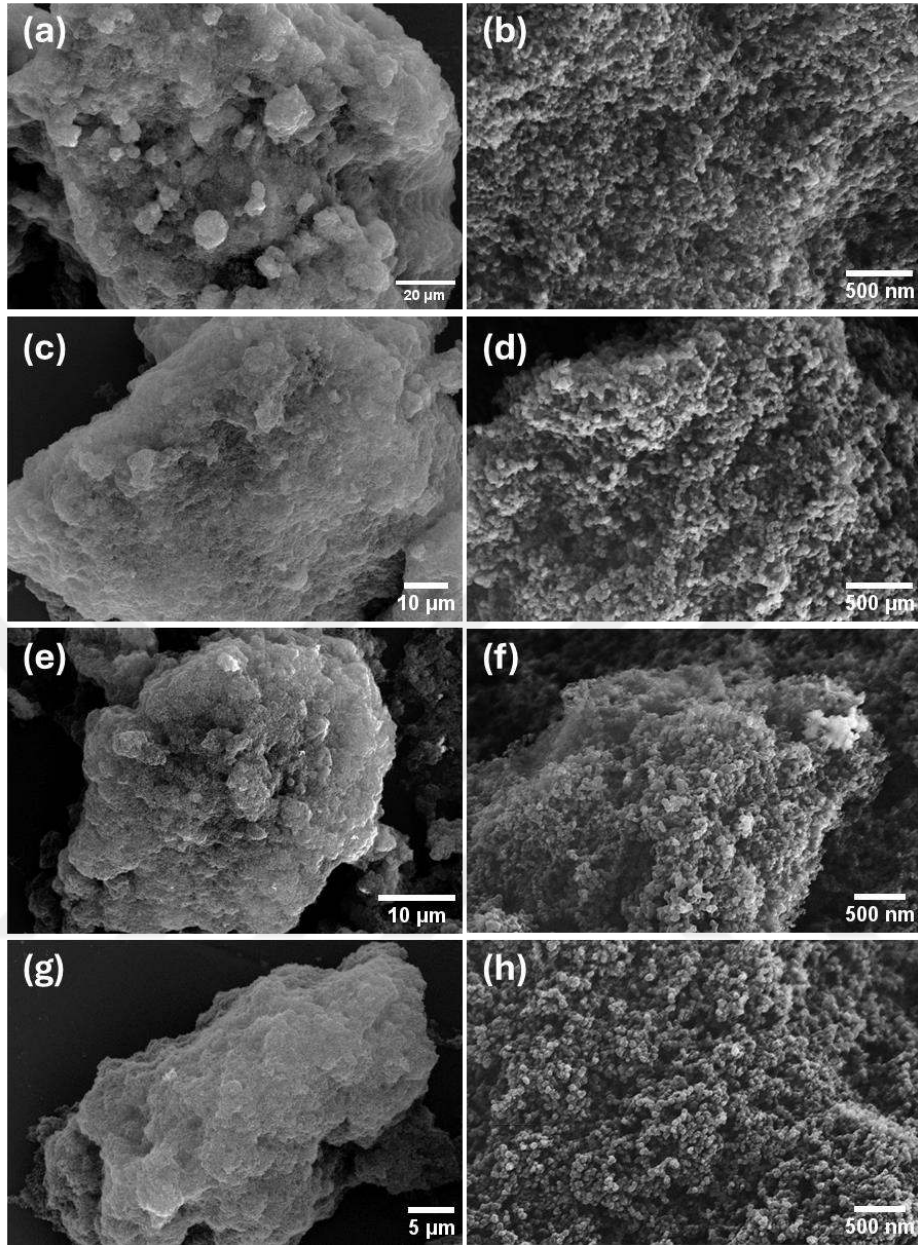
Katalizör	Kristal Boyutu (nm)		
	(111) Miller İndisi	(220) Miller İndisi	(311) Miller İndisi
Pt/C-140	1,8	-	2,1
Pt/C-160	5,0	2,3	7,7
Pt/C-180	12,2	10,0	10,3
Pt/C-200	16,1	11,8	11,8
Ticari %20 Pt/C	2,5	2,3	1,7

Pt/C-140 katalizörü için (220) piki geniş ve belirsiz olduğundan kristal boyutu hesaplanamamıştır. Bu pik genişlemesi, Pt/C-140 katalizörü için kristal boyutunun oldukça küçük olduğunu göstermektedir [79, 129]. Pt/C-140 ve Pt/C-200 katalizörlerinin kristal boyutları karşılaştırıldığında, 2,1 nm'den 11,8 nm'ye yaklaşık altı katlık bir artış gözlemlenmiştir. Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörleri, ticari Pt/C katalizörü ile kıyaslanabilir kristal boyutlarına sahipken, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörleri ideal 2-5 nm aralığının [99, 141] çok üzerinde kristal boyutuna sahiptir.

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar, sabit sürelerde sentezlenen katalizörlerdeki Pt kristal boyutlarının reaksiyon sıcaklığı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Sentez sıcaklığının etkin şekilde kontrol edilmesi ile Pt kristal boyutu da kontrol edilebilmektedir.

4.3.4. SEM analizi

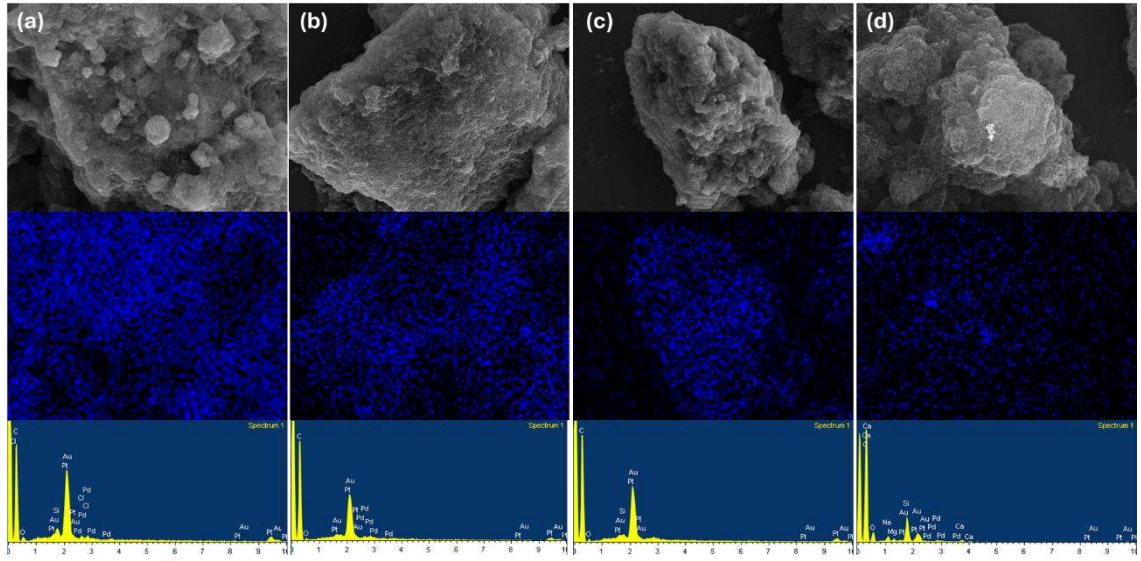
Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin yüzey yapısı ve morfolojisini incelemek için gerçekleştirilen SEM analizlerinden elde edilen düşük ve yüksek büyütmedeki görüntüler Şekil 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen katalizörlerin düşük ve yüksek büyütme oranlarında SEM görüntüleri; (a,b) Pt/C-140 (1,0 bar), (c,d) Pt/C-160 (2,4 bar), (e,f) Pt/C-180 (5,2 bar) ve (g,h) Pt/C-200 (7,5 bar)

Bu büyütme oranlarında Pt nanoparçacıkları görünmese de, ancak Şekil 4.19(f)'de kümelenmiş Pt yapısı görülmektedir. Vulcan karbonun yüzey morfolojisi, reaksiyon sıcaklığındaki artış ile belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Vulcan karbon ise karbon nanoparçacıklarından oluşan yapısını korumuştur.

Katalizörlerin yüzeylerindeki Pt dağılımının daha detaylı olarak belirlenebilmesi için gerçekleştirilen EDS-Mapping Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen (a) Pt/C-140 (1,0 bar), (b) Pt/C-160 (2,4 bar), (c) Pt/C-180 (5,2 bar) ve (d) Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin EDS haritaları ve spektrumları

Yukarıdaki EDS haritalama görüntülerinde, daha küçük Pt nanoparçacıklarının karbon yüzeyine daha homojen bir şekilde yerleştiği görülmektedir. Pt/C-140 katalizörü, en homojen Pt nanoparçacığı dağılımını sergilemektedir, ancak reaksiyon sıcaklığı arttıkça Pt nanoparçacıklarının kümelenmesi daha belirgin hale gelmektedir. Şekil 4.20(d)'de, Pt/C-200 katalizörünün yüzeyinde yaklaşık $3 \times 1,7 \mu\text{m}$ boyutunda bir Pt birikimi kümesi görülmektedir. Katalizörlerdeki Pt içeriğinin doğrulanması için Şekil 4.20'de verilen SEM görüntülerindeki parçacıklarda yapılan EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin EDS analizlerinden elde edilen elementel bileşimleri

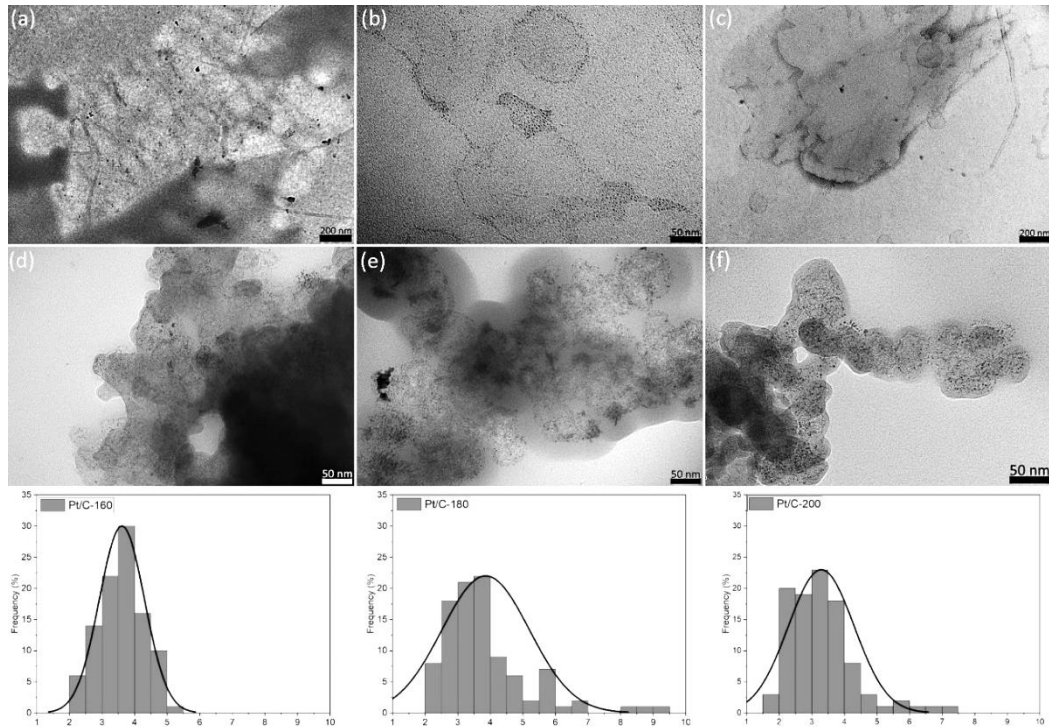
Katalizör	Element (Ağırlıkça %)	
	Pt	C
Pt/C-140	28,00	72,00
Pt/C-160	21,48	78,52
Pt/C-180	22,78	77,22
Pt/C-200	7,81	92,19
Pt/C-200 (kümelenme üzerinde)	29,96	70,04

Pt/C-200 katalizörü için karbon parçacık üzerinde ve kümelenme görülen alan üzerinde yapılan EDS analiz sonucu karşılaştırıldığında, Pt içeriği bakımından büyük bir fark görülmektedir. Bu fark, görülen kümelenmenin Pt'den oluştuğunu doğrulamaktadır.

Yukarıda verilen EDS analiz sonuçları, termogravimetrik analiz sonuçlarından farklılık göstermektedir. Bu farkın sebebi, EDS analizinin mikro ölçekte tek bir parçacık üzerinde gerçekleştirilmesi, TGA'nın ise yığın üzerinde yapılmasıdır. Yığın bileşimi ile parçacık düzeyindeki bileşim arasındaki bu fark, katalizörü oluşturan parçacıklar arasında Pt yüklemesi açısından farklılıklar olabileceğini göstermektedir. Bu farka sebep olan parçacıkların mikron boyutunda olması sebebiyle, katalizörün genel karakteristiği açısından büyük bir farklılığa sebep olması beklenmemektedir.

4.3.5. TEM analizi

Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerindeki Pt nanoparçacıklarının boyutu, dağılımı ve morfolojisinin incelenmesi için yapılan TEM analizlerinden elde edilen görüntüler ve rastgele seçilen 100 parçacıktan hesaplanan parçacık boyutu dağılım grafikleri Şekil 4.21'de verilmektedir.



Şekil 4.21. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen (a) Pt/C-140 (1,0 bar), (b,c) Pt/C-160 (2,4 bar), (d,e) Pt/C-180 (5,2 bar) ve (f) Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin TEM görüntüleri ve parçacık boyutu dağılım grafikleri

Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörlerinde, Pt nanoparçacıklarının karbon destek üzerinde iyi bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Pt/C-140 katalizöründe, küresel şekilli Pt kümelenmeleri görülmüş fakat diğer katalizörlerin aksine bu kümelenmelerin birbirinden ayrı alanlarda olduğu belirlenmiştir. Bu katalizörde bulunan Pt nanoparçacıklarının çok düşük boyutlarda olduğu XRD analizleri ile kanıtlanmış, ancak TEM çözünürlüğünün yeterli olmaması nedeniyle parçacık boyutu hesaplaması için uygun bir görüntü elde edilememiştir.

Tüm katalizörlerde, değişen seviyelerde Pt kümelenmesi gözlemlenmiştir. Sentez sıcaklığı arttıkça Pt kümelenmesi artmakta ve kümelenmiş nanoyapılar daha belirgin ve büyük hale gelmektedir. Bu durum, karbon üzerine daha düşük Pt yükleme verimi, daha büyük kristal boyutu ve daha düşük ECSA ile sonuçlanmaktadır.

Pt/C-160 katalizöründe, ortalama boyutu $3,6 (\pm 0,7)$ nm olan Pt nanoparçacıklarının karbon desteği üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Pt/C-160 katalizörü aynı zamanda en dar Pt parçacık boyutu dağılımına da sahiptir. Şekil 4.21(c)'de verilen düşük büyütme TEM görüntüsü, 11–46 nm aralığında Pt kümelenmelerini göstermektedir. Pt/C-140 katalizörüne benzer şekilde, bu kümeler birbirinden ayrı durumdadır. Bu durum, kümelenmelerin katalizörün yapısına büyük bir etkiye bulunmayacağını göstermektedir.

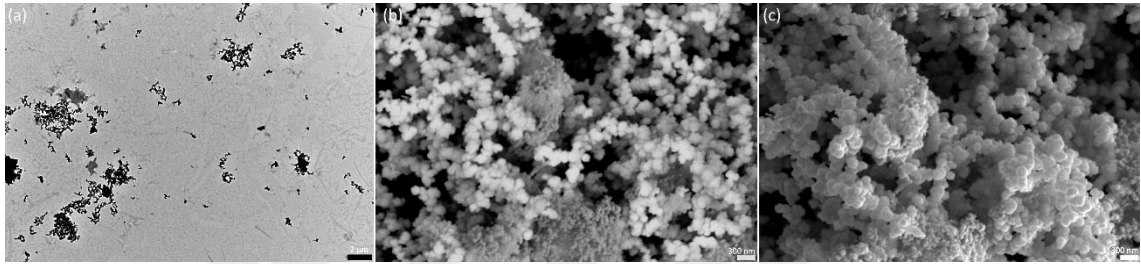
Pt/C-180 katalizörünün TEM görüntüsü, Pt/C-160 ile karşılaştırıldığında, Pt nanoparçacıkları karbon desteği üzerinde daha düşük homojenlikte dağıldığı görülmektedir. Pt nanoparçacıklarının ortalama boyutu $3,9 (\pm 1,4)$ nm olsa da, görüntülerdeki boyutlar 2 ile 9 nm arasında değişmektedir. Şekil 4.21(e)'de, 15 nm ve 47 nm büyüklüğünde iki farklı Pt kümelenmesi görülmektedir. Pt, karbon destek üzerinde yoğunluğu değişen kümelenme bölgeleri oluşturmuş, fakat bu bölgeler incelenen katalizör parçacığının genel yapısını etkileyebilecek büyüklükte değildir.

Pt/C-200, Pt dağılımı ve yapısı açısından diğer katalizörler ile kıyaslandığında en büyük farkı göstermektedir. Şekil 4.21(f)'de Pt parçacıklarının ortalama boyutu $3,3 (\pm 1,0)$ nm'dir, ancak Şekil 4.22(a)'da verildiği gibi, bu katalizörde büyük boyutlu Pt kümeleri de mevcuttur. Bu kümelenmeler 0,2–3,5 μm aralığındadır.

Ticari Pt/C'nin TEM analizinden hesaplanan ortalama Pt nanoparçacık boyutunun ~ 3 nm olduğu bildirilmiştir [136, 138, 142, 146]. Bu bilgiye dayanarak, mikrodalga

destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörlerinin ticari Pt/C ile uyumlu parçacık boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Pt/C-180 ve Pt/C-200'ün Pt parçacık boyutları ise kümelenme nedeniyle ticari katalizörün üzerindedir. Parçacık boyutundaki bu değişimi, XRD analizleri de doğrulamaktadır.

Pt/C-200 katalizöründe görülen kümelenmeler, SEM kullanılarak detaylı şekilde incelenmiştir. Şekil 4.22'de TEM görüntüsü ve SEM(BSD ve SE2) dedektör görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.22. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-200 (7,5 bar) katalizöründe gözlenen Pt kümelerinin (a) TEM, (b) SEM(BSD), (c) SEM(IL) görüntüleri

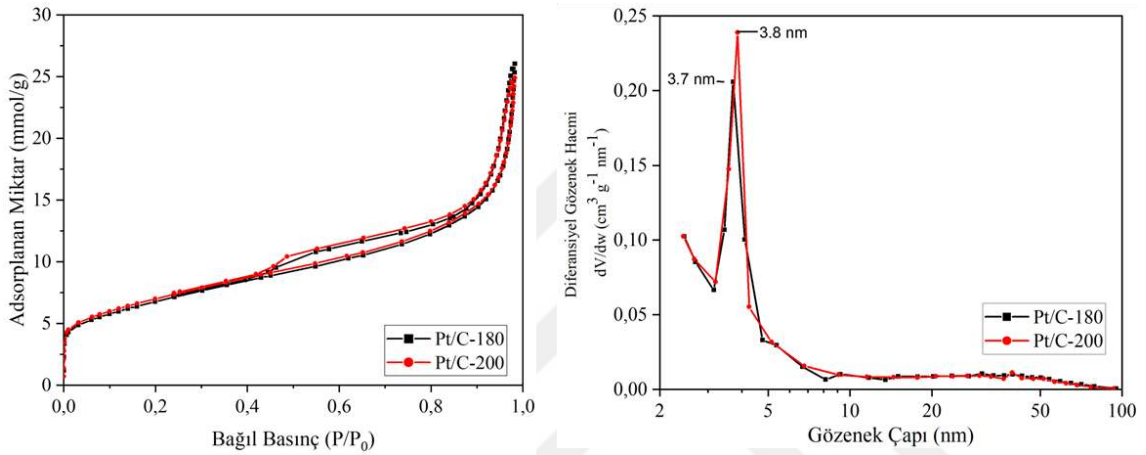
Yukarıda verilen TEM ve SEM görüntülerinde görülebileceği gibi Pt nanoparçacıkları, rastgele ve 3 boyutlu bir yönelimle birbirine bağlanmaktadır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda Pt çekirdeklerinin oluştuğunu, büyüdüğünü ve birbiri ile temas ettiğini göstermektedir. Bu çarpışmalar, Pt nanoparçacıklarının birbirine yapışmasına yol açar [147]. Ortaya çıkan yapı, üç boyutlu, dallanmış dendrit benzeri bir yapı olarak tanımlanabilir ve bu yapıların ticari Pt/C katalizöründen çok daha yüksek Pt kütle aktivitesine sahip olabileceği bildirilmiştir [148]. Yapıyı oluşturan dalların yüzeyi oldukça düzensiz ve pürüzlü bir yapıya sahiptir. Bu dallar, rastgele sıralanmış, küresel Pt nanoparçacıklarından oluşmaktadır. Görülen yapıyı oluşturan parçacıkların ortalama boyutunu hesaplamak için belirgin şekillere sahip, rastgele seçilen 100 parçacık analiz edilmiştir. Hesaplamalar, ortalama parçacık boyutunun 149 nm ($\pm$ 44 nm) olduğunu göstermektedir. Boyut dağılımındaki aralığın geniş olması, sentezlenen nanoparçacıkların polidispers karaktere sahip olduğunu göstermektedir [24].

SEM ve TEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara değerlendirildiğinde, basınç altında ve yüksek sıcaklıkta sentez sürecinin, sentezlenen Pt/C katalizöründeki Pt

dağılımını, boyutunu ve yapısını etkili bir şekilde kontrol edebileceği sonucuna varılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, homojen dağılmış küçük boyutlu nanoparçacıklar oluşurken, yüksek sıcaklıklarda dendrit benzeri yapılar meydana gelmektedir.

4.3.6. BET analizi

Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği Şekil 4.23'de verilmektedir.



Şekil 4.23. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği

Her iki katalizör de, karbon destekli katalizörlerin mikro-mezo gözenek yapısına atfedilebilen H4 histeri döngüsüne sahip, birbiriyle neredeyse aynı Tip IV izotermi göstermektedir [149]. Diferansiyel gözenek hacmi eğrilerinin maksimum noktaları, Pt/C-180 için 3,7 nm ve Pt/C-200 için 3,8 nm'dedir. Maksimum noktalar dışında eğriler arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Pt/C-200'ün diferansiyel gözenek hacmi, bu maksimum noktada Pt/C-180'den yaklaşık %20 daha yüksektir. Bu veri, Pt/C-200'ün Pt/C-180'e kıyasla daha fazla miktarda, erişilebilir ve küçük boyuta sahip gözenek içerdiğini göstermektedir. Bu bilgi, aynı zamanda Tablo 4.7'deki mikrogözenek verileriyle de uyumludur.

Gözenek boyutu dağılımı verilerinden yapılan hesaplamalar, Pt/C-200'deki gözeneklerin %78,9'unun ve Pt/C-180'deki gözeneklerin %79,4'ünün mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.

Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin BET yüzey alanı, mikrogözenek alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutunu belirlemek için yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmektedir.

Tablo 4.7. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden hesaplanan yapısal özellikleri

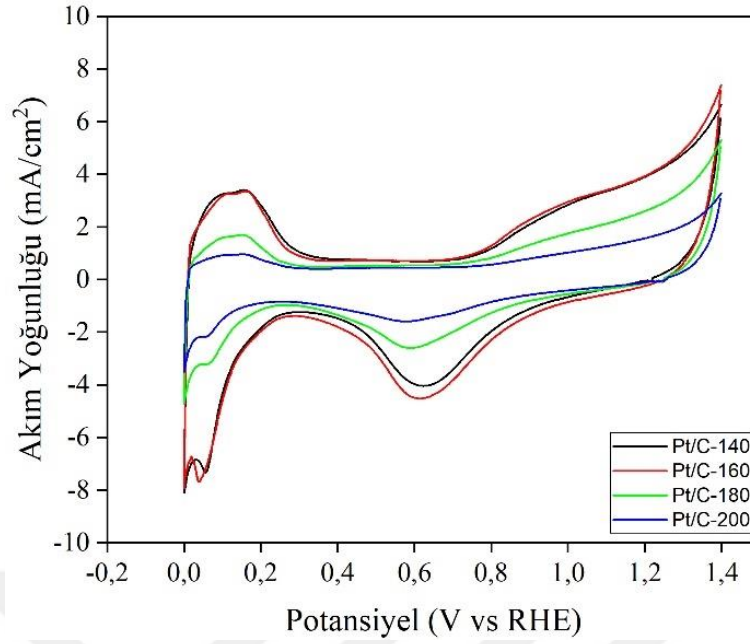
Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)
Pt/C-180	546	45,40	0,785	0,016	5,7
Pt/C-200	563	56,70	0,771	0,021	5,4

Literatürde, ticari %20 Pt/C'nin 410 m²/g yüzey alanına sahip olduğu bildirilmiştir [150]. Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörleri, sırasıyla 546 ve 563 m²/g yüzey alanlarına sahiptir. Toplam gözenek hacimleri neredeyse aynı olsa da, Pt/C-200 katalizörü daha küçük ortalama gözenek boyutuna sahiptir. Her iki katalizörün de ticari %20 Pt/C katalizörüne kıyasla yaklaşık %35 daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir.

XRD analizinden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, Pt/C-180 katalizörü, Pt/C-200'den daha küçük Pt kristal boyutuna sahiptir. Daha küçük Pt parçacıkları mikrogözeneklere daha kolay yerleşip blokaj etkisi yarattığından [146], Pt/C-180 katalizörü daha düşük mikrogözenek alanına sahiptir. Elde edilen bulgular, toplam yüzey alanındaki farkın %66,7'sinin mikrogözenek alanındaki değişiklikten kaynaklandığını göstermektedir.

4.3.7. CV analizi

Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörleri için, oda sıcaklığında CV analizinden önce 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 0 - 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında uygulanan temizlik işleminden sonra, -0,2 – 1,2 V aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen ve geri dönüşümlü hidrojen elektroduna (RHE) dönüştürülen potansiyellerin kullanıldığı CV grafiği Şekil 4.24'de verilmektedir.



Şekil 4.24. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0 – 1,4 V (vs. RHE) aralığında 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV grafikleri

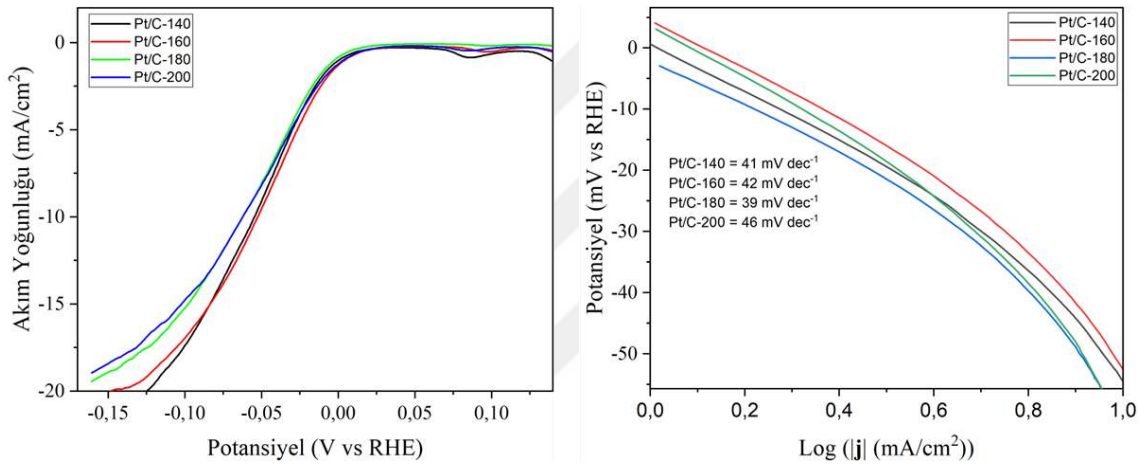
Yukarıdaki grafikte tüm katalizörler için hidrojen ve oksijenin adsorpsiyon ve desorpsiyonundan kaynaklı pikler görülmektedir. -0,2 – 0,15 V potansiyel aralığında, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri [135, 142] gözlemlenmiş ve katalizörlerdeki Pt'nin elektrokimyasal olarak erişilebilir olduğunu görülmüştür [96]. Önceki bölümlerde verilen katalizörlerde olduğu gibi, Pt oksidasyonu ~0,6 V'da başlamakta ve oksijen indirgeme piki ~0,5 V'da görülmekte [9], 0,4 ile 0,6 V arasında ise oksijenin indirgenme piki görülmektedir [134].

Hidrojen desorpsiyon pikinden, çift katmanla ilgili alan çıkarıldıktan sonra ECSA hesaplanmıştır. Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin ECSA değerleri sırasıyla 67,7, 69,2, 29,5 ve 13,6 m²/g Pt olarak belirlenmiştir. Pt kristal boyutunun 2,1 nm'den (Pt/C-140) 2,3 nm'ye (Pt/C-160) yükselmesi, ECSA üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir. Kristal boyutu 2,3 nm'den (Pt/C-160) 11,8 nm'ye (Pt/C-200) yükseldiğinde ise, katalizörün ECSA değerinde yaklaşık beş katlık önemli bir düşüş gözlemlenmiştir. TEM, SEM ve XRD analizleri, yüksek sıcaklıklarda sentezlenen katalizörlerde daha büyük Pt kümelenmelerinin gözlemlenmesi nedeniyle ECSA'daki bu önemli düşüşün ana nedeninin Pt nanoparçacık boyutuna bağlı olduğunu doğrulamaktadır.

Ticari Pt/C katalizörünün $67 \text{ m}^2/\text{g}$ Pt ECSA değerine sahip olduğu [135, 142, 143] göz önüne alındığında, Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörleri için elektrokimyasal özellik olarak Ticari Pt/C katalizörü seviyesine ulaşıldığı görülmektedir. Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin ECSA değerleri ise, homojen olmayan Pt dağılımı, kümelenme ve büyük parçacık boyutu nedenlerinden dolayı Ticari Pt/C katalizöründen düşüktür.

4.3.8. LSV analizi

Şekil 4.25'de Pt/C katalizörlerinin HER (Hydrogen Evolution Reaction) aktivitesini belirlemede kullanılan LSV grafikleri ve Tafel eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.25. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-140 (1,0 bar), Pt/C-160 (2,4 bar), Pt/C-180 (5,2 bar) ve Pt/C-200 (7,5 bar) katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, 1 mV/s tarama hızında alınan LSV grafikleri ve Tafel eğrileri

Tüm katalizörlerde, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu elde etmek için gerekli aşırı potansiyelin ticari Pt/C katalizörünün 59mV değerinden [120], daha yüksek olduğu görülmektedir. Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörleri Pt/C-180 ve Pt/C-200' e kıyasla daha iyi performans göstermektedir. Daha düşük bir Tafel eğiminin daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye karşılık geldiği düşünüldüğünde, Pt/C-200 katalizörü en yüksek Tafel eğimine ($46 \text{ mV}/\text{dec}$) sahiptir, bu da HER için düşük bir elektrokatalitik aktiviteye karşılık gelmektedir. Diğer katalizörler de benzer Tafel eğimleri sergilemekte fakat bu katalizörler de ticari Pt/C için belirtilen $29,3 \text{ mV}/\text{dec}$ 'den [120] yüksek kalmaktadır.

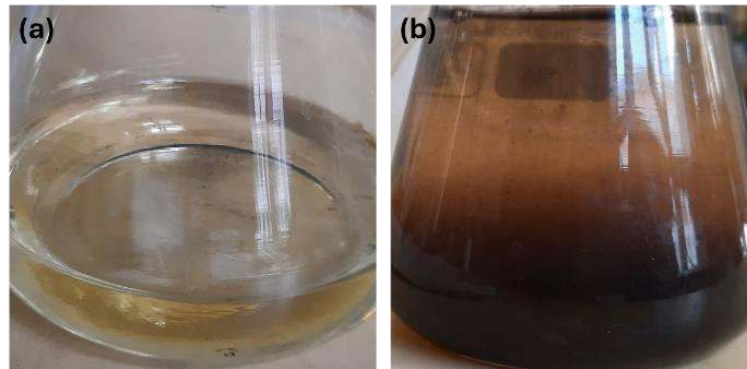
4.4. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 210 °C ve 220 °C Sıcaklıklarında Sentezlenen Katalizörler

Önceki bölümde, 140 °C – 200 °C sıcaklık aralığında yüksek basınçta sentezlenip karakterizasyonları tamamlanan katalizörlerden sonra, sentez sırasında kullanılan basınç ve sıcaklık etkisinin daha detaylı incelenmesi amacıyla 200 °C – 240 °C sıcaklık aralığında (kullanılan teflon reaktörün üst çalışma sıcaklığı 250 °C'dir) katalizör sentezi planlanmıştır. Ancak, 210 °C ve 220 °C sıcaklıklarda sentezlenen katalizörlerde sentez sürecinin tamamlanmasını engelleyen kümelenme sorunları görülmüştür. Bu katalizörler sırasıyla Pt/C-210 ve Pt/C-220 olarak isimlendirilmiştir. Sentez sırasında karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların giderilmesinde kullanılan çözüm süreci ise bu bölümde detaylandırılmaktadır.

4.4.1. Sentez aşamasında karşılaşılan sorunlar

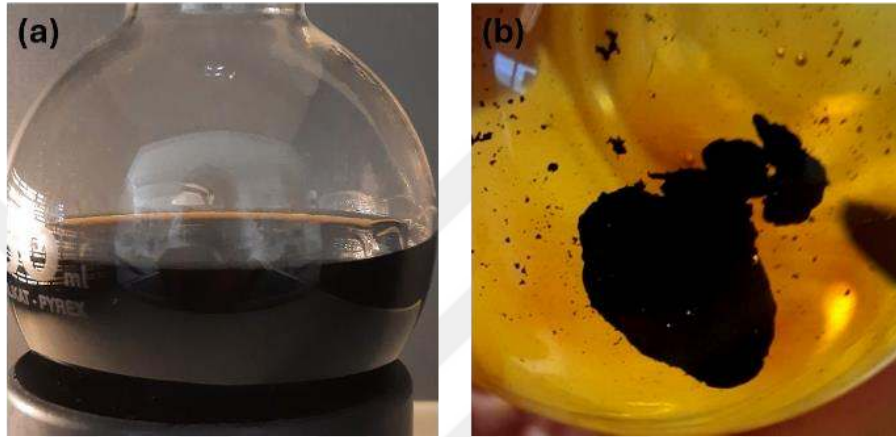
Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta 210 °C ve 220 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, %20 Pt/C katalizörlerinin sentezinin bu sıcaklıklarda etkili bir şekilde gerçekleştirilemediği gözlemlenmiştir. 210 °C ve 220 °C sıcaklıklarda reaktör içerisindeki basınç sırasıyla 8,9 ve 10,6 bar'dır.

Önceki bölümde verilen çalışmalarda sentezlenen katalizörlerde, sentezin son adımlarından biri olan filtrasyon ve yıkama aşamasında filtrat berrak ve renksizken, 210 °C sıcaklıkta sentezlenen katalizörde filtratın koyu kahverengi ve homojen olmayan bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumların karşılaştırması Şekil 4.26'da verilmektedir.



Şekil 4.26. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta katalizör sentezinde; (a) başarıyla sentezlenen katalizörden elde edilen, (b) Pt/C-210 katalizöründen elden filtratlar

Aynı materyal ve yöntem ile 220 °C sıcaklığında sentezlenmek istenen katalizörde ise bu sorun daha kritik bir şekilde gözlemlenmiştir. 220 °C sıcaklıkta 35 dakika sonrasında reaktörden alınan çözeltide, normalde beklenen “koyu kahverengi” Pt kolloid oluşumu gözlenmemiştir. Bunun yerine, çözelti gözlemlendiğinde, kolloidin tamamen kümelendiği ve tek bir parça halinde çözelti içerisinde toplandığı tespit edilmiştir. Bu iki durumun karşılaştırılması Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta katalizör sentezinde; (a) başarıyla sentezlenen katalizörden elde edilen, (b) Pt/C-220 katalizöründen elde edilen kolloid çözeltileri

Bu iki sıcaklıkta gözlemlenen durum, önceki çalışmalarda kullanılan reaksiyon parametrelerinin bu sıcaklıklarda uygun olmadığını göstermektedir. Katalizör sentezinin 200 °C ve üzeri sıcaklıklarda devam ettirilmesi için, çalışmalarda kullanılan reaksiyon parametrelerinin iyileştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

4.4.2. Reaksiyon parametrelerinin iyileştirilmesi için çözüm önerileri

Makro ölçekte gerçekleşen kümelenmenin engellenmesi için, değiştirilebilecek temel iki parametre reaksiyon süresi ve pH'tır. Reaksiyon süresi ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalarda, poliol yöntemi ile Pt/C katalizörü sentezinde gerekli olandan daha uzun sürede ısıtma yapıldığında kümelenme durumunun gerçekleşebileceği belirtilmiştir [84]. Bir diğer kaynakta, Pt katalizörleri poliol yöntemi ve mikrodalga destekli ısıtma ile sentezlenirken, 30 saniyelik (461 W mikrodalga gücü) süreyle sentezlenen katalizörlerin kümelenme gösterdiği (>100 nm), reaksiyon süresi 60 saniyeye çıkarıldığında ise 2-10 nm boyutunda parçacıklar oluştuğu bildirilmiştir. 60

saniyede sentezlenen katalizörün, 30 saniyede sentezlenene kıyasla 13 kat daha yüksek aktivite gösterdiği ve reaksiyon süresi 90 saniyeye çıkarıldığında ise katalitik aktivitenin tamamen kaybolduğu belirtilmiştir [151]. Ayrıca, poliol sürecinde kullanılan Pt/EG çözeltisinin konsantrasyonunun, reaksiyon sırasında oluşabilecek kümelenme üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Daha yüksek Pt konsantrasyonuna sahip çözeltilerde moleküller arası çarpışmaların daha sık gerçekleşeceği ve bunun sonucunda daha hızlı kümelenme oluşacağı belirtilmiştir [152]. Başka bir çalışmada farklı saflıklarda kimyasallar veya metal öncülerinin kullanımının Pt parçacıklarının kümelenmesini engelleyebileceğini belirtmiştir [153]. Pt kümelenmesine etkileyebilecek son parametre olan pH etkisi ise, Bölüm 2.5.11’de detaylıca verilmiştir

Yukarıda verilen bilgilere dayanarak, katalizör sentezini 210 °C ve üzeri sıcaklıklarda başarıyla gerçekleştirmek amacıyla farklı reaksiyon süreleri, pH, kimyasallar ve Pt/EG derişimi gibi parametreler incelenmiştir.

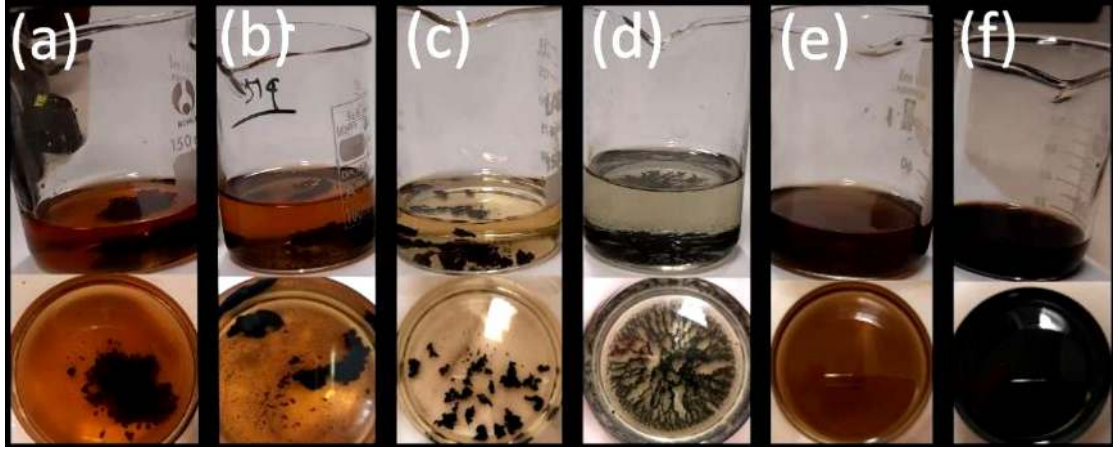
4.4.3. Sentez parametrelerinin etkilerinin incelenmesi ve uygun koşulların belirlenmesi

Karşılaşılan kümelenme sorununun etilen glikol veya heksakloroplatinik asit kimyasallarından kaynaklı olup olmadığını belirlemek amacıyla yeni kimyasallar çalışmaları yapılmıştır. Kümelenme sorununun devam ettiği gözlemlenmiştir.

İkinci parametre olarak, çalışmalarda kullanılan Pt-EG çözeltisinden 10 kat daha düşük konsantrasyonda çözelti hazırlanarak çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, Pt kolloidlerinin beklenen şekilde oluştuğu belirlenmiştir.

Üçüncü parametre olan pH için, farklı değerlerde (12, 12,5 ve 13) çözeltiler hazırlanmış ve çalışma yapılmıştır. pH = 12,5 ve 13’de yapılan çalışmalarda kümelenme gözlemlenirken, pH = 12’de kümelenme sorunu yaşanmamıştır.

Dördüncü ve son parametre olarak, reaksiyon süresi 3 dakikaya indirilmiş (yaklaşık 15 kat kısalma) ve pH = 13’te kümelenme doğrudan gözlemlenmemiş ancak çözelti 24 saat bekletildiğinde, meydana gelen kümelenmenin çökelti oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 4.28’de yukarıda bahsedilen parametrik çalışmalardan elde edilen kolloidlerin görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.28. Farklı koşullarda sentezlenen Pt kolloidleri. (a) pH 12,5 ve 35 dk., (b) pH 13 ve 35 dk., (c) yeni etilen glikol ve platinik asit çözeltileri ile pH 12,5 ve 35 dk., (d) pH 12,5 ve 3 dk., (e) 10 kat seyreltik etilen glikol:platinik asit çözeltilisinde pH 12,5 ve 35 dk., (f) pH 12 ve 35 dk.

Şekil 4.28’de (a) ve (b) görüntülerinde pH 12,5 ve 13 arasında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. (c) kolloidinde de kümelenen Pt kolloidleri bulunmakta ve çözeltide beklenen renk değişimi (koyu kahverengi-siyah) gözlenmemiştir. (d) kolloidinde reaksiyon sonrasında başlangıçta siyah renk gözlemlenirken, çözelti bekletildiğinde kümelenme görülmüştür. (e) kolloidi beklenen nitel kriterleri sağlamaktadır; ancak bu derişimde aynı miktarda katalizör sentezlemek için 30 mL yerine 300 mL etilen glikol kullanılması gerekmektedir. Reaktör sisteminde (maksimum çözelti hacmi = 80 mL) bu derişimdeki sentezin gerçekleştirilemeyeceği sonucuna varılmıştır. (f) kolloidinde ise, koyu kahverengi-siyah renkli homojen çözelti oluşumunun başarı ile gerçekleştiği görülmektedir.

Yukarıda verilen sonuçlarda, çözelti pH’nın değiştirilmesi ikincil etkileri de beraberinde getirmektedir. 3 M NaOH çözeltisi kullanıldığında, pH ayarlama adımıyla pH=12 için 0,8 mL, pH=12,5 için 2,6 mL ve pH=13 için 20 mL NaOH çözeltisi kullanılması gereklidir. Su stabilizör etkisi göstermediği için Pt nanoparçacıklarının birleşmesini önlemez ve buna bağlı olarak kolloid parçacık boyutunun hızlıca yükselmesine sebep olur. EG ise glikolat anyonlarına ayrılarak Pt nanoparçacıklarını çevreler ve stabilizör etkisinin oluşturur. Pt derişimi ise nanoparçacıkların birbiri ile etkileşime girmesini kolaylaştırarak yüksek konsantrasyonlarda Pt kümelenmesini hızlandırır. Bu bilgilere bağlı olarak, farklı pH değerlerinde çalışılması, doğrudan EG ve Pt derişimini de etkilemektedir. Düşük derişimlerde EG istenilen stabilizör etkisini gösterememekte, reaksiyon sıcaklığından kaynaklı olarak hızlanan nanoparçacık sentezi, bu etki ile birleşerek kümelenmeye sebep olmaktadır.

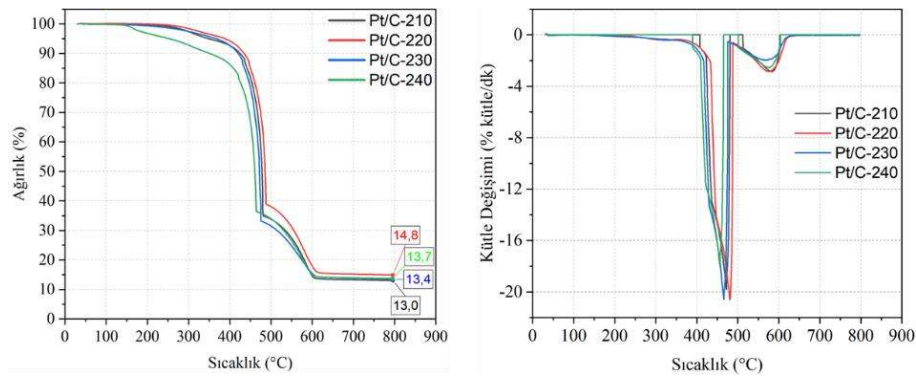
Bu bölümde verilen sonuçlara bağlı olarak, yüksek basınçlarda ve 200 °C üzeri sıcaklıklarda kullanılan yöntem modifiye edilmiş ve sentez çalışmalarına pH=12 değerinde devam edilmiştir. pH etkisi ise daha sonraki çalışmalarda 12 - 12,5 aralığında ayrı olarak incelenmiştir.

4.5. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 210 °C - 240 °C Sıcaklık Aralığında Sentezlenen Katalizörler

Bu bölümde, 35 dakika reaksiyon süresinde, 210, 220, 230 ve 240 °C sıcaklıklarda, basınç altında sentezlenen Pt/C katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları verilmektedir. 210, 220, 230 ve 240 °C sıcaklıklarında, Pt kolloid sentezi adımıyla reaktör içerisindeki otojen basınçlar sırasıyla 2,4, 3,5, 5,5 ve 9,1 bar olarak ölçülmüştür. Sentezlenen katalizörler, kullanılan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 olarak isimlendirilmiştir.

4.5.1. TGA sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.29'da verilmektedir. Analizler, katalizörün 10 °C/dk ısıtma hızında, 800 °C sıcaklığına hava atmosferinde (20 mL/dk akış hızı) ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.29. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri

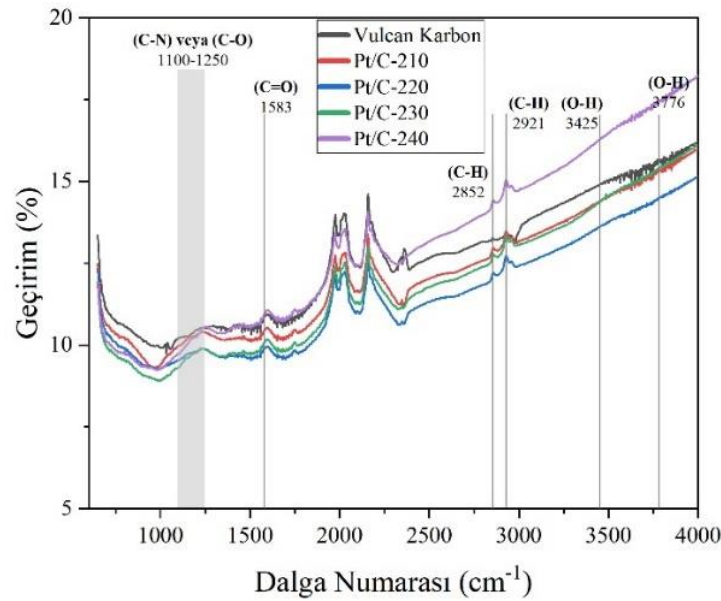
Yukarıdaki şekilden görülebileceği gibi 200 °C'nin altında önemli bir ağırlık kaybı gözlenmemesi, kalsinasyon işleminin çözücü ve nemi etkili bir şekilde uzaklaştırdığını göstermektedir. Tüm katalizörlerde temel kütle kaybı 455 °C - 480 °C aralığında, ikincil

kütle kaybı ise 570 °C – 585 °C aralığında görülmüştür. 650 °C sonrasında sonra ihmal edilebilecek seviyede kütle kaybı gözlenmiştir. Önceki bölümlerde verilen tüm katalizörlere benzer şekilde, piroliz reaksiyonları 250 °C’de [84], hızlı yanma reaksiyonları 400 °C’de [85], karbonun tamamen yanması ise 550 °C ve üzeri sıcaklıklarda [18, 89] gözlenmiştir. XRD analizlerinden belirlenen kristal boyutlarının tüm katalizörler için yakın değerlerde olmasına bağlı olarak, yanma adımlarının gözlemlendiği sıcaklıklar arasında büyük farklılıklar bulunmamaktadır.

Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerinin Pt yüklemeleri ağırlıkça sırasıyla %13,0, %14,8, %13,4 ve %13,7 olarak belirlenmiştir. Yükleme oranları tüm katalizörler için benzer olsa da, daha büyük kristal boyutuna sahip Pt/C-220 katalizörünün karbon destek üzerine yaklaşık %1 daha fazla yüklendiği görülmüştür. Bu durum, karbon destek ve Pt parçacıkları arasındaki etkileşim şiddetinin daha büyük boyutlu parçacıklar için daha kuvvetli olması ile açıklanabilir [24].

4.5.2. FTIR analizi

Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörleri ile Vulcan karbonun 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.30’da verilmektedir.

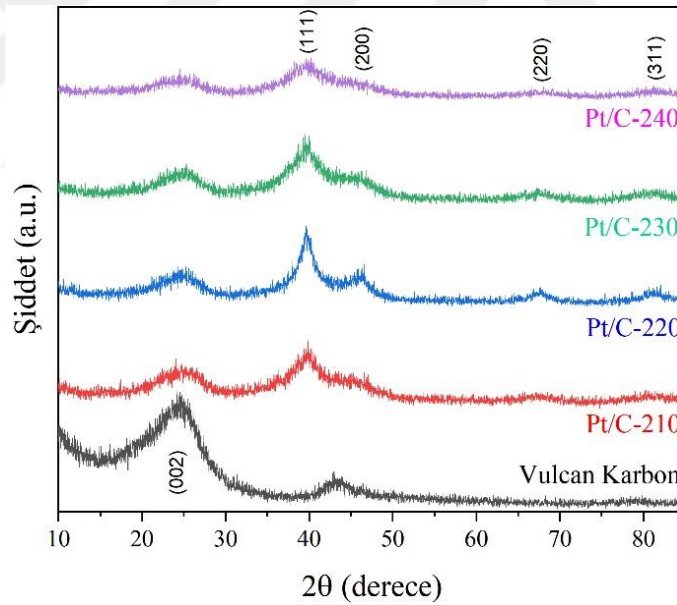


Şekil 4.30. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları

FTIR spektrumlarında gözlemlenen etkileşimler incelendiğinde, Pt/C-140-200 katalizörlerine benzer şekilde; 3425 ve 3776 cm^{-1} 'de O–H bantları [88], 2343 cm^{-1} 'de, CO_2 içerisindeki asimetrik gerilme titreşimleri, 2050 cm^{-1} 'de -C–O gerilme titreşimleri [87] 1580 cm^{-1} 'de konjuge hidrojen bağlı C=O gruplarını belirten pikler tüm katalizörlerde gözlenmiştir [89]. 1408 cm^{-1} 'deki O–H bandı, tutulan nem sebebiyle Vulcan karbonda daha belirgin şekilde gözlenmiştir. Sıcaklığın poliol karışımının kaynama noktasından daha üst seviyelere çıkarılması katalizörlerin yüzey yapısında belirgin bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu durum yüksek sıcaklık ve basınçların karbon desteğin yüzey özellikleri üzerinde önemli bir etki yaratmadığını göstermektedir.

4.5.3. XRD analizi

Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerinde Pt'nin kristal yapısını ve boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 4.31'de verilmektedir.



Şekil 4.31. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin XRD desenleri

Yukarıdaki şekilde verilen XRD desenlerinde görülen piklerde, Şekil 4.18'de verilen Pt/C-140-200 katalizörlerine benzer olarak, Pt'nin (111), (200), (220) ve (311) yansımaları olan sırasıyla 40°, 46°, 68° ve 82° açılarında kırınım görülmektedir. Bu pikler, katalizörlerdeki Pt'nin tek fazlı ve düzensiz bir yapıda kaldığını ve yüzey merkezli

kübik fazda olduğunu göstermektedir [134]. Vulkan karbonun yapısı yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen sentez sonrasında katalizör sentezi sonrasında değişiklik göstermemektedir.

Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte Pt/C-140-200 katalizörlerinde gözlenen daha belirgin ve yüksek şiddetli kırınım pikleri bu katalizörlerde gözlenmemiştir. Bu durum, kullanılan sentez yönteminde pH ayarlama adımının modifikasyonu sayesinde, 210 °C ve üzeri sıcaklıklarda katalizör sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Tablo 4.8'de, Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan Pt kristal boyutları gösterilmektedir.

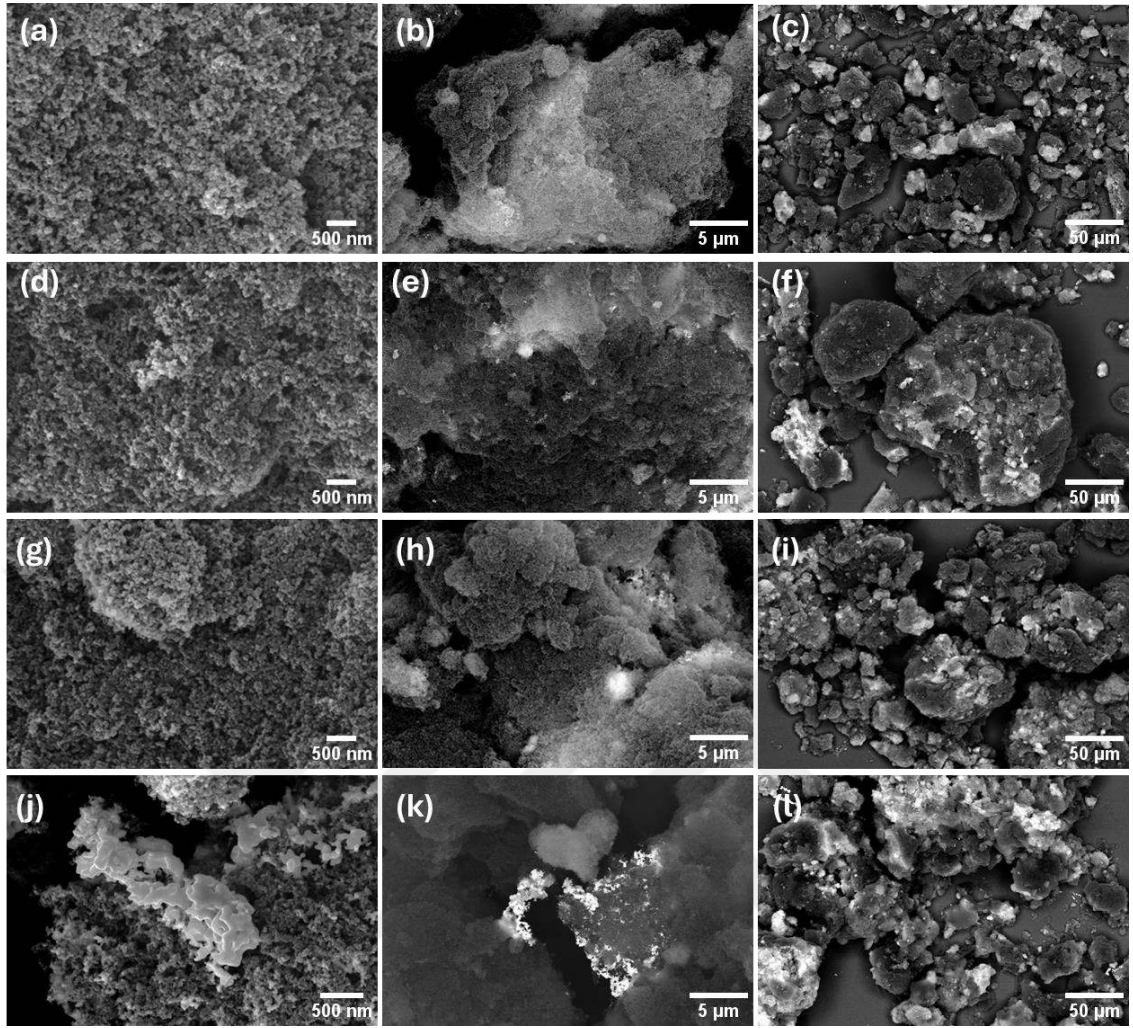
Tablo 4.8. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları

Katalizör	Kristal Boyutu (nm)		
	(111) Miller İndisi	(220) Miller İndisi	(311) Miller İndisi
Pt/C-210	1,9	2,2	1,7
Pt/C-220	3,8	3,3	3,7
Pt/C-230	1,7	1,8	1,8
Pt/C-240	1,4	2,1	2,0
Ticari %20 Pt/C	2,5	2,3	1,7

Yukarıda verilen kristal boyutları karşılaştırıldığında, sentezlenen katalizörlerin 2-5 nm ideal boyut aralığında [99, 141] veya bu aralığa çok yakın boyutlarda oldukları görülmektedir.

4.5.4. SEM analizi

Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerinin yüzey yapısı ve morfolojisinin incelendiği SEM görüntüleri Şekil 4.32'de verilmektedir.

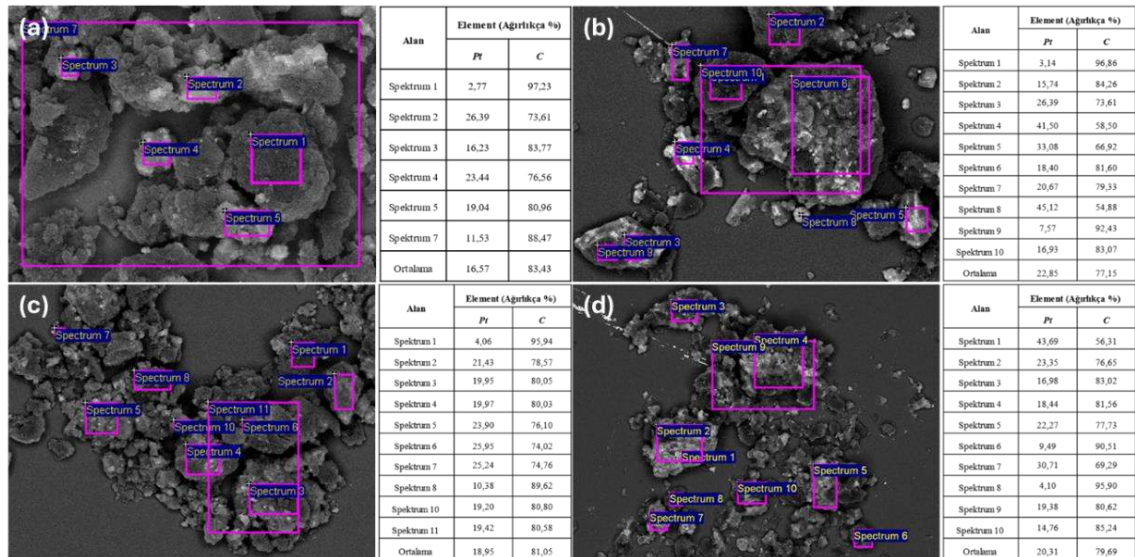


Şekil 4.32. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen katalizörlerin sırasıyla 50.000x büyütmede IL, 10.000x ve 1.000x büyütmede BSD görüntüleri; (a,b,c) Pt/C-210 (2,4 bar), (d,e,f) Pt/C-220 (3,5 bar), (g,h,i) Pt/C-230 (5,5 bar) ve (j,k,l) Pt/C-240 (9,1 bar)

Yukarıda verilen şekildeki 50.000x büyütmede IL detektör ile alınan SEM görüntüleri (Şekil 4.32 (a, d, g, j)) incelendiğinde, yüksek basınç ve sıcaklıkta sentezlenen diğer katalizörlere benzer şekilde, reaksiyon sıcaklığı ve basıncının Vulcan karbonun yüzey yapısı üzerinde bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Şekil 4.32(j)'de Pt/C-240 katalizörü için görülen Pt kümelenmesi, önceki bölümlerde verilen katalizörlerde görülen kümelenmelerden farklı bir yapı göstermektedir. Bu yapı, yığın halinde birleşmiş bir Pt kümesini göstermektedir. Oluşan Pt yapısının farklı olması, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen Pt nanoparçacık sentezinin, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen yöntemle göre büyük farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Şekil 4.32(c, f, i, l)'de verilen düşük büyütmede BSD görüntüleri incelendiğinde ise, daha düşük sıcaklıkta karbon

destek üzerinde lokalize yüklemeler görülürken, sıcaklık arttıkça karbon destek üzerinde Pt yüklemesinin daha homojen hale gelerek iyileştiği görülmektedir. Bu durum, *Bölüm 2.5.11 Poliol yöntemi'nde* açıklanan nanoparçacık oluşum mekanizması ve oluşan nanoparçacıkların karbon destek ile olan etkileşimlerinin de sıcaklıktan etkilendiğini göstermektedir. Doğrusal yapılar ve küresel nanoparçacıkların oluşumunun çözücünün indirgeme gücüne bağlı olarak farklı ara ürünlerin oluşumundan kaynaklandığını ve bu farkın kullanılan indirgeme kimyasalına bağlı olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır. Stabilizör kimyasalı kullanılmadığında, kolloidal nanoparçacıklar yerine genellikle kümelenmiş Pt veya Pt filmleri oluştuğu belirtilmiştir [24]. Bu tez çalışmasında geliştirilen yöntemde, birebir aynı kimyasallar kullanılmasına rağmen, 200 °C altında sentezlenen katalizörde nanoparçacık oluşumu, 200 °C üzerinde sentezlenen katalizörlerde ise Pt filmlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum, sıcaklığın literatürde bulunan yöntemlerden daha etkin kontrolünün sağlandığı bu sistem ile nanoparçacık oluşumunu etkileyen her iki etkinin de ek bir kimyasal kullanılmadan kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Katalizörlerin yüzeylerindeki Pt dağılımının daha detaylı olarak incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi Şekil 4.33'de verilmiştir.

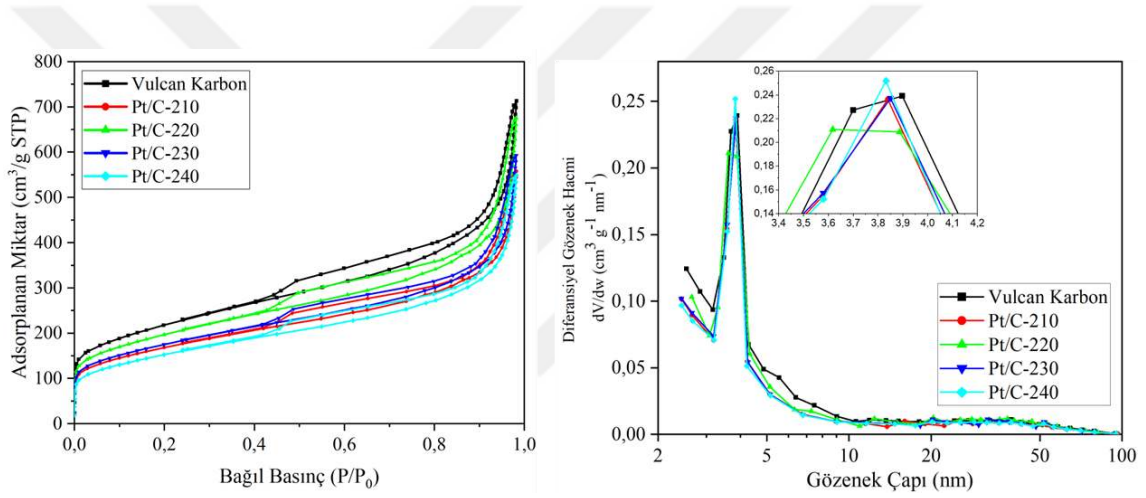


Şekil 4.33. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen (a) Pt/C-210 (2,4 bar), (b) Pt/C-220 (3,5 bar), (c) Pt/C-230 (5,5 bar) ve (d) Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin EDS analizlerinden elde edilen elementel bileşimleri

Katalizörlerden elde edilen spektrumlar, Pt nanoparçacıklarının karbon destek üzerindeki belirli bölgelerde lokalize olarak bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, Pt nanoparçacıklarının karbon desteği üzerinde homojen dağılmadığını ve heterojen bir yapının oluştuğuna işaret etmektedir. Heterojen dağılım tüm katalizörlerde görülse de, artan sıcaklık lokalize olarak Pt yüklemesinin bazı parçacıklarda daha baskın hale gelerek kümelenme oluşturduğunu göstermektedir.

4.5.5. BET analizi

Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği Şekil 4.34’de verilmektedir.



Şekil 4.34. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği

Dört katalizör de karbon destekli katalizörlerin mikro-mezo gözenekli yapısına atfedilebilecek H4 histeri döngüsüne sahip Tip IV izotermi göstermektedir [149]. İzoterm eğrisinde $p/p_0 \sim 0 - 0,01$ aralığında görülen, adsorplanan gaz miktarındaki hızlı artış, katalizörlerde mikro gözeneklerin varlığını göstermektedir [154]. Diferansiyel gözenek hacmi (dV/dw) eğrilerinin maksimum noktaları 3,6 – 3,9 nm aralığındadır. Tüm katalizörler, Tip IV izotermi ve H4 histeri döngülerinden beklendiği gibi ağırlıklı olarak <20 nm gözenek çapına sahip, mikro-mezo gözenek yapısındadır. Gözenek boyutu dağılımlarında en büyük fark <10nm ‘de görülürken 10 nm üzerindeki gözeneklerde büyük bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, küçük çaplı gözeneklerin Pt yüklemesinden daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerinin BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutunu belirlemek için yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmektedir.

Tablo 4.9. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-210 (2,4 bar), Pt/C-220 (3,5 bar), Pt/C-230 (5,5 bar) ve Pt/C-240 (9,1 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden hesaplanan yapısal özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)
Vulcan Karbon	778,3	133,4	1,0880	0,0546	7,9
Pt/C-210	601,4	87,7	0,7666	0,0354	8,0
Pt/C-220	703,8	100,7	0,9316	0,0405	8,3
Pt/C-230	625,3	94,7	0,8179	0,0385	8,2
Pt/C-240	548,8	53,2	0,7731	0,0191	8,2

Tablo 4.9'da görüldüğü gibi, Vulcan karbon en yüksek BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmine sahiptir. Aynı zamanda en düşük ortalama gözenek boyutu da Vulcan karbondaki bulunmaktadır. Pt nanoparçacıklarının Vulcan karbon üzerine yüklenmesi, dokusal özelliklerde belirgin bir değişim görülmesine sebep olmuştur. BET Yüzey alanındaki azalma, metal nanoparçacıklarının gözenekleri tıkaması sonucu ortaya çıkan bloklama etkisinden kaynaklanmaktadır [146]. Bu etki sonucunda, nano boyutlu metal parçacıkları küçük boyuttaki gözenekleri tıkamakta, buna bağlı olarak tüm katalizörlerin sahip olduğu mikro gözenek alanı ve hacminde belirgin bir düşüşe neden olmaktadır.

Pt/C-210 katalizörü ile Vulcan karbon kıyaslandığında, dokusal özelliklerde belirgin bir azalma görülmektedir. BET yüzey alanı Vulcan karbon için 778,3 m²/g iken, bu değer, Pt/C-210 katalizöründe %22,7'lik bir düşüşle 601,4 m²/g'dır. Mikro gözenek alanı da benzer şekilde, Vulcan karbondaki 133,4 m²/g değerine kıyasla Pt/C-210'da %34,2 oranında azalarak 87,7 m²/g'ye düşmüştür. Bu düşüş, tüm katalizörlerde görülen ve metal nanoparçacıklarının gözeneklere yerleşerek bloklama etkisi oluşturması ile ilişkilidir. Toplam gözenek hacmi %29,6 oranında azalarak 0,7666 cm³/g'a, mikro

gözenek hacmi ise %35,6 azalarak 0,0354 cm³/g'a düşmüştür. Mikro gözeneklerin kısmi olarak erişilemez hale gelmesinden kaynaklı olarak, ortalama gözenek boyutu ihmal edilebilecek seviyede değişerek 7,9 nm'den 8,0 nm'ye yükselmiştir.

Pt/C-220 katalizörü için BET yüzey alanı 703,8 m²/g'dir bu değer Vulcan karbon ile karşılaştırıldığında %9,6 daha düşüktür. Mikro gözenek alanı ise %24,4 oranında azalarak 100,7 m²/g olmuştur. Toplam gözenek hacmi %14,4 oranında azalarak 0,9316 cm³/g'ye düşmüştür. Mikro gözenek hacmi ise 0,0395 cm³/g'ye düşerek %27,4 oranında azalmıştır. Ortalama gözenek boyutu ise 7,9 nm'den 8,1 nm'ye yükselmiştir.

Pt/C-230 katalizöründe BET yüzey alanı %19,6 oranında azalarak 625,3 m²/g'ye düşmüştür. Bu durum, Pt/C-230 katalizörü için bloklama etkisinin daha belirgin olduğunu göstermektedir. Mikro gözenek alanı ise %29 azalma ile 94,7 m²/g'ye düşmüştür. Toplam gözenek hacminin 0,9312 cm³/g olması %14,4 oranında bir azalma olduğunu göstermektedir. Mikro gözenek hacmi ise %23 oranında azalarak 0,0419 cm³/g olmuştur. Ortalama gözenek boyutunda artış gözlenmiş ve gözenek boyutu 7,9 nm'den 8,1 nm'ye yükselmiştir.

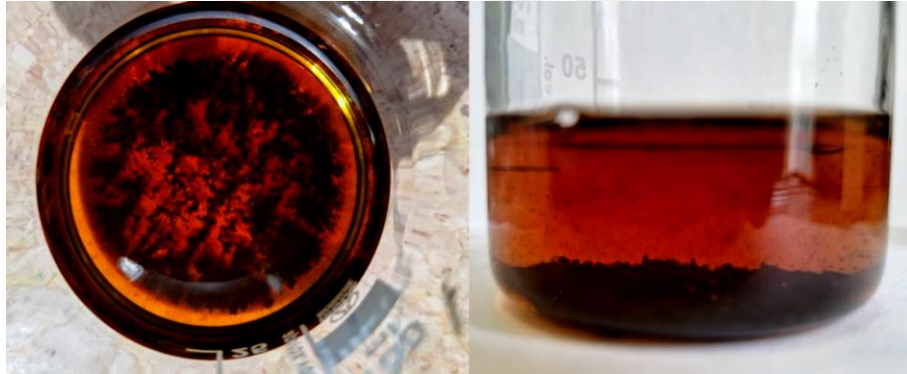
En büyük değişim Pt/C-240 katalizöründe gözlenmiştir. BET yüzey alanı Vulcan karbona kıyasla %29,5 oranında azalarak 548,8 m²/g'a düşmüştür. Mikro gözenek alanında %60,1 oranında büyük bir azalma meydana gelmiş ve bu alan 53,2 m²/g'a düşmüştür. Toplam gözenek hacmi ise %29 azalarak 0,7731 cm³/g'a inmiştir. Mikro gözenek hacminde de %65,3 oranında azalma gözlenmiş ve mikro gözenek hacmi 0,0191 cm³/g olmuştur. Bu veriler, bloklama etkisinin Pt/C-240 katalizöründe büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ortalama gözenek boyutu ise diğer tüm katalizörler gibi küçük bir değişim göstererek 7,9 nm'den 8,2 nm'ye artmıştır. Bu artış, özellikle küçük gözeneklerin nanoparçacıklar tarafından erişilemez hale getirilmesi sonucunda daha büyük gözeneklerin karakteristik özelliklerinin baskın hale geldiğini göstermektedir.

Bu dört katalizörden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm Pt/C katalizörlerinde Vulcan karbon destekli katalizöre kıyasla yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve toplam gözenek hacminde azalmalar gözlenmiştir. Metal nanoparçacıklarının gözeneklerde bloklama etkisi yapması, bu azalmalara yol açmış ve özellikle mikro gözenekler üzerinde en büyük etkiyi göstermiştir.

4.6. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basıncıta 12,0 – 12,5 pH Aralığında Sentezlenen Katalizörler

Bu bölümde, 35 dakika reaksiyon süresinde, 200 °C sıcaklıkta, basınç altında 12,1, 12,2, 12,3 ve 12,4 pH değerlerinde sentezlenen Pt/C katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Pt kolloid sentezi adımıyla reaktör içerisindeki otojen basınçlar sırasıyla ~2, 3,8, 6 ve 4,6 bar olarak ölçülmüştür. Sabit sıcaklıkta gerçekleşen basınç değişimleri, pH ayarlama adımıyla kullanılan 3 M NaOH çözeltisinde bulunan sudan kaynaklanmaktadır. Su:EG oranı yükseldikçe, çözeltinin buhar basıncı da artmaktadır. Bu kapsamda sentezlenen katalizörler, kullanılan reaksiyon pH'ına bağlı olarak Pt/C-12,1, Pt/C-12,2, Pt/C-12,3 ve Pt/C-12,4 olarak isimlendirilmiştir.

pH 12,1, 12,2 ve 12,3 değerlerinde katalizör sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmişken, pH 12,4 değerinde ise kümelenme görülmüştür. Pt/C-12,4 katalizörünün kolloid sentez adımıyla sonraki görüntüsü Şekil 4.35'de verilmektedir.

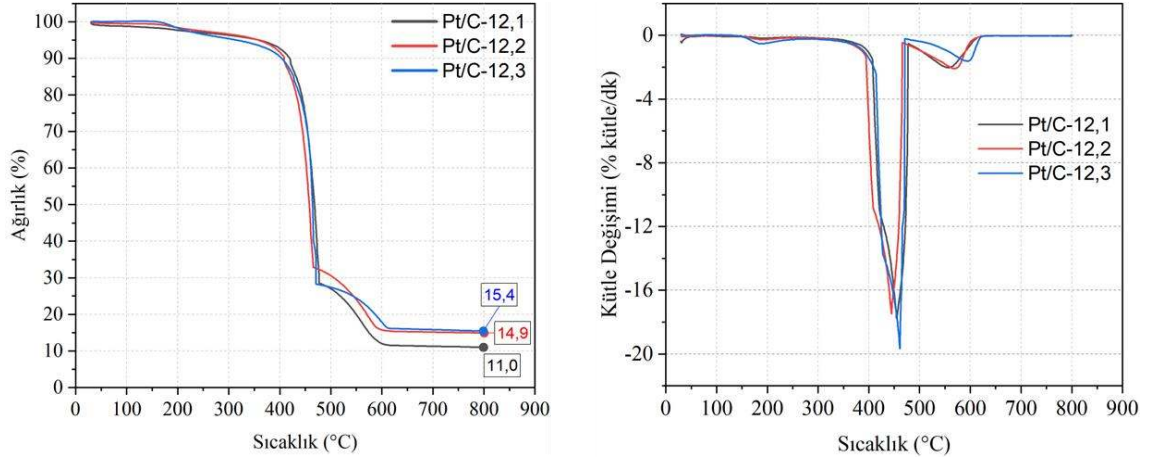


Şekil 4.35. Pt/C-12,4 katalizöründe kolloid sentez adımıyla sonraki görülen Pt kümelenmesi

Yukarıdaki şekilde verilen etkidenden kaynaklı Pt/C-12,4 katalizörünün sentezi bu noktada sonlandırılmıştır.

4.6.1. TGA sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1, Pt/C-12,2, ve Pt/C-12,3 katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.36'da verilmektedir. Analizler, katalizörün 10 °C/dk ısıtma hızında, 800 °C sıcaklığına hava atmosferinde (20 mL/dk akış hızı) ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.36. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri

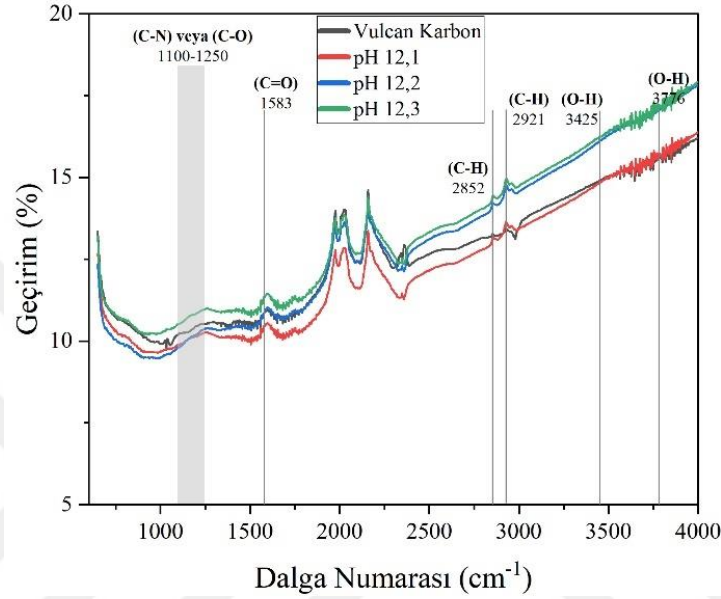
Katalizörlerde 200 °C ve altındaki sıcaklıklarda ihmal edilebilecek bir ağırlık kaybı görülmüştür. Birincil ve ikincil kütle kayıpları 445- 460 °C aralığında, ikincil kütle kaybı ise 555- 595 aralığında görülmüştür. 625 °C sonrasında ise ihmal edilebilecek düzeyde kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kayıpları, önceki bölümlerde verilen tüm katalizörlerde gözlenen 250 °C’de piroliz reaksiyonları [84], 400 °C’de hızlı yanma reaksiyonları [85] ve 550 °C üzerinde karbonun tamamen yanmasından [18, 89] kaynaklanmaktadır. Bu aralıklar diğer Pt/C katalizörlerin gözlenen kütle kayıpları ile uyumludur.

Sentez pH’ı arttıkça, katalizörlerde gerçekleşen kütle kayıplarının maksimum noktaları daha düşük sıcaklıklarda gözlenmiştir. Bu durum, diğer katalizörlerde olduğu gibi, Pt parçacık boyutundan ve dağılımından kaynaklı olarak değişmektedir. Pt parçacık boyutu ve dağılı, ilerleyen bölümlerde verilen SEM ve XRD analizleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Daha küçük Pt parçacık boyutuna ve iyi bir Pt dağılımına sahip katalizörlerdeki karbonun yanma reaksiyonları daha etkin olarak katalizlenmektedir [24].

Pt/C-12,1, Pt/C-12,2, ve Pt/C-12,3 katalizörlerindeki Pt yükleme oranları sırasıyla ağırlıkça %11,0, %14,9 ve %15,4 olarak belirlenmiştir. Yükleme oranları katalizörlerin sentezlendiği pH değeri ile artmıştır. Bu artışın sebebi, sentez pH’ı arttıkça daha büyük boyutta Pt nanoparçacıklarının sentezlenmesi ve bu parçacıkların boyutlarına bağlı olarak karbon destek ile daha güçlü olarak etkileşime girerek yüzeye daha güçlü tutunmasıdır.

4.6.2. FTIR analizi

Pt/C-12,1, Pt/C-12,2, ve Pt/C-12,3 katalizörleri ile Vulcan karbonun 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.37’de verilmektedir.

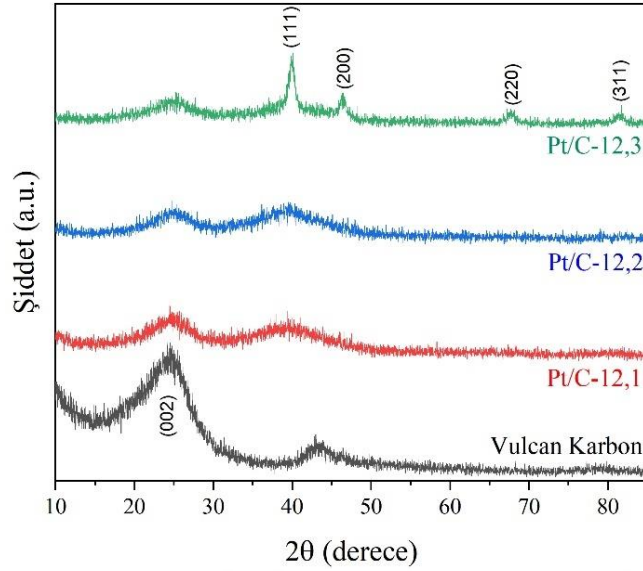


Şekil 4.37. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları

Katalizörlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, önceki bölümlerde verilen Pt/C katalizörlerinin tümüne benzer şekilde; 2343 cm^{-1} ’de, CO_2 içerisindeki asimetrik gerilme titreşimleri, 2050 cm^{-1} ’de -C-O gerilme titreşimleri [87, 88] 1580 cm^{-1} ’de konjuge hidrojen bağlı C=O gruplarını belirten pikler [89] görülmektedir. 1408 cm^{-1} ’deki O–H bandı, tutulan nem sebebiyle Vulcan karbonda daha belirgin şekilde gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, reaksiyon sırasındaki pH değerinin Pt nanoparçacık oluşumunu büyük ölçüde etkilediğini fakat karbon desteğin yüzey yapısında belirgin bir değişime sebep olmadığını göstermektedir.

4.6.3. XRD analizi

Pt/C-12,1, Pt/C-12,2, ve Pt/C-12,3 katalizörlerinde Pt’nin kristal yapısını ve boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 4.38’de verilmektedir.



Şekil 4.38. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin XRD desenleri

XRD desenleri incelendiğinde, tüm katalizörlerde Pt'nin (111), (200), (220) ve (311) yansımalarında kaynaklı kırınımalar sırasıyla 40°, 46°, 68° ve 82° açılarında görülmektedir. Bu piklerin diğer tüm Pt/C katalizörleri ile benzer olması, pH ile Pt'nin kristal yapısında değişiklik olmadığını, yapının yüzey merkezli kübik fazda, düzensiz ve tek fazlı olarak kaldığını göstermektedir [134]. Vulcan karbonun yapısı da değişen pH'dan etkilenmemiştir.

Reaksiyon pH'ındaki artışla birlikte Pt/C-12,1 ve Pt/C-12,2 katalizörlerinde belirgin bir değişim gözlenmezken, Pt/C-12,3 katalizörünün ani bir değişimle çok daha büyük kristal boyutuna sahip Pt nanoparçacıkları oluşturduğu görülmüştür.

Pt/C-12,4 katalizöründe gözlenen tümüyle kümelenme durumu ve Pt/C-12,3 katalizöründe görülen ani boyut artışı göz önüne alınarak, bu tez kapsamında kullanılan sistem ve geliştirilen yöntemde kullanılabilecek pH aralığının 12,0 – 12,3 olduğu görülmüştür. pH 12,0-12,2 aralığında nano boyutlu Pt nanoparçacıkları sentezlenebilmekte, fakat bu pH değerleri Pt nanoparçacık boyutunun aktif olarak kontrol edilmesine izin vermemektedir. pH 12,3 değeri ise Pt nanoparçacıklarının reaksiyon süresi ile sürekli olarak büyümesine ve bu parçacıkların boyutlarının etkin olarak kontrol edilmesine izin vermektedir.

Tablo 4.10'da, Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan Pt kristal boyutları gösterilmektedir.

Tablo 4.10. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin XRD desenlerinden hesaplanan Pt kristal boyutları

Katalizör	Kristal Boyutu (nm)		
	(111) Miller İndisi	(220) Miller İndisi	(311) Miller İndisi
Pt/C-12,1	0,62	-	-
Pt/C-12,2	0,84	-	-
Pt/C-12,3	8,47	8,20	7,32
Pt/C-12,4	-Kümelenme-		
Ticari %20 Pt/C	2,5	2,3	1,7

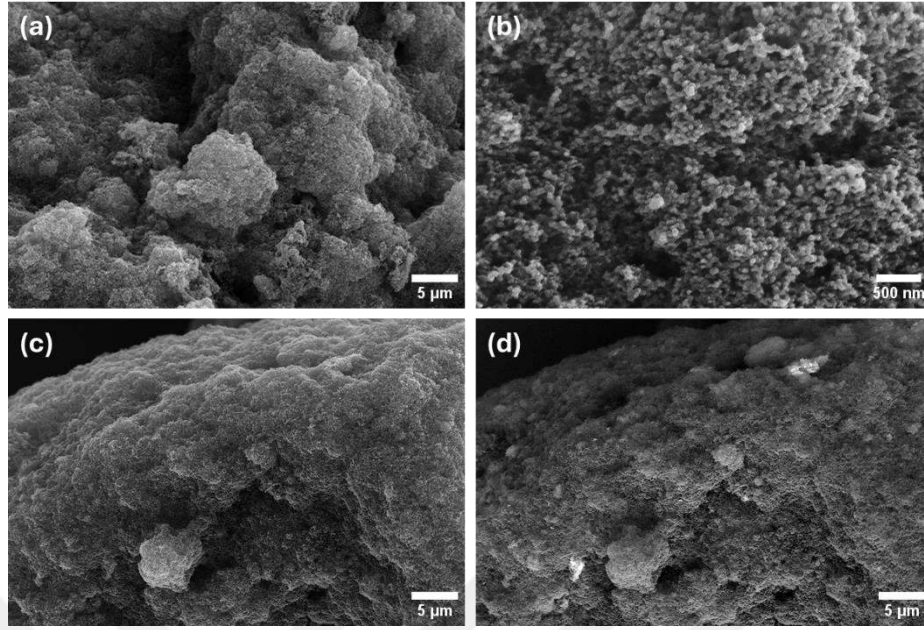
Yukarıda verilen tablo incelendiğinde, Pt/C-12,1 ve Pt/C-12,2 katalizörlerinin ticari katalizöre kıyasla çok daha düşük Pt kristal boyutlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu katalizörler için (220) ve (311) düzlemlerinde pik gözlenmediğinden kristal boyutu sadece (111) düzleminden hesaplanmıştır. Pt/C-12,3 katalizöründe ise, pH değerinde kristal boyutları yaklaşık olarak 10 kat artış göstererek ~8 nm düzeyine ulaşmıştır. pH değerinin 0,1 artması ise Pt/C-12,4 katalizöründe görülen tamamen kümelenmeye sebep olmuştur. Bu boyut artışının sentezlenen Pt nanoparçacıklarının yapısına ve dağılımına olan etkisi sonraki bölümde SEM analizleri ile incelenmiştir.

pH etkisinin incelendiği çalışmalardan elde edilen sonuçlar, bu tez kapsamında kullanılan sistem geliştirilen yöntemin üstün yönlerini ortaya koymaktadır. pH değerinin etkin olarak kontrol edilmesiyle ticari katalizörden çok daha küçük boyutlara sahip Pt nanoparçacıkları sentezlenebilmekte (pH 12,0 – 12,2) veya sentezlenen nanoparçacıkların boyutu reaksiyon süresi ile etkin olarak kontrol edilebilmektedir (pH 12,3).

4.6.4. SEM analizi

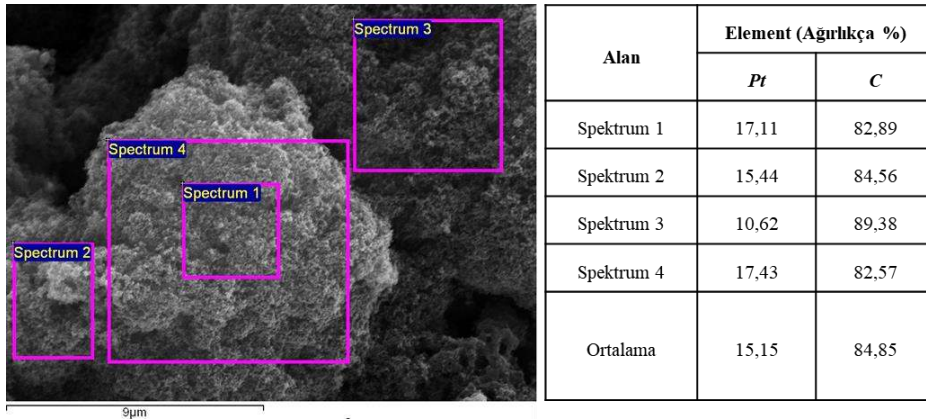
Bu bölümde Pt/C-12,1, Pt/C-12,2, ve Pt/C-12,3 katalizörlerinin yüzey yapısı ve morfolojisinin incelendiği SEM görüntülerine yer verilmektedir.

Şekil 4.39'da Pt/C-12,1 katalizörünün farklı büyütme ölçeklerinde BSD ve IL detektörleri ile alınan görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.39. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar) katalizörünün; (a) 5.000x, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri ve kümelenme görülen parçacıkta (c) IL, (d) BSD görüntüsü

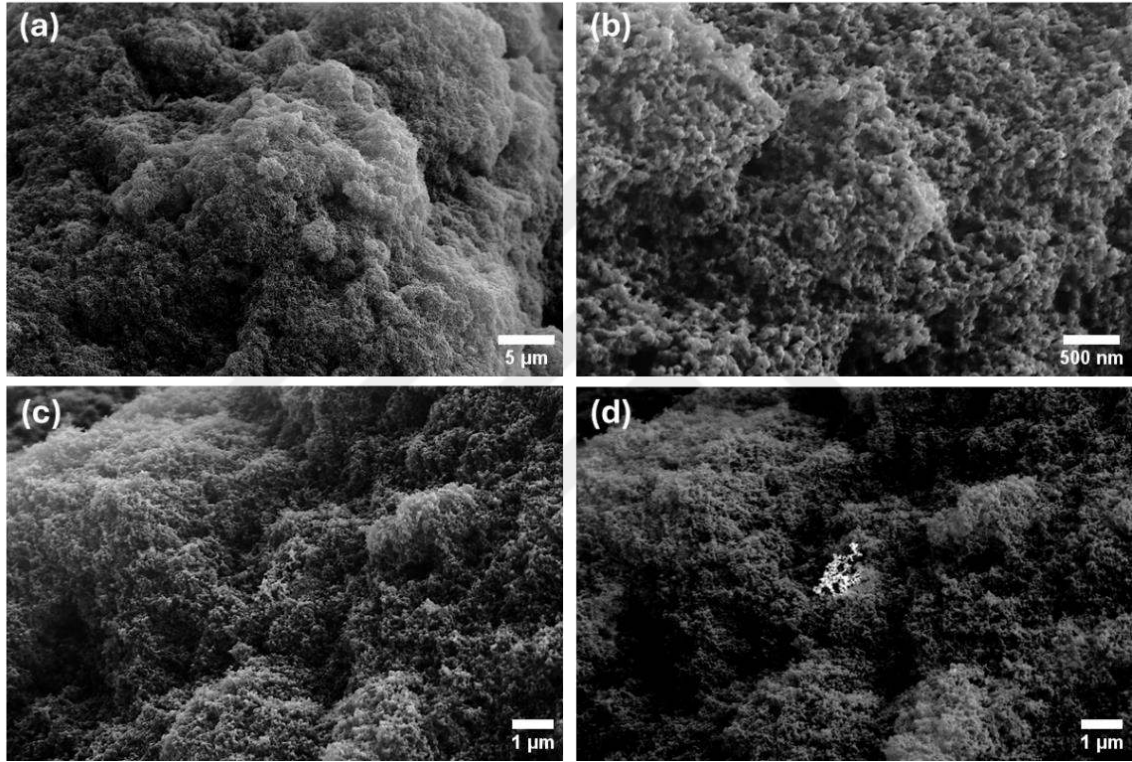
Diğer tüm katalizörlerde olduğu gibi, Vulcan karbonun yüzey morfolojisi, pH değerindeki artış ile belirgin bir değişiklik göstermemiş ve karbon nanoparçacıklarından oluşan yapısını korumuştur. BSD ile alınan görüntüde ise, yaklaşık 2-3 µm ölçeğinde küresel Pt nanoparçacıklarından oluşan kümelenmeler görülmektedir. Karbon parçacıklar üzerinde Pt dağılımının incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.40'da verilmektedir.



Şekil 4.40. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıda verilen EDS analizinden elde edilen görüntülerde, herhangi bir Pt kümelenmesi görünmemektedir. Farklı parçacıklar üzerinden alınan spektrumlarda Pt varlığı, katalizör üzerindeki Pt'nin nano boyutta olduğunu kanıtlamaktadır.

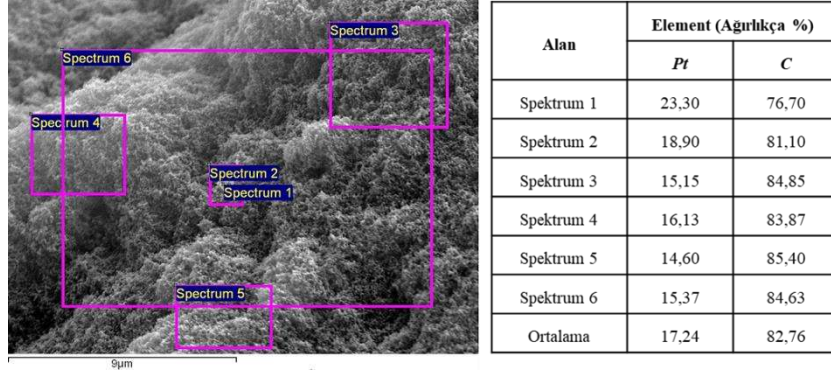
Şekil 4.41'de Pt/C-12,2 katalizörünün farklı büyütme ölçeklerinde BSD ve IL detektörleri ile alınan görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.41. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,2 (3,8 bar) katalizörünün; (a) 5.000x, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri ve kümelenme görülen parçacıkta (c) IL, (d) BSD görüntüsü

Pt/C-12,2 katalizöründe de artan pH'a karşın, Vulcan karbonun yüzey morfolojisi, pH değerindeki artış ile belirgin bir değişiklik göstermemiş ve karbon parçacıklarına sahip yapısını korumuştur. BSD ile yapılan görüntüleme ise Pt/C-12,1 katalizörüne benzer şekilde, nano boyutta küresel Pt nanoparçacıklarının birleşiminden oluşan ağısı yapıdaki Pt kümelenmesini göstermektedir.

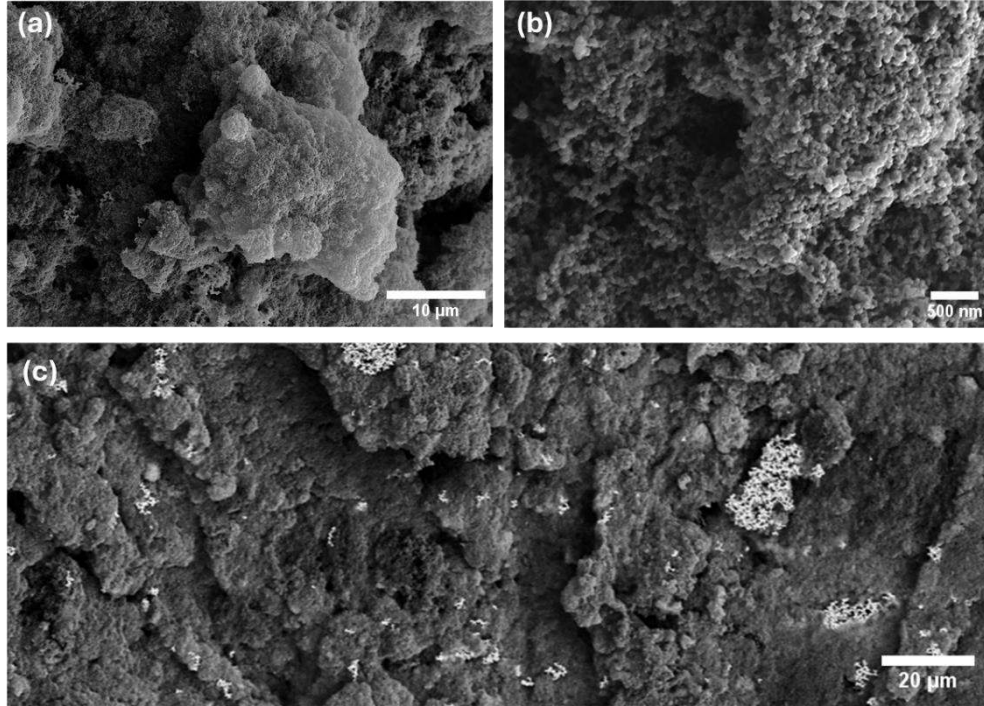
Pt/C-12,2 katalizöründe karbon üzerindeki Pt dağılımının incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.42'de verilmektedir.



Şekil 4.42. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,2 (3,8 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıda verilen EDS analizinde spektrumlar ve bu alanların elementel bileşimler incelendiğinde, Pt nanoparçacıklarının seçilen karbon destek parçacığı üzerinde homojene yakın dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.43'de Pt/C-12,3 katalizörünün farklı büyütme ölçeklerinde BSD ve IL detektörleri ile alınan görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.43. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörünün; (a) 5.000x, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri ve (c) parçacıklarda görülen kümelenmenin BSD görüntüsü

Pt/C-12,3 katalizöründe de Vulcan karbonun yüzey morfolojisi, pH değişimi ile belirgin bir değişiklik göstermemiş ve karbon parçacıklarına sahip yapısını korumuştur. Buna karşın, katalizörün SEM analizlerinde Pt/C-12,1 ve Pt/C-12,2 katalizörlerden farklı olarak, çok daha yüksek oranda, birbirine tutunmuş nano kürelerden oluşan 3 boyutlu ağısı yapı oluşturan Pt kümelenmeleri görülmüştür. Oluşan yapı karbon destek üzerine tutunmuş durumdadır.

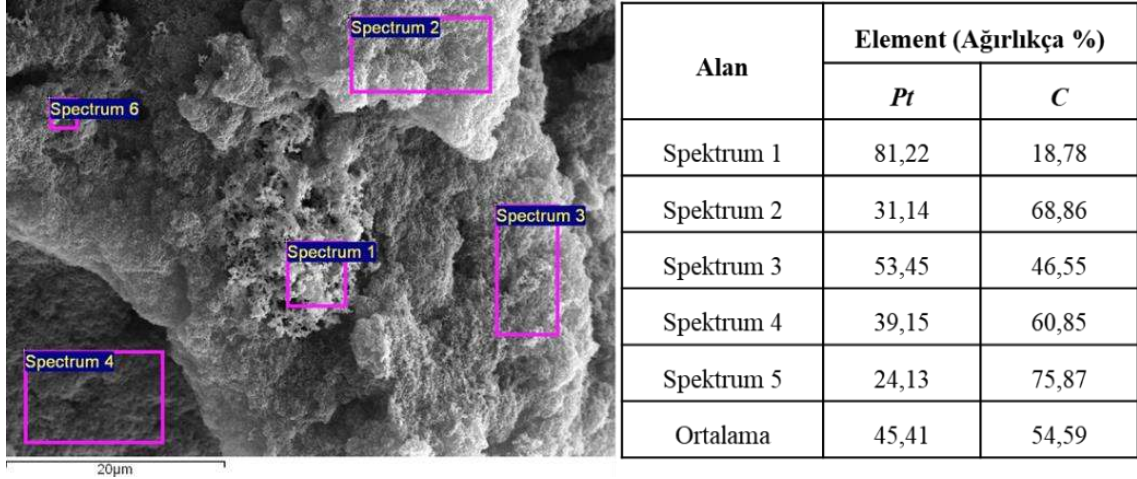
Görülen en büyük kümelenme yapısı dışında, aynı parçacık üzerinde daha düşük boyutta olsalar da, farklı kümelenmeler de görülmektedir. Bu kümelenmelerden en büyük 5 kümenin boyutları 20,32 – 5,20 μm aralığındadır. Bu durum, sentez sırasında kullanılan pH değerindeki 0,1'lik bir değişimin, sentezlenen katalizörün yapısında çok büyük değişimlere yol açtığını kanıtlamaktadır.

pH değerinin etkin kontrolü, sentezlenen katalizörlerin karbon destek üzerinde yığın halinde veya film yapısında yüklenmektense (Pt/C-200-240 katalizörleri, pH=12), nano kürelerden oluşan bir yapıda yüklenmeye dönüştürmektedir. Pt/C-12,2 ve Pt/C-12,3 katalizörleri karşılaştırıldığında; XRD analizinden hesaplanan ortalama kristal boyutunda yaklaşık 10 kat artış görülmüştür. SEM görüntüleri de bu değişimi doğrulamaktadır.

Yapılan literatür araştırmasında yukarıda belirtilen etkinin gözlemlendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu durum, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen yöntem, kullanılan sistem ve incelenen parametrelerin özgün değerini ortaya koymaktadır.

Poliol yönteminde herhangi bir ek kimyasal veya ekipman kullanılmadan, sentezlenen Pt nanoparçacıklarının yapısının etkin şekilde kontrol edilebilmesinin PEM yakıt hücreleri için daha yüksek aktiviteye sahip katalizörler geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabileceği düşünülmektedir.

Pt/C-12,3 katalizöründe karbon üzerindeki Pt dağılımının incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.44'de verilmektedir.

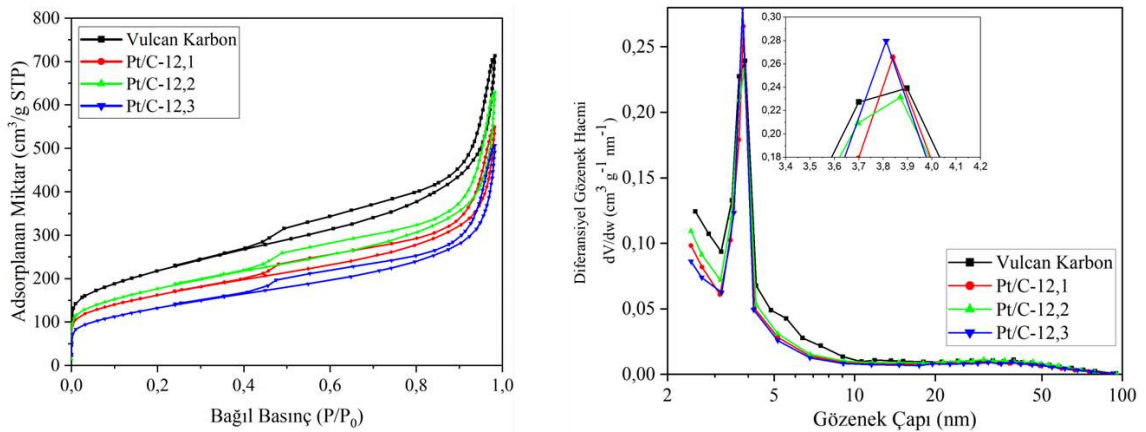


Şekil 4.44. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıda verilen EDS spektrumları incelendiğinde, spektrum 1’in neredeyse tamamen Pt kümelenmesinden oluştuğu görülmektedir. Kümelenme görülmeyen alanlardan alınan spektrumlarda Pt varlığı ise, kümelenme göstermeyen ve karbon destek üzerinde istenilen şekilde nano boyutta depolanmış Pt varlığını kanıtlamaktadır.

4.6.5. BET analizi

Pt/C-12,1, Pt/C-12,2 ve Pt/C-12,3 katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği Şekil 4.45’de verilmektedir.



Şekil 4.45. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C’de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği

Pt/C-12,1, Pt/C-12,2 ve Pt/C-12,3 katalizörleri ile Vulcan karbonun N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı, tüm katalizörlerin karbon destekli yapısına atfedilebilecek H4 histeri döngüsüne sahip Tip IV izotermi sergilediğini göstermektedir [149]. İzotermelerde, düşük bağıl basınç ($P/P_0 \sim 0 - 0,01$) aralığında adsorplanan gaz miktarının hızlı artışı, tüm katalizörlerin mikro gözenek yapısına sahip olduğunu da doğrulamaktadır [154].

Diferansiyel gözenek hacmi grafiğinde, tüm katalizörlerin 3,6 – 3,9 nm aralığında maksimum noktaları olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, katalizörlerin ağırlıklı olarak <20 nm çapında gözeneklere sahip, mikro-mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Gözenek dağılımlarındaki en büyük fark 10 nm'nin altındaki gözeneklerde görülmekte olup, 10 nm üzerindeki gözeneklerde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu, küçük çaplı gözeneklerin Pt yüklemesinden daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

Pt/C-12,1, Pt/C-12,2 ve Pt/C-12,3 katalizörlerinin BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutunu belirlemek için yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.11. Mikrodalga destekli ısıtma ile 200 °C'de yüksek basınçta sentezlenen Pt/C-12,1 (2 bar), Pt/C-12,2 (3,8 bar) ve Pt/C-12,3 (6 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden hesaplanan yapısal özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)
Vulcan Karbon	778,3	133,4	1,0880	0,0546	7,9
Pt/C-12,1	579,1	93,1	0,7570	0,0381	8,2
Pt/C-12,2	633,2	91,0	0,8758	0,0365	8,5
Pt/C-12,3	477,2	38,0	0,7240	0,0127	8,5

Vulcan karbon; en yüksek BET yüzey alanı (778,3 m²/g), mikro gözenek alanı (133,4 m²/g), toplam gözenek hacmi (1,0880 cm³/g) ve mikro gözenek hacmine (0,0546 cm³/g) sahip olup ortalama gözenek boyutu 7,9 nm olarak belirlenmiştir. Pt/C-12,1 katalizöründe BET yüzey alanı Vulcan karbona kıyasla %25,6 azalarak 579,1 m²/g

olmuştur. Mikro gözenek alanı %30,2 oranında düşüşle 93,1 m²/g'ye inmiştir. Toplam gözenek hacmi %30,4 azalarak 0,7570 cm³/g olurken, mikro gözenek hacmi %30,2 azalarak 0,0381 cm³/g olarak belirlenmiştir. Ortalama gözenek boyutu ise küçük bir artış göstererek 8,2 nm'ye çıkmıştır. Bu durum, diğer katalizörlerde olduğu gibi, Pt nanoparçacıklarının gözenekleri tıkaması sonucu oluşan bloklama etkisi ile açıklanmaktadır.

Pt/C-12,2 katalizöründe BET yüzey alanı, Vulcan Karbon'a göre %18,6 oranında azalarak 633,2 m²/g'ye düşmüştür. Mikro gözenek alanı %31,8 azalarak 91,0 m²/g olarak kaydedilmiştir. Toplam gözenek hacmi %19,5 oranında azalmış ve 0,8758 cm³/g olmuştur. Mikro gözenek hacmi %33 azalarak 0,0365 cm³/g'ye gerilemiştir. Ortalama gözenek boyutu 8,5 nm olarak belirlenmiştir.

En büyük değişim Pt/C-12,3 katalizöründe gözlenmiştir. BET yüzey alanı %38,7 oranında azalarak 477,2 m²/g'ye düşmüştür. Mikro gözenek alanında %71,5 gibi belirgin bir azalma ile 38,0 m²/g değerine azalmıştır. Toplam gözenek hacmi %33,5 azalarak 0,7240 cm³/g olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek hacmi ise %76,7 oranında azalarak 0,0127 cm³/g olmuştur.

Ortalama gözenek boyutu diğer katalizörlerde olduğu gibi küçük bir artış göstererek 8,5 nm olarak kaydedilmiştir. Bu artış, özellikle küçük çaplı gözeneklerin Pt nanoparçacıkları tarafından erişilemez hale getirilmesinin en baskın olarak bu katalizörde görüldüğünü doğrulamaktadır.

4.6.6. pH etkisinin genel değerlendirmesi

Literatürde, çok farklı pH değerleri ve aralıklarında çalışmalar bulunmaktadır. Poliöl yönteminde kontrol edilmesi gereken en önemli parametrelerden biri pH olduğundan [101], bu tez kapsamında hem pH hem de pH'a bağlı olarak EG:Su:Pt derişiminin sentezlenen katalizörün yapısında büyük değişimlere yol açabildiği görülmüştür.

Tablo 4.12'de, bu tez kapsamında yapılan çalışmaya benzer çalışmalarda kullanılan pH değerleri ve bu değere ulaşmak için kullanılan kimyasallar özetlenmektedir.

Tablo 4.12. *Literatürde bulunan çalışmalarda kullanılan pH aralıkları*

pH ayarlamada kullanılan kimyasal	pH değeri	Kaynak
5 M NaOH	~10	[98]
1 M NaOH	>10	[155]
0,5 M NaOH	10,5	[7]
NaOH (Katı)	10-11	[14]
1 M NaOH	11	[128]
1 M NaOH	11	[1]
1 M KOH	>11	[99]
1 M NaOH	12	[144]
1 M NaOH	12	[18]
5 M NaOH	12	[136]
1 M NaOH	12	[143]
1 M NaOH	>12	[129]
1 M NaOH	12-13	[75]
2 M NaOH	12-13	[96]

Yukarıda verilen çalışmalarda kullanılan kimyasallar, reaktör sistemleri, ısıtma yöntemleri ve sentez süreçlerindeki farklılıklar göz önüne alındığında, tabloda verilen pH değerleri kullanıldıkları çalışmalar için yeterli olsa da, bu tez kapsamında geliştirilen yöntemde kullanılan pH'nın yüksek hassasiyetle kontrol edilmesinin büyük avantajlara sahip olduğu görülmüştür. pH ve sürenin kontrolü sayesinde Pt nanoparçacık sentezinin de etkin olarak kontrol edilebileceği ve farklı boyutlarda katalizör sentezi yapılabileceği belirlenmiştir.

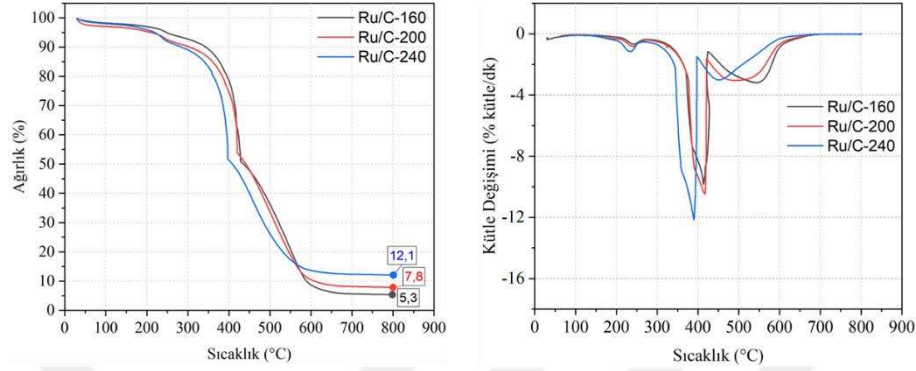
4.7. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 160 – 240 °C Sıcaklık Aralığında Sentezlenen Ru/C Katalizörleri

Bu bölümde, 35 dakika reaksiyon süresinde, 160, 200 ve 240 °C sıcaklıkta, basınç altında 12 pH değerinde sentezlenen Ru/C katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Bu kapsamda sentezlenen katalizörler, kullanılan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 olarak isimlendirilmiştir. Bu katalizörlerin sentezinde reaktör içerisinde oluşan basınçlar sırasıyla 5,6, 12,2 ve 31,0 bar'dır.

4.7.1. TGA sonuçları

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.46'da

verilmektedir. Analizler, katalizörün 10 °C/dk ısıtma hızında, 800 °C sıcaklığına hava atmosferinde (20 mL/dk akış hızı) ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



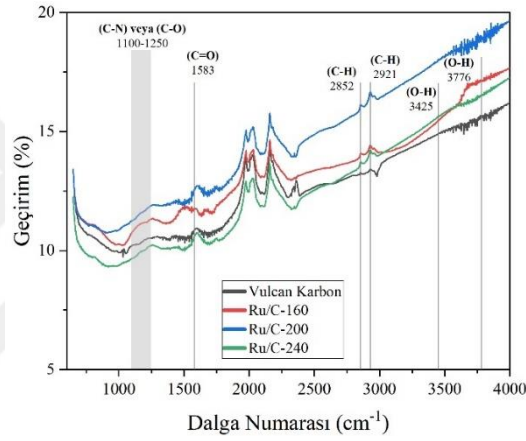
Şekil 4.46. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin TGA ve DTG eğrileri

Yukarı verilen şekilde, Ru/C (RuO_2/C) katalizörlerinin TGA analizinde dört temel kütle kaybı bölgesi gözlenmektedir. İlk bölge 25 °C ile 175 °C arasında olup, bu bölgede ihmal edilebilecek bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığında kütle kaybı karbon destekli katalizörlerin yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe olmuş kirleticiler ve/veya nemin uzaklaşmasına atfedilebilir. 175 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında ikinci kütle kaybı görülmektedir. Bu kayıp, literatürde belirtildiği gibi kimyasal olarak bağlı su moleküllerinin desorpsiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu kütle kaybı, tüm Ru/C katalizörleri için DTG eğrilerinde yaklaşık 240 °C sıcaklığında belirgin bir pik olarak gözlemlenmiştir. 300 °C ile 600 °C arasındaki üçüncü bölgede, karbon desteğin yanması sonucu en baskın kütle kayıpları görülmektedir. Katalizörlerde Ru oranına bağlı olarak, daha yüksek Ru içeriğine sahip katalizörler karbonun yanma reaksiyonlarını daha etkin olarak katalizlediklerinden, kütle kayıplarının tepe noktaları daha düşük sıcaklıklarda görülmektedir. Son olarak, 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda numunelerin ağırlığı sabit kalmıştır. Son ağırlık yüzdeleri kalan oksit formunun ağırlıkça yüzdesini göstermektedir. Oksijenin saf rutenyum oksidin toplam kütlelerinin %24,0'unu, oluşturduğu göz önüne alındığında, Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörlerindeki Ru oranı sırasıyla %4,3, %5,9 ve %9,2 olarak belirlenmiştir [156]. Farklı yükleme oranlarına sahip katalizörlerin sentezi, literatürde de belirtildiği gibi metalik tuzların tamamen indirgenerek nanoparçacık oluşturmadığını göstermektedir. Artan reaksiyon sıcaklığı ile yükleme

veriminin kayda değer şekilde artması, reaksiyon sıcaklığının ve/veya süresinin artırılması gerektiğini vurgulayan çalışmanın öngörüsünü doğrulamaktadır [157]. Aynı zamanda, bu tez kapsamında kullanılan yöntemin poliol çözeltisinin kaynama sıcaklığı ile sınırlı olmaması, geliştirilen yöntemin üstün yönünü ortaya koymaktadır.

4.7.2. FTIR analizi

Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörleri ile Vulcan karbonun 650–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.47’de verilmektedir.

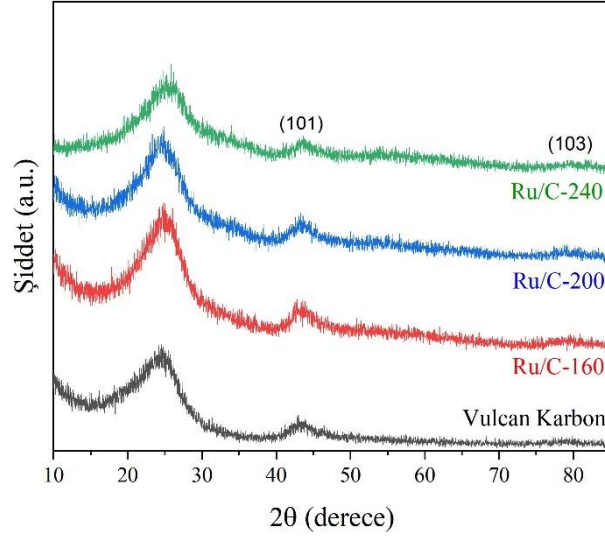


Şekil 4.47. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları

Katalizörlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, bu tez kapsamında sentezlenen diğer tüm katalizörlere benzer şekilde; 2343 cm^{-1} ’de, CO_2 içerisindeki asimetrik gerilme titreşimleri, 2050 cm^{-1} ’de -C-O gerilme titreşimleri, 1580 cm^{-1} ’de konjuge hidrojen bağlı C=O gruplarını belirten pikler gözlenmiştir. Ru/C katalizörlerinde de sıcaklığın poliol karışımının kaynama noktasından daha üst seviyelere çıkarılması katalizörlerin yüzey yapısında değişikliklere neden olmamıştır. Bu durum Ru/C katalizörlerinde de yüksek sıcaklık ve basınçların yüzey özellikleri üzerinde önemli bir etki yaratmadığını kanıtlamaktadır.

4.7.3. XRD analizi

Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörlerinde Ru’nun kristal yapısını ve boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 4.48’de verilmektedir.



Şekil 4.48. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin XRD desenleri

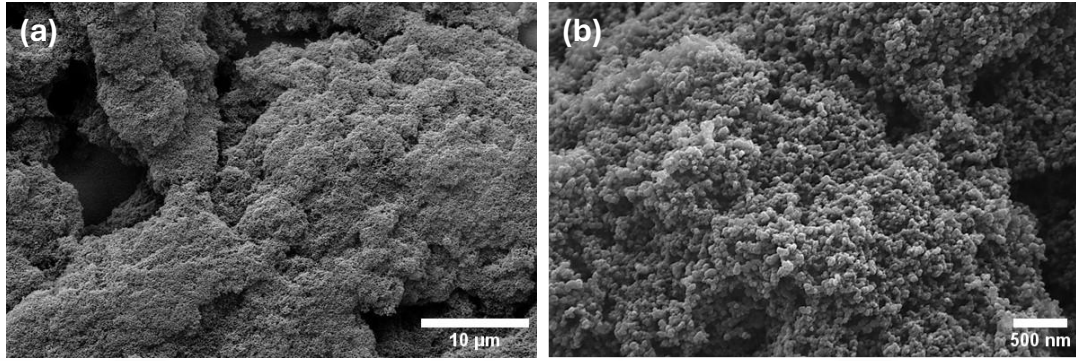
$15^{\circ} < 2\theta < 30^{\circ}$ aralığındaki pik, Vulcan karbonun hekzagonal yapısına karşılık gelmektedir [108, 128-130]. Yaklaşık 44° 'deki Ru'ya ait geniş pik, amorf Ru yapısına karşılık gelmektedir [158]. Ru metalinin amorf yapısı sebebiyle, $28,1^{\circ}$ ve $40,1^{\circ}$ 'de RuO₂'ye atfedilebilecek kırınım pikleri ise gözlenmemiştir [159]. Tüm Ru/C katalizörlerin kırınım desenlerinde, amorf malzemeye özgü, belirgin olmayan geniş pikler gözlemlenmiştir [160]. Yaklaşık 44° 'deki kırınım piki, Vulcan karbondan kaynaklı pik ile çakışmaktadır [78].

Ru nanoparçacıklarının oluşumu ve büyümesi sırasında, bu sürecin seçici olarak karbon destek üzerinde gerçekleştiği ve karbon desteğin Ru nanoparçacıklarının büyümesi için çekirdek merkezi görevi gördüğü rapor edilmiştir. Nanoparçacık hareketliliğinin sınırlandırılmasının, daha iyi dağılmış Ru nanoparçacıklarının oluşumunu sağladığını ve etilen glikolde oluşan Ru nanoparçacıklarının daha düşük dağılım gösterdiğini belirten çalışmalar bulunsun da [119], bu tez kapsamında geliştirilen yöntem, geleneksel poliol kimyasalları ve akış sürecini kullanarak daha küçük parçacık boyutlarına ve karbon destek üzerinde homojen bir dağılıma sahip katalizör sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir.

4.7.4. SEM analizi

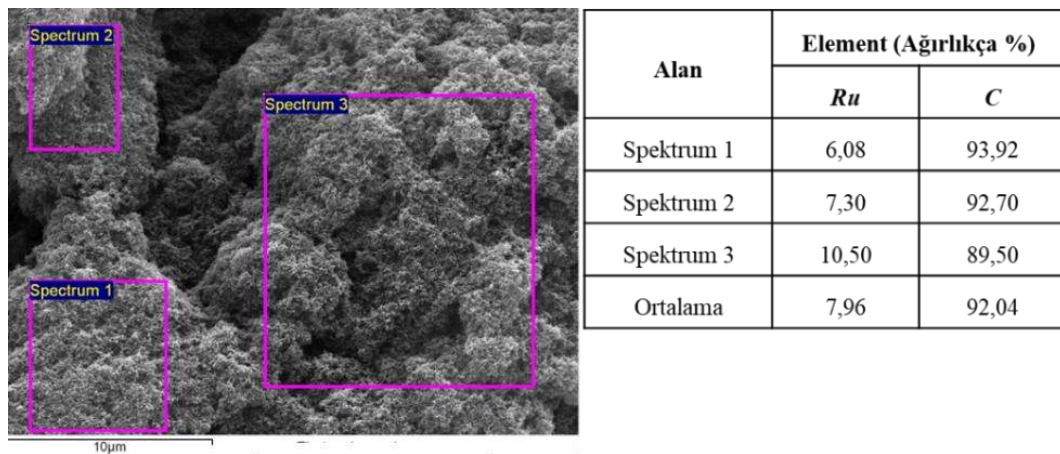
Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörlerinin yüzey yapısı ve morfolojisinin incelendiği SEM-EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmektedir.

Şekil 4.49’da Ru/C-160 katalizörünün düşük büyütmede BSD ve yüksek büyütmede IL detektör görüntüsü verilmektedir.



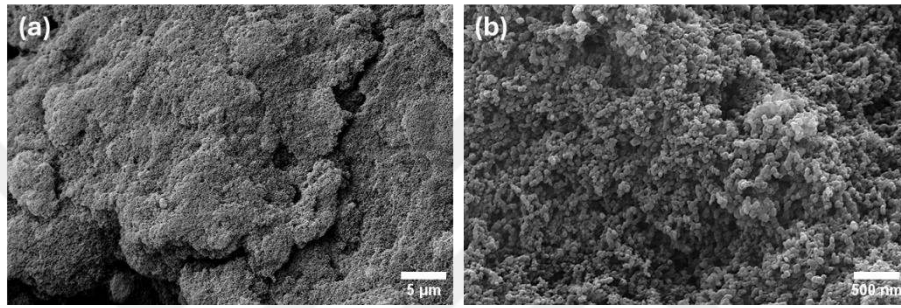
Şekil 4.49. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar) katalizörünün; (a)5.000x büyütmede BSD, (b)50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri

Yukarıdaki şekilde verilen görüntülerde, diğer katalizörlerde olduğu gibi karbon desteğin karakteristik yüzey yapısının katalizör sentezi sonrasında değişmediği görülmektedir. BSD görüntüleri incelendiğinde herhangi bir Ru kümelenmesine rastlanmamış ve buna bağlı olarak Ru metalinin karbon destek üzerinde homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir. Ru/C-160 katalizöründe karbon üzerindeki Ru dağılımının incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.50’de verilmektedir.



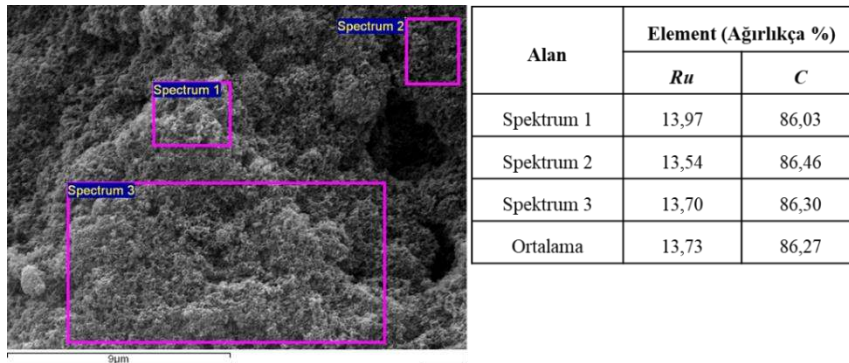
Şekil 4.50. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Farklı alanlardaki EDS analizlerinden elde edilen kütlece Ru oranları karşılaştırıldığında yükleme oranlarının farklı alanlarda değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Pt katalizörlerine benzer şekilde, EDS analizinden elde edilen sonuç TGA'dan elde edilen sonuçtan yüksek yükleme oranı göstermektedir. Bu farkın sebebi, EDS analizinin yüzeye yakın alanlar hakkında, TGA'nın ise yığın bileşimi hakkında bilgi vermesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.51'de Ru/C-200 katalizörünün düşük büyütmede BSD ve yüksek büyütmede IL detektör görüntüsü verilmektedir.



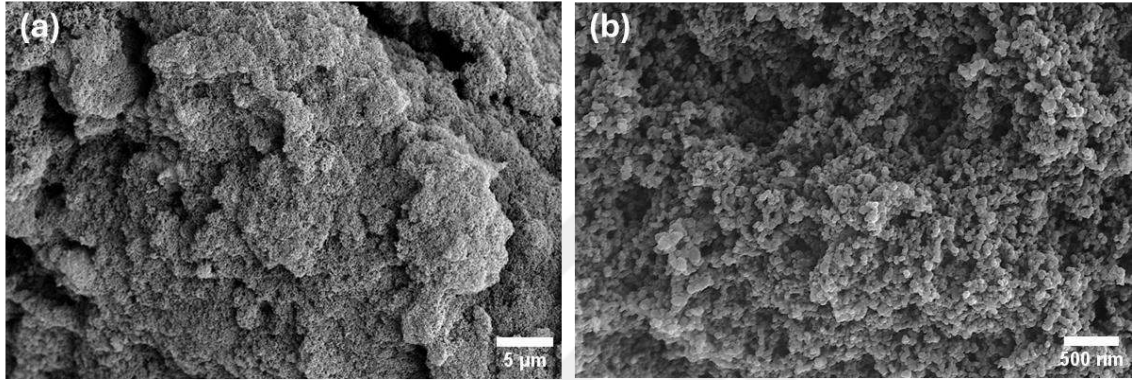
Şekil 4.51. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-200 (12,2 bar) katalizörünün; (a) 5.000x büyütmede BSD, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri

Daha yüksek sıcaklıkta sentezlenen Ru/C-200 katalizöründe de, karbon desteğin yüzey yapısının değişikliğe uğramadığı görülmektedir. Ru/C-160 katalizöründe olduğu gibi, şekilde verilen parçacıkta veya incelenen diğer parçacıklarda herhangi bir Ru kümelenmesine rastlanmamıştır. Karbon üzerindeki Ru dağılımının incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.52'de verilmektedir.



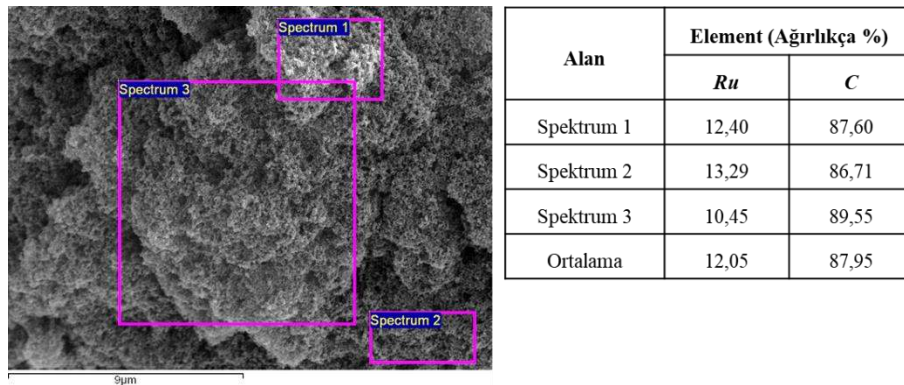
Şekil 4.52. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-200 (12,2 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıda verilen EDS analiz bölgeleri ve Ru oranları üç bölge için de birbirine çok yakın sonuçlar göstermektedir. Bu durum, analiz için seçilen katalizör parçacığı üzerinde Ru metalinin neredeyse tamamen homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Şekil 4.53'de Ru/C-240 katalizörünün düşük büyütmede BSD ve yüksek büyütmede IL detektör görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.53. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörünün; (a) 5.000x büyütmede BSD, (b) 50.000x büyütmede IL detektör görüntüleri

Diğer iki katalizör ile benzer olarak, yukarıdaki şekilde verilen görüntülerde olağan dışı bir yapı görülmemekte ve karbon desteğin karakteristik yüzey yapısı görülmektedir. Diğer tüm katalizörler gibi, BSD görüntülerinde kümelenme görünmemektedir. Ru/C-240 katalizöründe karbon üzerindeki Ru dağılımının incelenmesi için gerçekleştirilen EDS analizi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.54'de verilmektedir.

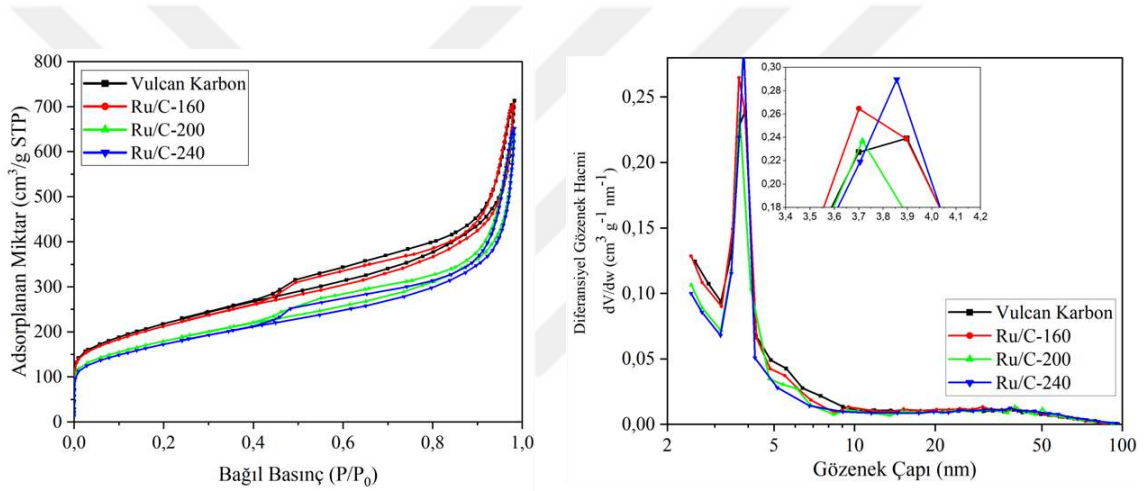


Şekil 4.54. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıda verilen EDS sonuçlarına bağlı olarak Ru metalinin bu katalizör parçacığı üzerindeki dağılımının Ru/C-160 katalizöründen daha homojen fakat Ru/C-200 katalizörü seviyesinde homojenliğe sahip olmadığı görülmektedir. EDS ve TGA sonuçlarından elde edilen Ru oranı aynı olsa da, diğer katalizörlerin EDS ve TGA sonuçlarında farklılıklar olduğu göz önüne alındığında, bu benzerliğin rastlantısal olduğu belirlenmiştir.

4.7.5. BET analizi

Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği Şekil 4.55’de verilmektedir.



Şekil 4.55. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafiği

Ru/C-160, Ru/C-200, Ru/C-240 katalizörleri ve Vulcan karbonun N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde, tüm örnekler H4 histeri döngüsüne sahip Tip IV izotermine sahiptir. İzotermelerde, düşük bağıl basınç ($P/P_0 \sim 0 - 0,01$) aralığında adsorplanan gaz miktarında hızlı bir artış gözlemlenmesi, tüm katalizörlerin mikro gözenek yapısına sahip olduğunu doğrulamaktadır.

Diferansiyel gözenek hacmi grafiğinde, tüm katalizörlerin maksimum noktalarının 3,5 – 4,0 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu, katalizörlerin ağırlıklı olarak <20 nm çapında gözeneklere sahip, mikro-mezo gözenekli bir yapıda olduğunu ayrıca

doğrulamaktadır. Gözenek dağılımlarındaki en belirgin fark 10 nm'nin altındaki gözeneklerde gözlemlenmiş olup, 10 nm üzerindeki gözeneklerde kayda değer bir değişiklik bulunmamaktadır. Bu durum, diğer tüm Pt katalizörlerine benzer şekilde, küçük çaplı gözeneklerin Ru yüklemesinden büyük çaplı gözeneklere kıyasla daha fazla etkilendiğine işaret etmektedir.

Ru/C-160, Ru/C-200 ve Ru/C-240 katalizörlerinin BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutunu belirlemek için yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.13'de verilmektedir.

Tablo 4.13. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen Ru/C-160 (5,6 bar), Ru/C-200 (12,2 bar) ve Ru/C-240 (31,0 bar) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden hesaplanan yapısal özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)
Vulcan Karbon	778,3	133,4	1,0880	0,0546	7,9
Ru/C-160	757,8	123,1	0,9738	0,0507	8,0
Ru/C-200	640,7	104,6	0,8928	0,0431	8,7
Ru/C-240	616,4	93,2	0,9167	0,0378	9,1

Beklendiği üzere, tüm katalizörler arasında Vulcan karbon, en yüksek BET yüzey alanı (778,3 m²/g), mikro gözenek alanı (133,4 m²/g), toplam gözenek hacmi (1,0880 cm³/g) ve mikro gözenek hacmine (0,0546 cm³/g) sahip olup ortalama gözenek boyutu 7,9 nm'dir. Ru/C-160 katalizöründe BET yüzey alanı, Vulcan karbona kıyasla %2,6 azalarak 757,8 m²/g olmuştur. Mikro gözenek alanı %7,9 düşüşle 123,1 m²/g'ye gerilemiştir. Toplam gözenek hacmi %10,6 azalarak 0,9738 cm³/g, mikro gözenek hacmi ise %7,7 azalarak 0,0507 cm³/g olarak belirlenmiştir. Ortalama gözenek boyutunun ise neredeyse aynı kaldığı ve 8,0 nm olduğu görülmektedir.

Ru/C-200 katalizöründe, BET yüzey alanı %17,7 azalarak 640,7 m²/g olmuştur. Mikro gözenek alanında %21,6 oranında azalma ile 104,6 m²/g değeri gözlemlenmiştir. Toplam gözenek hacmi %17,9 azalarak 0,8928 cm³/g, mikro gözenek hacmi %20,7 azalarak 0,0431 cm³/g olarak tespit edilmiştir. Ortalama gözenek boyutu ise 8,7 nm'ye

yükselmiştir. Ru/C-240 katalizöründe en büyük değişiklik gözlenmiştir. BET yüzey alanı %20,8 azalarak 616,4 m²/g'ye düşmüş, mikro gözenek alanı %30,1 oranında azalarak 93,2 m²/g'ye gerilemiştir. Toplam gözenek hacmi %15,7 azalarak 0,9167 cm³/g olurken, mikro gözenek hacmi %30,8 azalarak 0,0378 cm³/g olarak belirlenmiştir. Ortalama gözenek boyutu ise 9,1 nm'ye yükselmiştir. Bu değişiklikler, Ru yüklemesiyle küçük çaplı gözeneklerde meydana gelen bloklama etkisine işaret etmektedir.

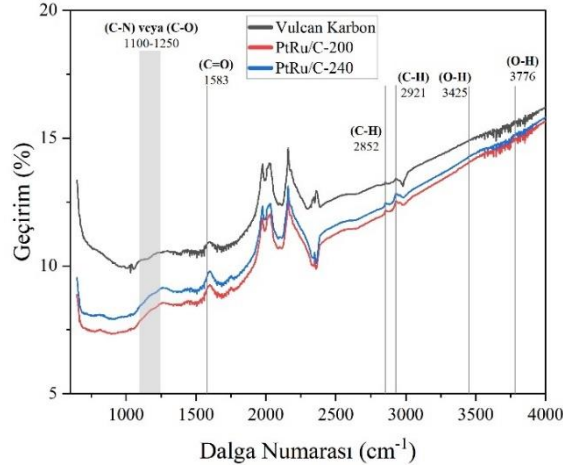
Diğer bir önemli parametre ise, karbon destek üzerine yüklenen Ru miktarı arttıkça, BET yüzey alanı ve dokusal özelliklerde görülen değişimdir. Örneğin, en yüksek metal yükleme oranına sahip olan Ru/C-240 katalizöründe BET yüzey alanı, en düşük metal yüklemeli Ru/C-160'a göre belirgin şekilde azalmıştır. Bu durum, metal yükleme miktarının artmasıyla birlikte Ru nanoparçacıklarının karbon yüzeyinde gözenekleri kısmen tıkanması sonucu, yüzey alanının azalması ile ilişkilendirilebilir. Artan metal yüklemesi, gözeneklerin tıkanmasına neden olarak BET yüzey alanında düşüşe yol açmaktadır.

4.8. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basıncıta Sentezlenen Bimetalik PtRu/C Katalizörleri

Bu bölümde, 35 dakika reaksiyon süresinde, 200 ve 240 °C sıcaklıkta, basınç altında 12 pH değerinde sentezlenen PtRu/C katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Pt ve Ru kolloidlerinin sentezlendiği adımda reaktör içerisindeki otojen basınçlar sırasıyla 13,0 ve 26,8 bar olarak ölçülmüştür. Bu kapsamda sentezlenen katalizörler, kullanılan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 olarak isimlendirilmiştir.

4.8.1. FTIR analizi

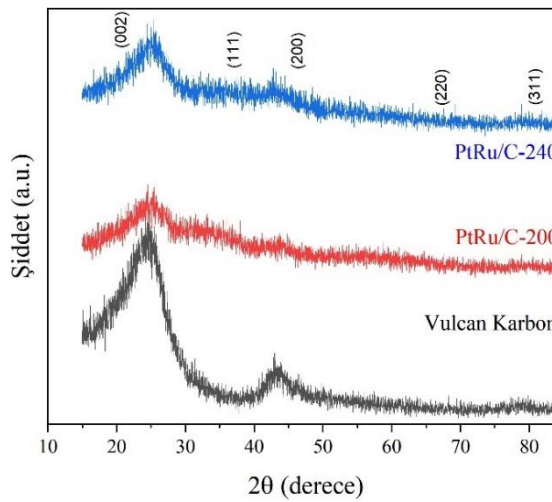
PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 katalizörleri ile Vulcan karbonun 650–4000 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.56'da verilmektedir.



Şekil 4.56. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar), PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörlerinin ve Vulcan karbonun FTIR spektrumları

PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 katalizörlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, bu tez kapsamında sentezlenen Pt/C katalizörlerine benzer spektrumlara sahip oldukları görülmektedir. Buna bağlı olarak; 2343 cm^{-1} 'de, CO_2 içerisindeki asimetrik gerilme titreşimleri, 2050 cm^{-1} 'de -C-O gerilme titreşimleri 1580 cm^{-1} 'de konjuge hidrojen bağlı C=O gruplarını belirten pikler görülmektedir. PtRu/C katalizörlerinde yüksek sıcaklık, katalizörlerin yüzey yapısında belirgin değişikliklere neden olmamıştır. XRD analizi

PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 katalizörlerinde Pt ve Ru'nun kristal yapısını ve boyutlarını belirlemek için gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 4.57'de verilmektedir.



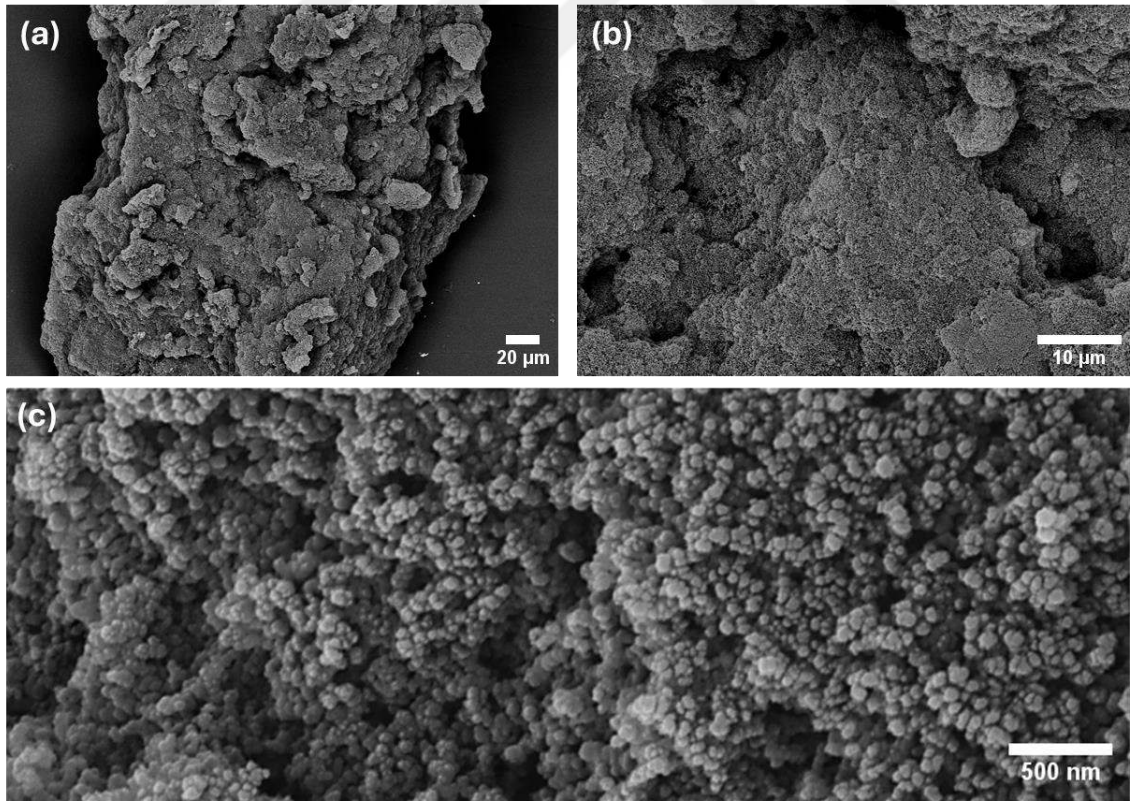
Şekil 4.57. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar), PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörlerinin XRD desenleri

PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 katalizörleri için, yukarıdaki şekilde verilen kırınım desenlerinde yaklaşık 40,0°, 46,5° ve 69,5°'de bulunan pikler sırasıyla Pt–Ru alaşımının (111), (200) ve (220) kırınımalarını temsil etmektedir. Monometalik Pt, Ru veya RuO₂ bileşiklerine ait kırınımaların gözlenmemesi, katalizörlerde bulunan metallerin çok büyük oranda Pt–Ru alaşım yapısını oluşturduğunu kanıtlamaktadır [161].

Sentezlenen katalizörlerdeki Pt ve Ru nanoparçacıklarının kristal boyutlarının çok düşük olması (<1,5 nm) ve kırınım desenlerinin düşük çözünürlüğü kafes parametrelerinin hesaplanmasını olanaksız kılmaktadır.

4.8.2. SEM analizi

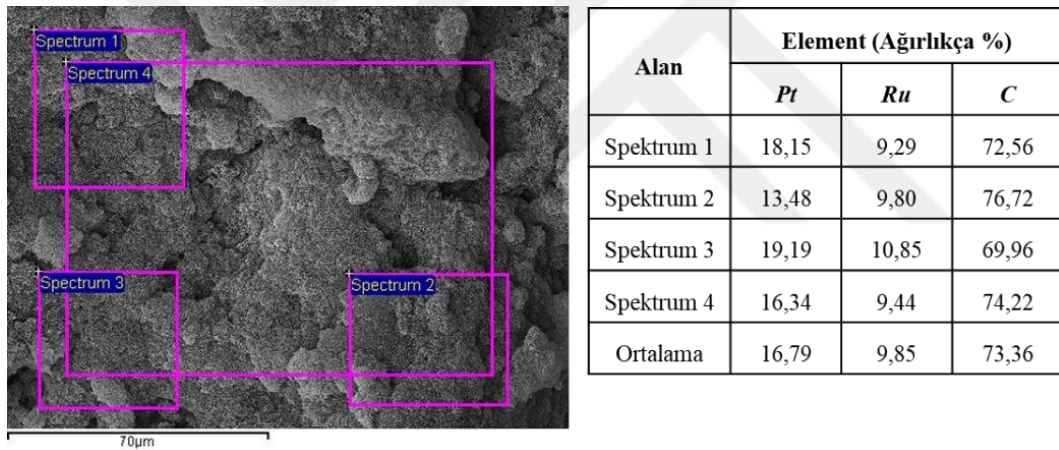
PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 katalizörlerinin yüzey yapısı ve morfolojisinin incelendiği SEM-EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmektedir. Şekil 4.58 'de PtRu/C-200 katalizörünün düşük büyütmede BSD ve yüksek büyütmede IL detektör görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.58. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar) katalizörünün (a) 1.000x, (b) 5.000x büyütmede BSD ve (c) 50.000x büyütmede IL dedektör görüntüleri

Yukarıda Şekil 4.58(a ve b)’de verilen BSD görüntüleri incelendiğinde, seçilen katalizör parçacığında herhangi bir kümelenmeye rastlanmadığı görülmektedir. Bu durum hem Pt hem de Ru metalinin karbon destek üzerine çok küçük boyutlarda yüklendiğini göstermektedir. Şekil 4.58(c)’de ise yüksek büyütmede karbon desteğin yüzey yapısı görülebilir. Bu yapı, diğer tüm katalizörlerde olduğu gibi herhangi bir değişiklik göstermemiştir. Kullanılan yöntemin tek adımda katalizör sentezine olanak verecek şekilde modifiye edilmesi, karbon desteğin yüzey yapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır.

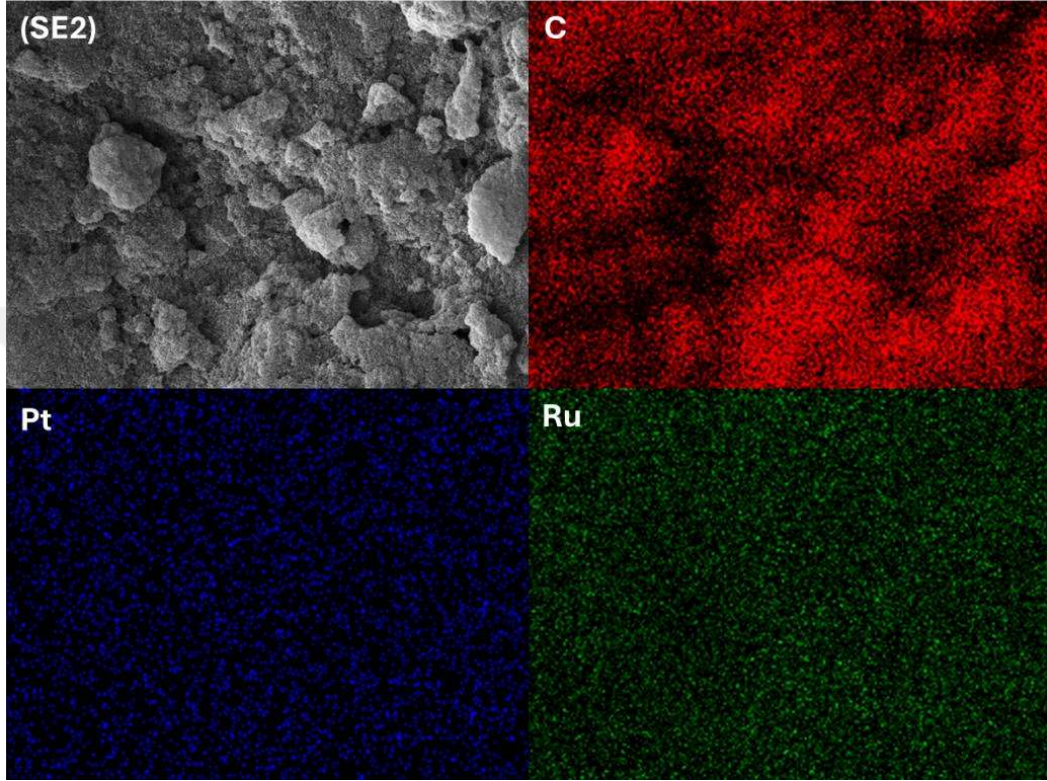
Karbon destek üzerindeki Pt ve Ru varlığının kanıtlanması ve oranlarının belirlenmesi için gerçekleştirilen EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.59’da verilmektedir.



Şekil 4.59. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıda verilen şekilde, katalizörün yüzeyinde Pt, Ru ve karbonun ağırlıkça yüzdelerini görülmektedir. Farklı spektrum alanlarında elde edilen Pt oranları %13,48 ile %19,19 arasında, Ru oranları %9,29 ile %10,85 arasında değişmektedir. Ortalama olarak, Pt ve Ru elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla %16,79 ve %9,85 olarak belirlenmiştir. Bu dağılım, Pt ve Ru elementlerinin katalizör yüzeyinde tam homojen bir şekilde dağılmasa da kabul edilebilir bir dağılıma sahip olduğu göstermektedir. Ayrıca, Pt:Ru oranının literatürde belirtilen ideal oran olan atomik 1:1 (kütlece 2:1 Pt:Ru) oranına yakın olduğu görülmektedir [107, 108].

Şekil 4.60’da PtRu/C-200 katalizöründe Pt ve Ru metallerinin yüzeydeki dağılımlarının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen EDS haritalama sonuçları verilmektedir.

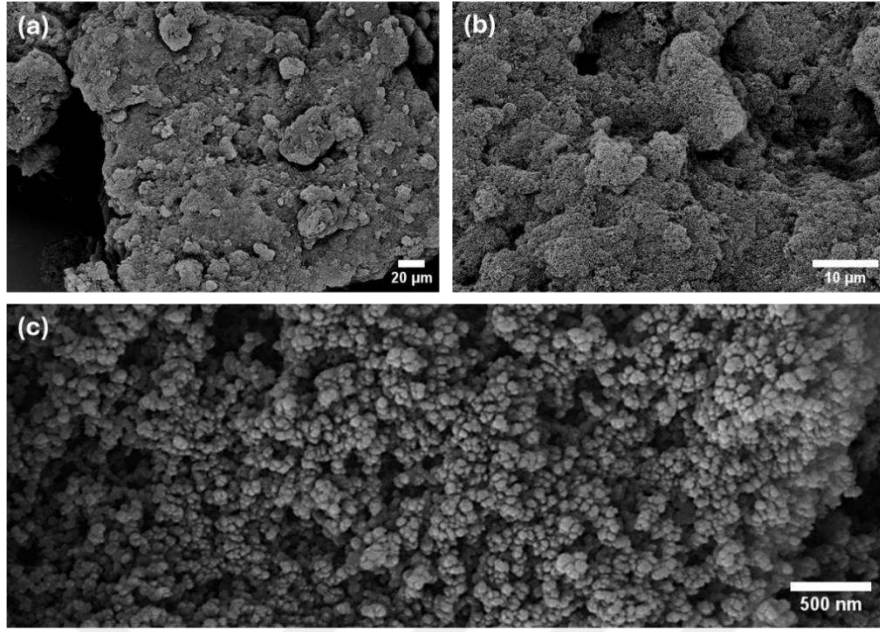


Şekil 4.60. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-200 (13,0 bar) katalizörünün EDS haritası

Yukarıda verilen EDS haritaları incelendiğinde, PtRu/C-200 katalizörünün yüzeyinde yüksek homojenlikte Pt ve Ru dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, bu tez kapsamında geliştirilen yöntemin yüksek homojenlikte PtRu bimetalik katalizörlerinin sentezinde kullanılabileceğini göstermektedir.

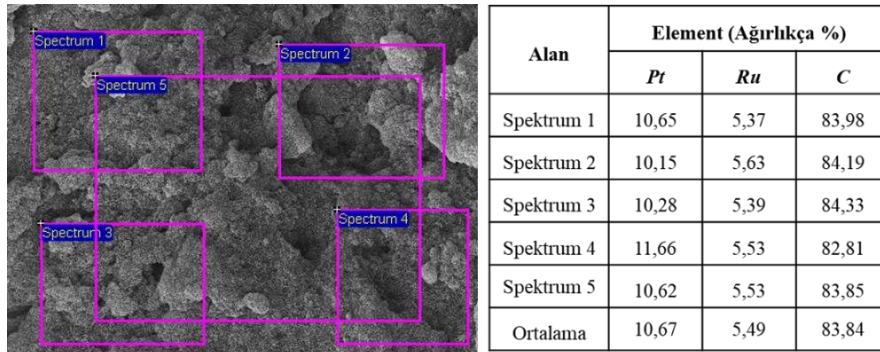
Uygulanan yöntemin modifiye edilmesiyle, tek adımda hem nanoparçacık sentezinin hem de bu nanoparçacıkların karbon destek üzerine yüklenmesinin sağlandığı; ayrıca literatürde bulunmayan yüksek sıcaklık ve basınç koşullarının bu süreçte kullanılarak sentez sürecini iyileştirdiği düşünülmektedir.

Şekil 4.61’de PtRu/C-240 katalizörünün düşük büyütmede BSD ve yüksek büyütmede IL detektör görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.61. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörünün (a) 1.000x, (b) 5.000x büyütmede BSD ve (c) 50.000x büyütmede IL dedektör görüntüleri

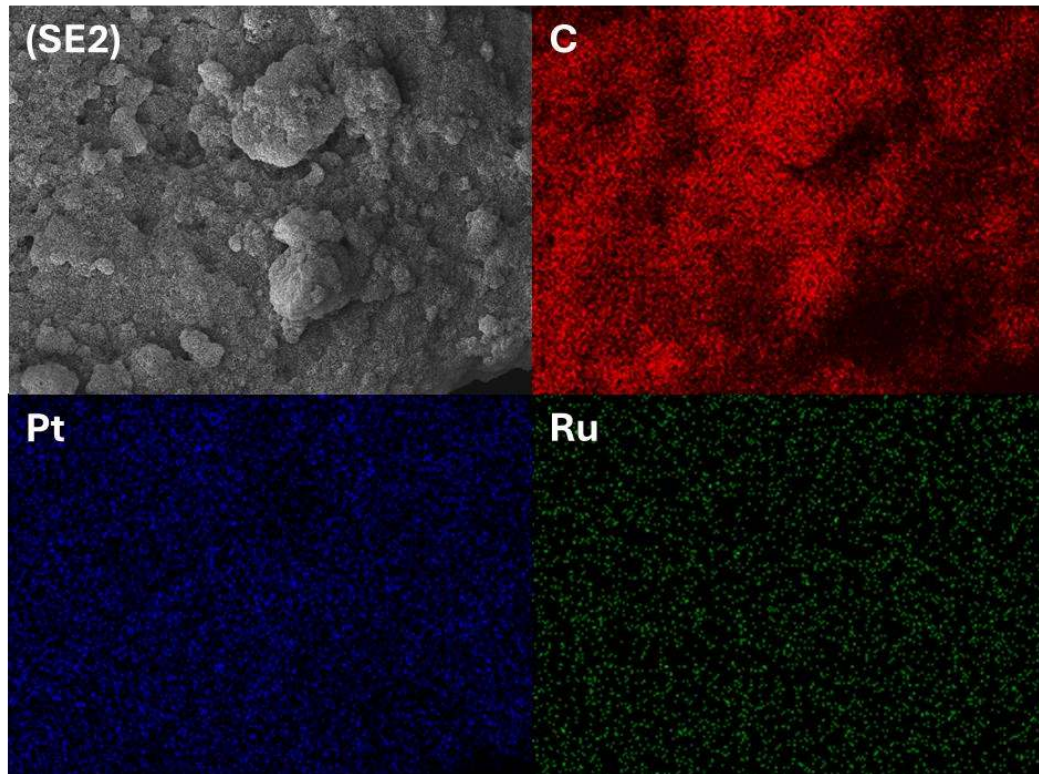
PtRu/C-240 katalizörünün yüzeyinde de Şekil 4.61(a ve b)’de görülebileceği gibi, herhangi bir Pt veya Ru kümelenmesine rastlanmamıştır. Bu durum, PtRu/c-200 katalizöründe olduğu gibi, hem Pt hem de Ru metalinin karbon destek üzerine çok küçük boyutlarda yüklendiğini göstermektedir. Bu tez kapsamında kullanılan en yüksek sıcaklık olan 240 °C sıcaklıkta bile, Şekil 4.61(c)’de görülebileceği gibi, karbon desteğin yüzey yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Karbon destek üzerindeki Pt ve Ru varlığının kanıtlanması ve oranlarının belirlenmesi için gerçekleştirilen EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.62’de verilmektedir.



Şekil 4.62. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinden elde edilen sonuçlar

Yukarıdaki şekilde PtRu/C-240 katalizörünün farklı bölgelerinde yapılan EDS analizinin sonuçları verilmektedir. Farklı spektrum alanlarında Pt oranları %10,15 ile %11,66 arasında, Ru oranları ise %5,37 ile %5,63 arasında değişmektedir. Ortalama olarak, Pt ve Ru elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla %10,67 ve %5,49 olarak hesaplanmıştır. Bu dağılım, PtRu/C-240 katalizörü için Pt ve Ru elementlerinin yüzeyde PtRu/C-200 katalizörüne kıyasla daha homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca, tüm sentez süreci ve kullanılan kimyasal miktarları aynı olsa da, PtRu/C-240 katalizöründe atomik Pt:Ru oranı, ihmal edilebilecek fark haricinde, ideal oran 1:1'e eşdeğerdir. Bu durum, literatürde etilen glikol içindeki Pt ve Ru tuzları çözeltisinin 190 °C üzerindeki sıcaklıklarda bulunmasının PtRu (1:1) alaşımı oluşumunda kritik rol oynadığı bilgisini doğrulamakta [107], geliştirilen yöntemin bimetalik katalizörlerin sentezindeki üstünlüğünü ortaya koymaktadır.

Şekil 4.63'de PtRu/C-200 katalizöründe Pt ve Ru metallerinin yüzeydeki dağılımlarının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen EDS haritalama sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.63. Mikrodalga destekli ısıtma ile yüksek basınçta sentezlenen PtRu/C-240 (26,8 bar) katalizörünün EDS haritası

Yukarıda verilen, PtRu/C-240 katalizörünün EDS haritaları incelendiğinde, katalizörün yüksek homojenlikte Pt ve Ru dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Parçacık yüzeyindeki yükseltir ve cihaz içindeki dedektör konumundan kaynaklanan sinyal azalmaları dışında, tamamen homojen bir dağılım gözlemlenmektedir. Bu durum, bu tez kapsamında geliştirilen yöntemin literatürde bulunmayan yüksek sıcaklık ve basınçlarda PtRu bimetalik katalizörlerinin sentezinde kullanıma uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

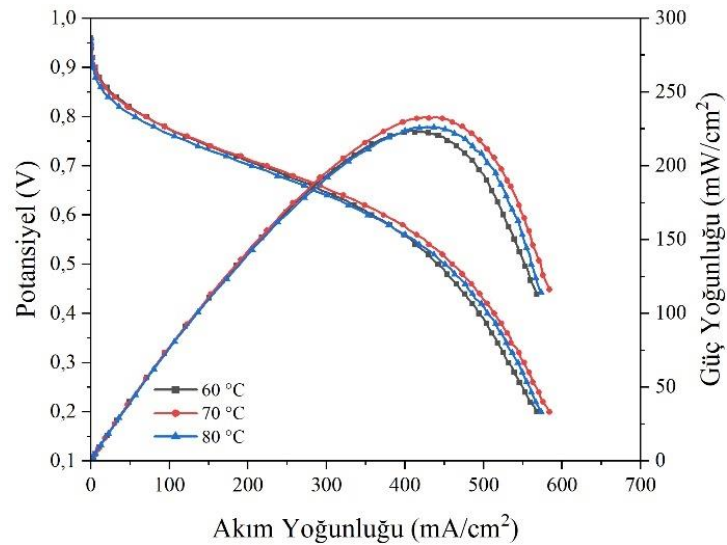


5. KATALİZÖRLERİN PEM YAKIT HÜCRESİNDE AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Bu bölümde, sentezlenen Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörlerinin yakıt hücresinde anot katalizörü olarak aktivitelerinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir. Her katalizör grubu için aktivite belirleme çalışmaları deney tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yakıt hücresi performansını etkileyen üç temel parametredeki değişimlerin katalizör performansına etkileri ANOVA ile incelenmiştir. Deney tasarımı belirtilen parametreler dışında, katalizörlerin literatür ile doğrudan karşılaştırılabilmesi için, sabit 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında, farklı sıcaklıklarda (60, 70 ve 80 °C) polarizasyon eğrileri belirlenmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlarda, hücrenin 0,6 V potansiyelde sahip olduğu güç ve akım yoğunlukları temel alınmıştır. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen veriler 0,01 V aralıklarda alınsa ve grafiğe geçirilse de, grafiklerin okunabilirliği göz önüne alındığında, veri noktaları 0,02 V aralıklar ile gösterilmiştir.

5.1. Ticari %20 Pt/C katalizörü

Sentezlenen katalizörlere referans oluşturmak için, ticari %20 Pt/C katalizörü ile gerçekleştirilen aktivite belirleme çalışmaları bu bölümde verilmektedir. 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.1’de verilmektedir.

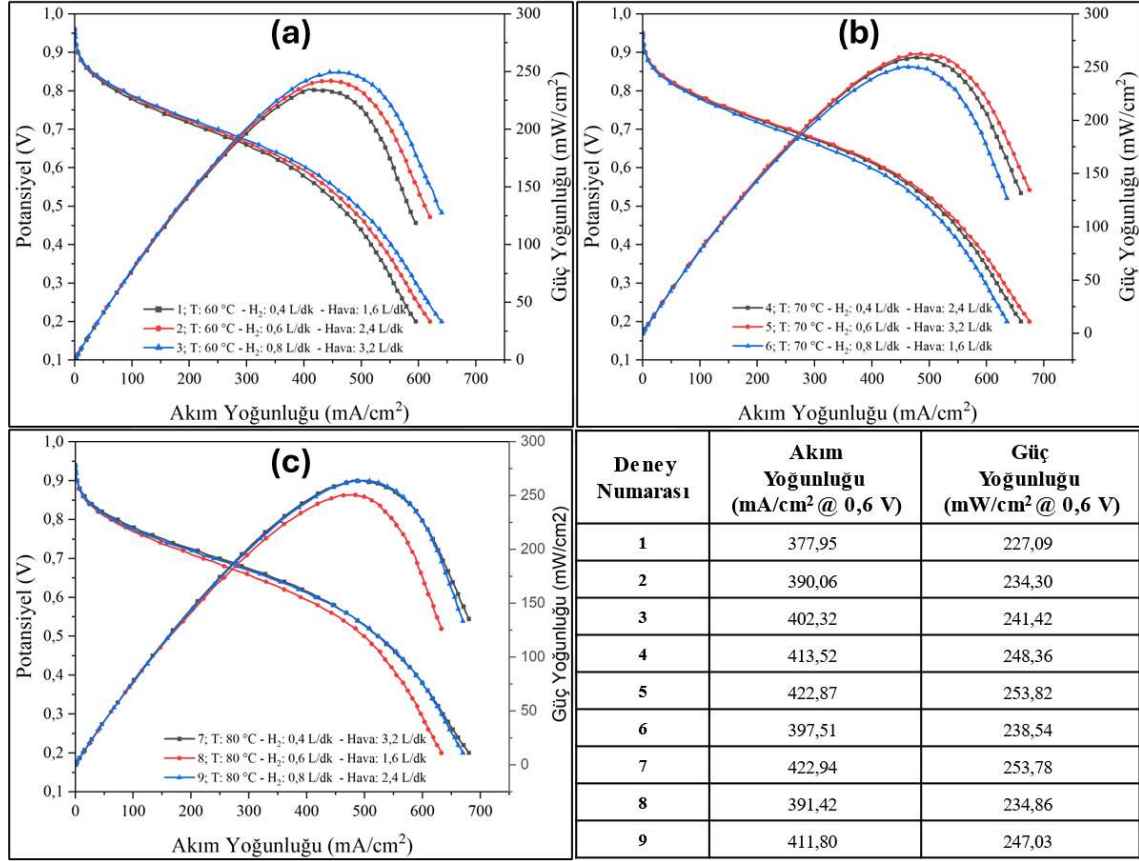


Şekil 5.1. Ticari %20 Pt/C katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri

Yukarıdaki şekilde verilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde; 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda, ticari %20 Pt/C katalizörünün 0,6 V'da sahip olduğu güç yoğunlukları sırasıyla 214,6, 223,2 ve 211,4 mW/cm²'dir. En yüksek güç yoğunluğu değerine 70 °C hücre sıcaklığında ulaşılmıştır. 80 °C sıcaklıkta güç yoğunluğunda düşüş yaşanması ise Nafion membranın proton iletkenliğinde düşüş yaşanmasından kaynaklanmaktadır [162]. Tüm sıcaklıklardaki akım yoğunluğu eğrilerinde, sırasıyla aktivasyon polarizasyonu, ohmik kayıplar ve kütle transfer kayıpları net bir şekilde gözlemlenmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında kütle transfer kayıpları, hücrede görülen performans kaybının temel etkenidir. Buna karşın, düşük ve orta akım yoğunluklarında, performans kaybı sırasıyla aktivasyon kayıpları ve ohmik kayıplar sebebiyle gerçekleşmektedir. Hücreden alınan akım yoğunluğu arttıkça sıcaklık etkisi daha bariz olarak gözlenmektedir. Düşük ve orta akım yoğunluğunda çalışan hücre için daha düşük sıcaklık (60 °C) yeterli iken, yüksek akımda reaksiyon kinetiğini hızlandırmak için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sebebi ise düşük akımlarda elektrokimyasal reaksiyonlar için gereken aktivasyon enerjisinin, yüksek akımda gereken enerjiye göre daha düşük olmasıdır [163]. Bu kayıplar ve sebep olan etkiler Bölüm 2.3.8'de detaylı olarak açıklanmıştır. Tüm sıcaklıklara açık devre voltajı (OCV) yaklaşık olarak 0,93 V'tur.

Elde edilen akım ve güç yoğunluğu değerlerinin literatürde belirtilen değerler ile uyumlu olması, yakıt hücresinde aktivite belirleme çalışmalarında kullanılan sistem ve yöntemlerin doğruluğunu ispatlamaktadır [10, 65, 103, 163-165]. Literatürde bulunan sonuçlar ile bu çalışma arasında gözlenen farklılıklar, kullanılan ekipman ve yöntemlerden kaynaklanmaktadır. Bu farklılıklar; katalizör yükleme yöntemi ve ekipmanı, katalizör dağılımı, elektrot kalınlığı, elektrotların elektriksel iletkenliği, elektrot malzemelerinin yapısı ve kalitesi, MEA'de su yönetimi, hücre tasarımı, bipolar plakaların tasarımı ile akış kanalı tasarımı ve geometrisi gibi birçok farklı ve birbirini etkileyen faktörden etkilenmektedir [166]. En büyük etkilerden biri ise bu çalışma kapsamında hücreye beslenen oksijenin saf olarak değil, hava olarak beslenmesidir. Bu kapsamda, sentezlenen katalizörlerin yakıt hücresi performansları, bu çalışmada kullanılan ekipman ile ticari katalizörler kullanılarak hazırlanmış MEA ile karşılaştırılmıştır. Deney tasarımı çalışmaları, incelenen parametrelerin etkilerine referans oluşturmak için ticari katalizör ile de gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.7.1'de detayları verilen deney tasarımı kullanılarak elde edilen polarizasyon eğrileri ile, farklı

parametreler ve seviyelerde 0,6 V potansiyelde elde edilen güç yoğunlukları Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.2. Ticari %20 Pt/C katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’ta akım ve güç yoğunluğu değerleri

Yukarıdaki şekilde verilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde, beklendiği gibi hidrojen ve hava besleme hızlarının hücre performansını olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Hücre sıcaklığının 70 °C üzerine çıkarılması ise, beklendiği gibi performans üzerinde olumsuz bir etki yaratmıştır. Her bir parametrenin yakıt hücresi performansına katkısını belirlemek amacıyla ANOVA yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile hücre performansı üzerinde en önemli kontrol faktörü tespit edilebilmektedir. Aynı zamanda, her bir faktörün katkı yüzdesi de belirlenebilmektedir. Şekil 5.3, yakıt hücresi performansını etkileyen sıcaklık, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı gibi parametrelerin sinyal-gürültü (S/N) oranı üzerindeki ana etkilerini göstermektedir.

Bu grafik, ANOVA analizine dayalı olarak her bir parametrenin performans üzerindeki etkisini belirlemeye yardımcı olmak amacıyla hazırlanmıştır. Hücreden elde edilen güç yoğunluğunun maksimize edilmesi amaçlandığından, “Larger the Better” (daha büyük-daha iyi) yaklaşımı kullanılarak, S/N oranının artmasının olumlu olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 5.3. Ticari %20 Pt/C katalizöründe sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi

Sıcaklık seviyelerinde S/N oranı incelendiğinde, seviye 1 (60 °C) en düşük S/N oranını göstermekte olup, daha düşük bir hücre performansına sahiptir. Sıcaklık seviye 2'ye (70 °C) yükseltildiğinde S/N oranında önemli bir artış gözlenmiş ve en yüksek S/N oranı elde edilmiştir. Ancak sıcaklık seviye 3'e (80 °C) çıkarıldığında S/N oranında membran kaynaklı bir düşüş yaşanmıştır. Bu durum, sıcaklık için en uygun seviyenin 70 °C olduğunu, daha düşük veya yüksek seviyelerde ise hücre performansının azaldığını göstermektedir.

Hidrojen besleme hızının seviyeleri incelendiğinde, seviye 1 (0,4 L/dk) S/N oranının 47,7 seviyesinde olduğunu göstermektedir. Seviye 2 (0,6 L/dk) incelendiğinde, S/N oranında hafif bir düşüş yaşansa da, bu etki performans açısından önemli bir farklılık gösterecek öneme sahip değildir. Seviye 3'te (0,8 L/dk), S/N oranı 47,7 seviyesine ulaşmaktadır. Hidrojen besleme hızının değiştirilmesi ile hücre performansında gözlenen değişimin, diğer parametrelerin yarattığı etkilere kıyasla çok düşük olması, ticari %20

Pt/C katalizörü için hidrojen besleme hızının hücre performansı üzerinde büyük bir etkisi olmadığını ortaya koymaktadır.

Hava besleme hızında, seviye 1 (1,6 L/dk) en düşük S/N oranına sahip olup, performans açısından en düşük seviyede kalmaktadır. Hava akış oranı seviye 2'ye (2,4 L/dk) çıkarıldığında, S/N oranında belirgin bir artış gözlemlenmiş ve hücre performansının iyileştiği görülmüştür. Seviye 3'te (3,2 L/dk) ise S/N oranı en yüksek değere (~48) ulaşarak hücre performansının en yüksek olduğu seviyeyi göstermektedir.

Bu üç parametreden elde edilen sonuçlar, *Bölüm 2.3.2 - PEM yakıt hücresi çalışma koşulları ve performansı etkileyen faktörler*'den; Anot tarafı için *Bölüm 2.3.7.1*'de bahsedilen HOR reaksiyon kinetiğinin, katot için ise *Bölüm 2.3.3*'de bahsedildiği gibi kütle taşınımının sınırlayıcı faktör olduğunu göstermektedir [26, 46, 54]. Literatürde bulunan ve bu konuda yapılan benzer deneysel çalışmalar da kütle transfer sınırlamasının hücre performansını etkileyen, en yüksek etkiye sahip faktör olduğu bulgusunu desteklemektedir [167]. Bu faktörlerin ve seviyelerinin etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunluklarının ANOVA yöntemiyle incelenmesinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Ticari %20 Pt/C katalizörü için ANOVA tablosu

Faktör	Delta Değeri	Etki Mertebesi	Etki Yüzdesi	SS	F	p
<i>Hücre Sıcaklığı</i>	0,46	2	%41,3	0,367971	234,44	0,004
<i>H₂ Besleme Hızı</i>	0,07	3	%0,9	0,008162	5,20	0,161
<i>Hava Besleme Hızı</i>	0,58	1	%57,8	0,514727	327,94	0,003
<i>Artık</i>	-			0,001570	-	

Yukarıda verilen Delta değerleri, en yüksek ve en düşük ortalama S/N oranı arasındaki fark hesaplanarak belirlenmiştir. Hava besleme hızı için delta değeri 0,58'dir, bu da hava besleme hızının performans üzerindeki en yüksek etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Hücre sıcaklığının 0,46 delta değeri ile ikinci sırada olduğu görülmüş ve bu bilgiye bağlı olarak bu faktörün de performansı önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. H₂ besleme hızı delta değeri ise 0,07 olup, performansa en düşük etkiye sahip olan faktördür.

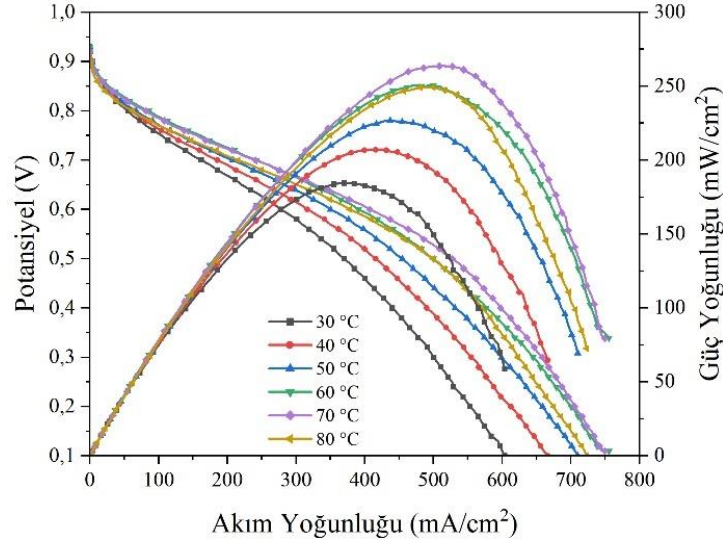
F değeri, her bir faktörün performans üzerindeki etkisinin istatistiksel anlamlılığını belirlemek için kullanılan bir değerdir. F değeri ne kadar büyükse, faktörün o kadar anlamlı bir etkiye sahip olduğunu belirtmektedir. Bu bağlamda, deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği seviye aralığı göz önüne alınarak, hava besleme hızının 327,94 F değeri ile performans üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Hücre sıcaklığı ise 234,44 F değeri ile hücre performansına önemli bir katkı sağlar. Öte yandan, H₂ besleme hızı 5,20 F değeriyle performansa anlamlı bir katkı sağlamamaktadır.

Son olarak, p değeri, her bir faktörün anlamlı bir etkiye sahip olup olmadığını istatistiksel olarak değerlendirmektedir. Hava besleme hızı ve hücre sıcaklığı için p değerleri sırasıyla 0,003 ve 0,004 olup, 0,05'in altında olduklarından anlamlı bir etkiye sahiptirler. Ancak, H₂ besleme hızı p değeri 0,161 olduğundan, performans üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Bu analiz sonuçlarına göre, hava besleme hızı ve hücre sıcaklığı faktörleri performans üzerinde anlamlı etkiye sahipken, H₂ besleme hızı düşük bir katkı sağlamaktadır.

ANOVA analizinde Residual (Artık), modelde yer alan faktörlerin açıklayamadığı ve dolayısıyla analiz dışında kalan varyasyon miktarını ifade etmektedir. Bu değer, modelde yer almayan veya ölçülmeyen diğer etkenler nedeniyle ortaya çıkan rastgele varyasyonu temsil eder. Artık varyansın etki yüzdesi %0,17 olup, katkısının düşük olması, analiz edilen faktörlerin sonuçları çok büyük ölçüde açıkladığını göstermektedir. Buna bağlı olarak, bu çalışmada incelenen 3 temel faktörün katalizörün yakıt hücresi performansını belirlemede etkin faktörler olduğu sonucuna varılmaktadır. %0,17'lik farka sahip olabilecek temel etkiler ise sıcaklık ile değişen nem oranı [115] ve hücreyi oluşturan materyalin farklı genleşme katsayısına sahip olmasına bağlı olarak değişim gösterebilen sıkıştırma basıncı olduğu düşünülmektedir [168].

5.2. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 160 °C Sıcaklığında Sentezlenen Katalizör

Önceki bölümlerde fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları verilen Pt/C-160 katalizörü için yakıt hücresinde aktivite belirleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmektedir. 30 - 80 °C sıcaklık aralığında; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.4'de verilmektedir.

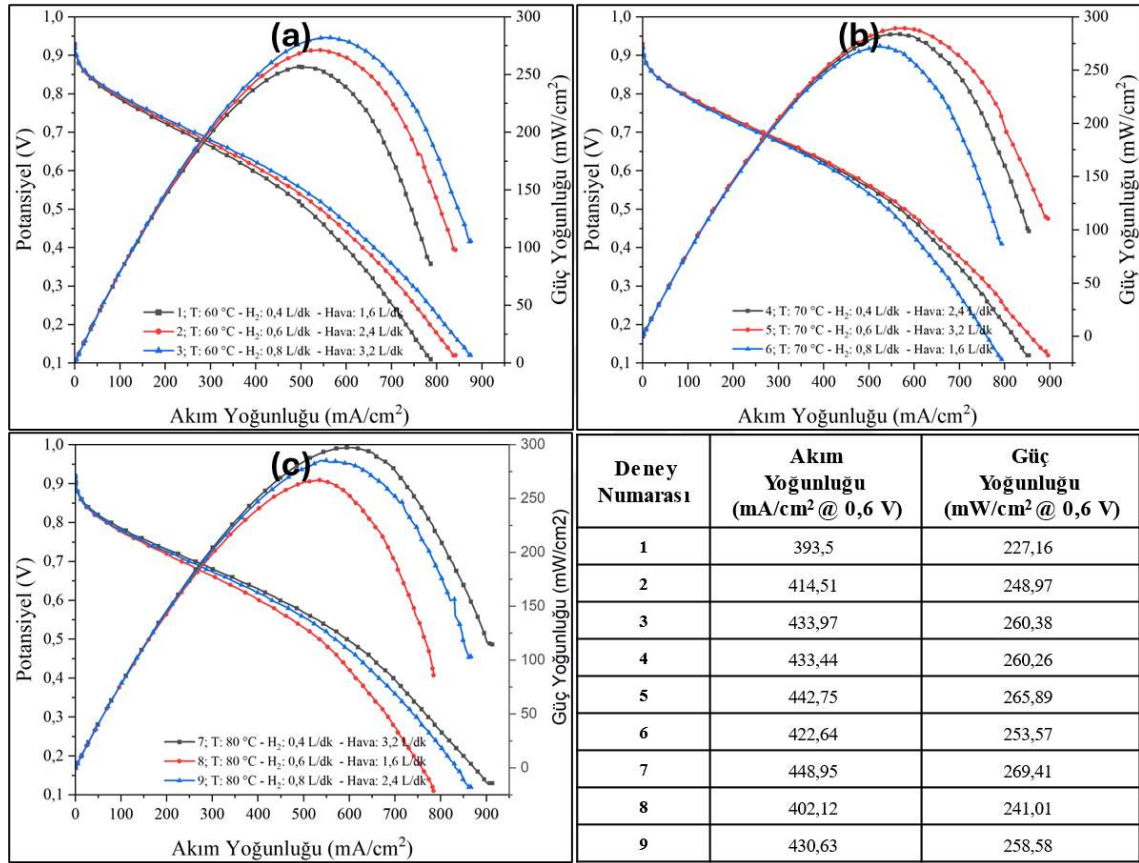


Şekil 5.4. Pt/C-160 katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri

Pt/C-160 katalizöründen farklı sıcaklıklarda alınan polarizasyon eğrileri incelendiğinde, beklendiği üzere, sıcaklık artışı ile hücre performansı değişmektedir. Bölüm 2.3.8 PEM yakıt hücresi elektrokimyası bölümünde verilen bilgilere dayanarak, 30 °C’de, hücre potansiyeli hızlı bir düşüş göstermektedir. Bu sıcaklıkta 0,6 V’da elde edilen akım yoğunluğu 166,3 mA/cm²’dir. Bu durum reaksiyon kinetiğinin yavaş olduğuna ve aktivasyon polarizasyonu kaybının yüksek olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça, özellikle 40 °C ile 60 °C arasında, polarizasyon eğrilerinde belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında, hem akım yoğunluğu hem de güç yoğunluğu değerlerinde artış meydana gelmiştir. 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında 0,6 V’da elde edilen akım yoğunlukları sırasıyla 189,6, 209,6 ve 234,9 mA/cm²’dir. Pt/C-160 katalizörünün polarizasyon eğrilerinde görülen aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve kütle taşınımına bağlı kayıplar karşılaştırıldığında, benzer karakterde aktivasyon ve ohmik kayıp profili görülmektedir. Kütle taşınımı kayıpları ise ticari katalizörde daha belirgin, bu kayıplar Pt/C-160 katalizöründe daha düşük bir etkiye sahiptir. 70 °C’de en yüksek hücre performansına ulaşılmıştır. Ancak, 80 °C’de, hücre performansının düştüğü gözlenmektedir. 80 °C’de görülen güç yoğunluğu düşüşü, membranın yapısal bütünlüğünü kaybetmeye başlamasıyla ilişkilendirilmiştir [162]. Sıcaklık arttıkça hücre performansı başlangıçta artarken, 70 °C hücre sıcaklığı maksimum performansın elde

edildiği değer olarak bulunmuştur. Bu duruma bağlı olarak, ticari katalizöre benzer şekilde, deney tasarımı çalışmalarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıkları kullanılmıştır.

Deney tasarımı kullanılarak Pt/C-160 katalizörünün hücre performansı inceleme çalışmalarından farklı parametreler ve seviyelerde 0,6 V potansiyelde elde edilen güç yoğunlukları Şekil 5.5’de verilmektedir.

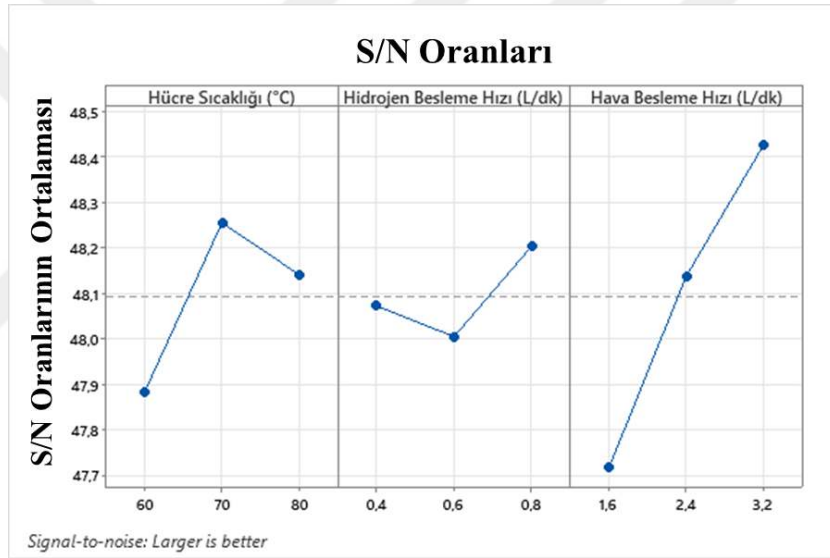


Şekil 5.5. Pt/C-160 katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’ta akım ve güç yoğunluğu değerleri

Taguchi yöntemi kullanılarak elde edilen bu polarizasyon eğrileri ile hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı faktörlerinin hücre performansı üzerindeki etkilerini incelenmiştir. Her sıcaklık grubu için elde edilen akım ve güç yoğunlukları incelendiğinde, 60 °C’de elde edilen akım yoğunluğu 434,0 mA/cm² iken, güç yoğunluğu 260,4 mW/cm²’ dir. Sıcaklık 70 °C’ye çıkarıldığında, akım yoğunluğu artış göstererek 442,8 mA/cm² ’ ye, güç yoğunluğu ise 265,9 mW/cm² ’ye ulaşmıştır.

Sıcaklık 80 °C' ye çıkarıldığında ise akım yoğunluğu 449,0 mA/cm², güç yoğunluğu 269,4 mW/cm²'dir.

Bu değerler tek başlarına, farklı parametrelerin hücre performansına etkisini tam olarak açıklamamaktadır. Buna bağlı olarak, ticari katalizör için gerçekleştirildiği gibi, her bir parametrenin yakıt hücresi performansına etkisini belirlemek amacıyla ANOVA yöntemi uygulanmıştır. Şekil 5.6, yakıt hücresi performansını etkileyen sıcaklık, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı gibi parametrelerin sinyal-gürültü (S/N) oranı üzerindeki ana etkilerini göstermektedir. ANOVA analizine dayalı olarak hazırlanan bu grafik ile her bir parametrenin performans üzerindeki etkisi detaylı olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.6. Pt/C-160 katalizöründe sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi

Hücre sıcaklığının etkisi incelendiğinde, 60 °C'de en düşük S/N oranı gözlemlenmiştir, bu durum hücre performansının bu sıcaklıkta düşük olduğunu göstermektedir. 70 °C'de S/N oranında belirgin bir artış meydana gelmiş ve en yüksek değer elde edilmiştir. Ancak, sıcaklık 80 °C'de ise S/N oranında düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç, optimum sıcaklık seviyesinin 70 °C olduğunu, daha düşük veya daha yüksek sıcaklık seviyelerinde hücre performansının azaldığını göstermektedir. Ticari katalizör ile karşılaştırıldığında, her iki katalizör için de hücre sıcaklığının hücre performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Hidrojen besleme hızı incelendiğinde, 0,4 L/dk seviyesinde S/N oranı 48,1 seviyesinde iken, 0,6 L/dk seviyesinde hafif bir düşüş gözlenmiş fakat bu düşüş performans açısından kayda değer bir farklılık yaratmamıştır. 0,8 L/dk seviyesinde S/N oranı tekrar 48,2 seviyesine ulaşmaktadır. Bu gözlemler, hidrojen besleme hızının hücre performansı üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir.

Hava besleme hızında, 1,6 L/dk seviyesinde en düşük S/N oranı gözlenmiştir. Hava besleme hızının 2,4 L/dk seviyesine çıkarılması ile S/N oranında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Besleme hızı 3,2 L/dk seviyesine çıkıldığında ise S/N oranı en yüksek seviyeye (48,4) ulaşmıştır.

Bu faktörlerin ve seviyelerinin etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunluklarının ANOVA yöntemiyle incelenmesinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’de verilmektedir.

Tablo 5.2. Pt/C-160 katalizörü için ANOVA tablosu

Faktör	Delta Değeri	Etki Mertebesi	Etki Yüzdesi	SS	F	p
<i>Hücre Sıcaklığı</i>	0,37	2	20,2	0,21669	6,56	0,132
<i>H₂ Besleme Hızı</i>	0,20	3	5,7	0,06120	1,85	0,350
<i>Hava Besleme Hızı</i>	0,71	1	71,0	0,76092	23,05	0,042
<i>Artık</i>	-			0,03301	-	-

Yukarıdaki ANOVA tablosunda, her bir faktörün hücre performansına etkisi değerlendirilmiştir. Hava besleme hızının Delta değeri 0,71 olup, bu parametrenin hücre performansında en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Hücre sıcaklığı 0,37 Delta değeri ile ikinci sırada yer alırken, hidrojen besleme hızı 0,20 Delta değeri ile en düşük etkiye sahip faktör olarak gözlemlenmiştir. F değeri açısından hava besleme hızının 23,05 ile istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. p değerlerine göre de hava besleme hızının anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir ($p = 0,042$), diğer iki faktör ise anlamlı bir etki göstermemektedir.

Pt/C-160 katalizöründe hücre sıcaklığının performansa etkisi %20,2 iken, ticari %20 Pt/C katalizöründe ise sıcaklık %41,3 etki yüzdesine sahiptir. Bu durum, her iki

katalizör için hücre sıcaklığının performans üzerinde kritik bir role sahip olduğunu göstermekte, Pt/C-160 katalizörünün ise düşük sıcaklıklarda da yüksek performans gösterebildiğini belirtmektedir.

Hidrojen besleme hızı ise her iki katalizör için de sınırlı etkiye sahiptir. ANOVA analizinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, hidrojen besleme hızının katkı yüzdesinin Pt/C-160 katalizöründe %5,7, ticari %20 Pt/C katalizöründe ise %0,9 olduğu görülmektedir. Bu durum, Pt/C-160 katalizöründe hidrojen besleme hızının performans üzerindeki etkisinin ticari katalizöre kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu katalizörün ticari katalizörden daha yüksek performansa sahip olduğu düşünüldüğünde, anot reaksiyonu daha hızlı gerçekleştiği için, hücreye daha fazla reaktant beslenmesi daha büyük bir etki göstermektedir.

Hava besleme hızının her iki katalizör üzerindeki etkisini karşılaştırmak için ANOVA tablolarındaki veriler karşılaştırıldığında, hava besleme hızının katkı yüzdesinin Pt/C-160 katalizöründe %71,0, ticari %20 Pt/C katalizöründe ise %57,8 olduğu görülmektedir. Bu değerler, her iki katalizörde de hava besleme hızının hücre performansı üzerinde en büyük etkiye sahip parametre olduğunu göstermektedir.

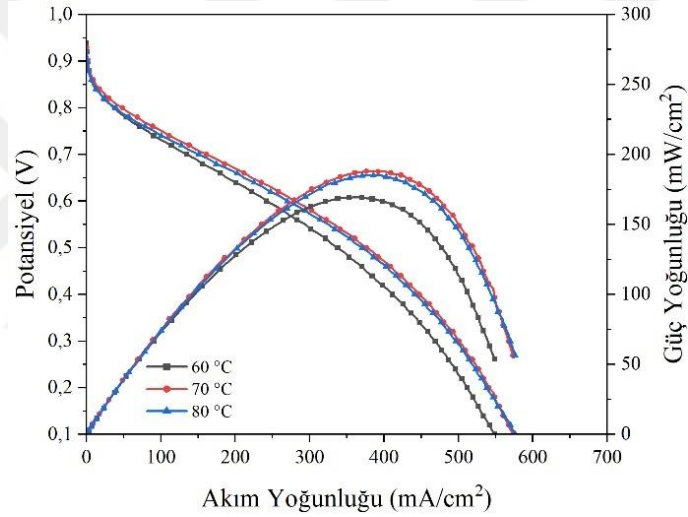
Etki mertebeleri incelendiğinde ise, hava besleme hızının hücre performansını artırmada en kritik faktör olduğu, bunun ardından hücre sıcaklığının geldiği ve hidrojen besleme hızının ise hücre performansı üzerindeki etkisinin en düşük olduğu görülmektedir. ANOVA tablosundan hesaplanan artık %3,1 değerindedir. Bu durum, modelde yer almayan veya ölçülmeyen diğer etkenler nedeniyle ortaya çıkan rastgele varyasyonun düşük seviyede de olsa var olduğunu göstermektedir. Bu etkenlerin temel olarak *Bölüm 2.3.3.3 Katalizör tabakasında kütle taşınımı* bölümünde açıklanan ve katalizör tabakasının fiziksel yapısından kaynaklanan farklar ve *Bölüm 2.3.8 PEM yakıt hücresi elektrokimyası* bölümünde açıklanan, katalizördeki Pt'nin yapısına bağlı farklar olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, her iki katalizörde de hava besleme hızının, performans üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu görülmüştür. Hücre sıcaklığının etkisi her iki katalizörde de ikinci sırada yer almaktadır. Hidrojen besleme hızının katkı yüzdesi ise oldukça düşük olup, Pt/C-160 katalizöründe %5,7, ticari katalizörde ise %0,9 olarak belirlenmiştir; bu durum, hidrojen besleme hızının performans üzerindeki etkisinin her iki katalizör için de

sınırlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, ticari katalizör hücre sıcaklığına daha yüksek bir hassasiyet göstermektedir.

5.3. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta 210 °C ve 240 °C Sıcaklıklarında Sentezlenen Katalizörler

Önceki bölümlerde fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları verilen Pt/C-210 ve Pt/C-240 katalizörleri için yakıt hücresinde aktivite belirleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmektedir. Pt/C-210 katalizörünün 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.7’de verilmektedir.

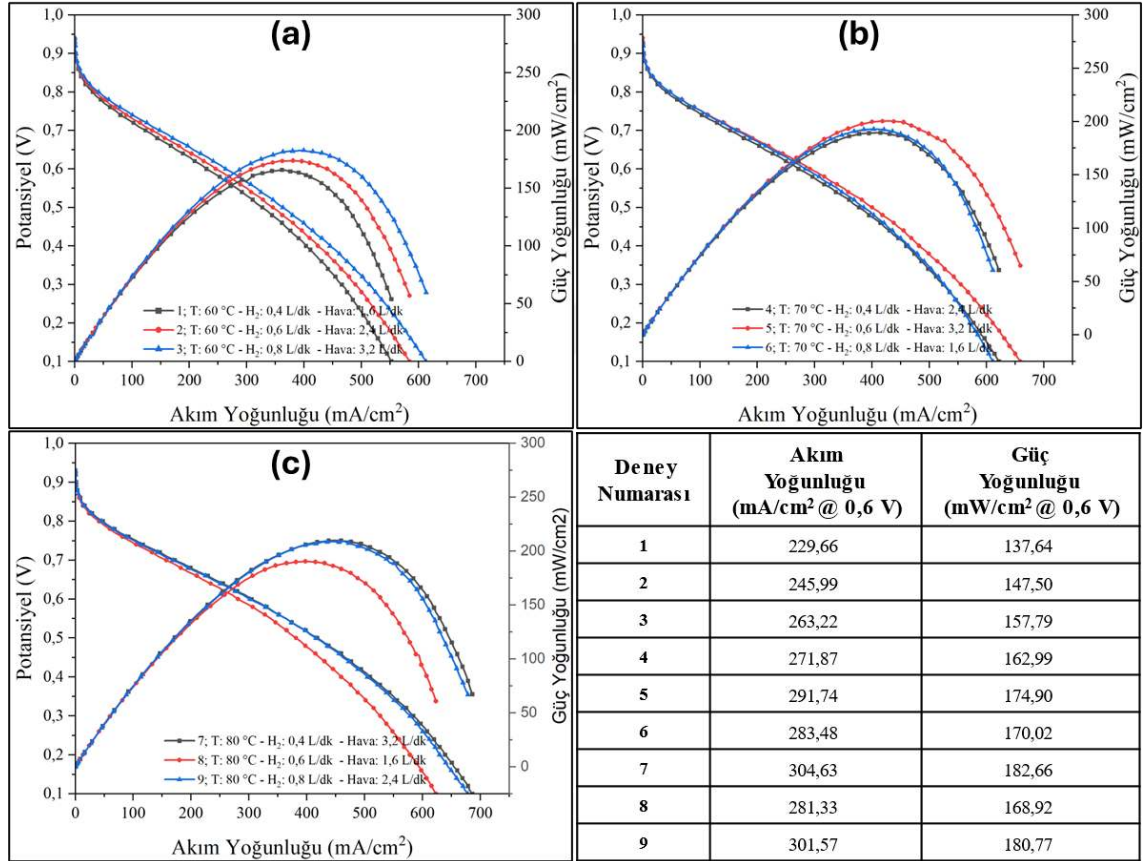


Şekil 5.7. Pt/C-210 katalizörünün; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri

Pt/C-210 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri incelendiğinde, ticari katalizör ve Pt/C-160’a benzer olarak, en düşük performans 60 °C sıcaklıkta gözlenmiştir. 70 °C sıcaklıkta en yüksek performansa ulaşılırken, 80 °C sıcaklıkta ise performans düşüşü gözlenmiştir. 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda 0,6 V’da elde edilen güç yoğunlukları sırasıyla 145,1, 167,4 ve 161,6 mW/cm²’dir. Güç yoğunluklarının bu katalizörlerde düşük olmasının sebebi SEM analizleri ile açıklanmıştır. Kullanılan reaktör sisteminin sahip olduğu kısıtlamalardan kaynaklanan, homojen olmayan Pt dağılımı düşük güç yoğunluğuna sebep olsa da, ticari katalizör ile karşılaştırıldığında güç yoğunlukları arasında ~%25 fark olduğu görülmektedir. Bu farkın diğer bir sebebinin de

bu tez kapsamında geliştirilen yöntemde katalizör yapısını iyileştirici hiçbir ek kimyasal, işlem veya prosedür kullanılamaması olduğu dikkate alınmalıdır. Bu duruma bağlı olarak, ideal olmayan yapıdaki katalizörlerin dahi ticari katalizör ile karşılaştırılabilecek seviyede hücre performansı göstermesi, bu tez kapsamında geliştirilen yöntemin etkinliğini ortaya koymaktadır.

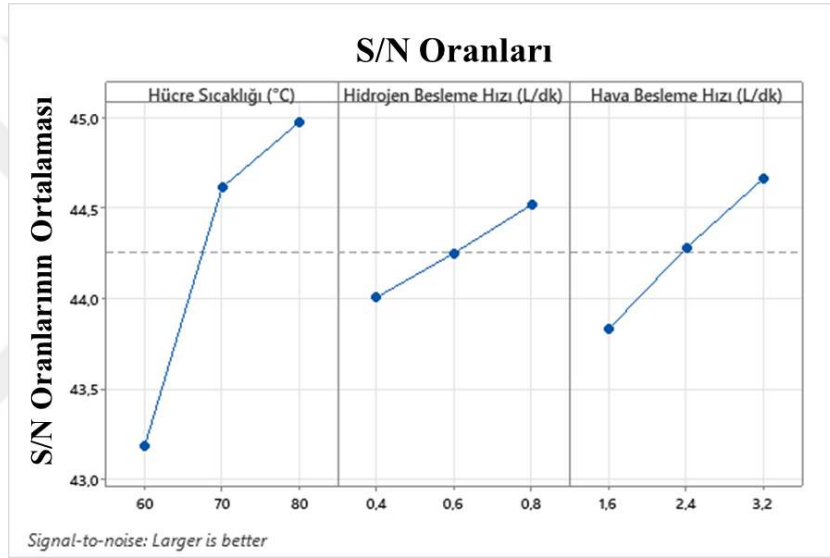
Deney tasarımı kullanılarak Pt/C-160 katalizörünün hücre performansı inceleme çalışmalarından farklı parametreler ve seviyelerde 0,6 V potansiyelde elde edilen güç yoğunlukları Şekil 5.8’de verilmektedir.



Şekil 5.8. Pt/C-210 katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’da akım ve güç yoğunluğu değerleri

Hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı faktörlerinin hücre performansı üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda, her sıcaklık grubu için elde edilen akım ve güç yoğunluklarından, 60 °C’de elde edilen akım yoğunluğu 263,2

mA/cm² iken, güç yoğunluğu 157,8 mW/cm²' dir. Sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldığında, akım yoğunluğu artış göstererek 291,7 mA/cm² ' ye, güç yoğunluğu ise 174,9 mW/cm²'ye ulaşmıştır. Sıcaklık 80 °C' ye çıkarıldığında ise akım yoğunluğu 304,6 mA/cm², güç yoğunluğu 182,7 mW/cm²'dir. Ticari katalizör ve Pt/C-160 katalizöründe olduğu gibi, her sıcaklık grubu için güç yoğunluğu hava besleme hızının en yüksek seviyede olduğu durumda elde edilmiştir. Bu parametrelerin detaylı olarak incelenmesi için Şekil 5.9'da, yakıt hücresi performansını etkileyen sıcaklık, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı gibi parametrelerin sinyal-gürültü (S/N) oranı üzerindeki ana etkileri verilmektedir.



Şekil 5.9. Pt/C-210 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi

S/N oranı, performansı maksimize etmeyi amaçlayan “Daha büyük-daha iyi” kriterine göre analiz edilmiştir. Pt/C-210 katalizörünün performansına etki eden parametreler S/N oranları üzerinden değerlendirildiğinde, hücre sıcaklığı ve hava besleme hızının hücre performansı üzerinde en etkili faktörler olduğu görülmektedir. Hücre sıcaklığının etkisi incelendiğinde, 60 °C'de en düşük S/N oranı elde edilmiştir. Hücre sıcaklığı 70 °C'ye çıkarıldığında, S/N oranında kayda değer bir artış meydana gelmiştir. Diğer katalizörlerden farklı olarak, sıcaklığın 80 °C'ye yükseltilmesi ile S/N oranında artış devam etmiştir, ancak bu artış 70 °C'ye kıyasla daha düşüktür. Bu durum, sıcaklık

artışının daha yüksek sıcaklıklarda hücre performansı üzerinde sınırlı bir katkı sağladığını göstermektedir.

Hidrojen besleme hızı seviyeleri incelendiğinde, 0,4 L/dk hızında düşük bir S/N oranı gözlemlenmiştir. Hidrojen besleme hızının 0,6 L/dk ve 0,8 L/dk seviyelerine çıkarılmasıyla S/N oranında artış gözlemlenmiş olsa da, bu artışlar diğer iki parametreye göre düşük seviyede etki göstermektedir. Buna rağmen, Pt/C-210 katalizöründe diğer katalizörlerin aksine, hidrojen besleme hızındaki artış ile birlikte hücre performansının da iyileştiği net bir şekilde görülmektedir.

Hava besleme hızının etkisi incelendiğinde, 1,6 L/dk hızında en düşük S/N oranının elde edildiği, 2,4 L/dk ve 3,2 L/dk seviyelerinde ise S/N oranında anlamlı artışlar görülmüştür. Diğer tüm katalizörler gibi, 3,2 L/dk hızında en yüksek S/N oranı elde edilmiştir. Bu etkilerin detaylı olarak anlaşılabilmesi için polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunluklarının ANOVA yöntemiyle incelenmesinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.3'de verilmektedir.

Tablo 5.3. Pt/C-210 katalizörü için ANOVA tablosu

Faktör	Delta Değeri	Etki Mertebesi	Etki Yüzdesi	SS	F	p
<i>Hücre Sıcaklığı</i>	1,79	1	77,9	5,36189	59,92	0,016
<i>H₂ Besleme Hızı</i>	0,51	3	5,8	0,39666	4,43	0,184
<i>Hava Besleme Hızı</i>	0,83	2	15,1	1,03740	11,59	0,079
<i>Artık</i>	-	-	1,2	0,08949	-	-

Tabloda verilen ANOVA sonuçlarına göre, Pt/C-210 katalizöründe hücre sıcaklığı, %77,9 etki yüzdesi ve p=0,016 ile performansı en çok etkileyen ve istatistiksel olarak en anlamlı parametredir. Hava besleme hızı, %15,1 etki yüzdesi ve p=0,079 ile ikinci sırada yer almaktadır. Hidrojen besleme hızı ise %5,8 etki yüzdesi ve p=0,184 ile performansa en az katkıyı sağlamaktadır. Bu sonuçlar, Pt/C-210 katalizörü performansını için hücre sıcaklığının en kritik parametre olduğunu göstermektedir.

Diğer katalizörlerin aksine, hücre sıcaklığının en etkili parametre olması, Pt/C-210 katalizörünün performansını sınırlayan temel etkenin reaksiyon kinetiği olduğunu

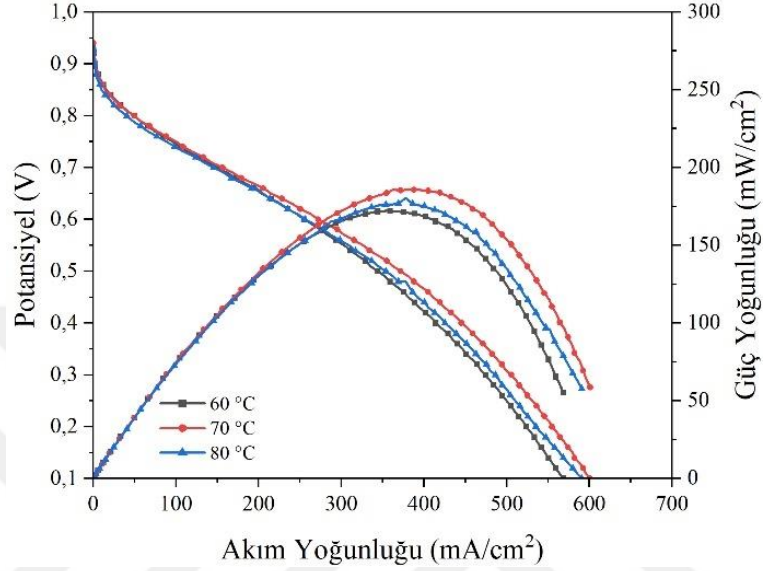
göstermektedir. HOR'nin etkin olarak gerçekleşmesi için katalizör üzerinde birden fazla bitişik, boş atomik bölge gereklidir. Yalnızca köşeler, kenarlar veya diğer yüzey düzensizlikleri gibi bölgeler HOR için yeterli sayıda alan sağlamaktadır [169, 170]. Pt/C-210 katalizöründe bulunan Pt nanoparçacıklarının XRD analizi ile çok küçük boyutta olduğu ve SEM analizi ile karbon destek üzerine ince bir tabaka olarak kaplandığı görülmüştür. Bu iki durum, kuru bazda ağırlıkça %30 Nafion yüklemesi sebebiyle Pt-Karbon-Nafion üçlü fazın yapısında ideal olmayan değişiklik ile sonuçlanmış ve muhtemel olarak Pt metaline hidrojen erişimini engellemiştir [94].

Pt parçacık boyutunun aşırı küçük olması elektronik özelliklerde değişime sebep olmakta ve bunun olası bir sonucu olarak aktivasyon enerjisini etkilemektedir [58]. Bu etki Pt/C-210 katalizöründen elde edilen polarizasyon eğrileri, ticari katalizör ile karşılaştırıldığında görülebilmektedir. Pt/C-210 katalizörü hem Pt/C-160 hem de ticari katalizöre göre 0,95-0,80 V aralığında aktivasyon kayıplarına bağlı olarak hücre potansiyelinde daha keskin bir düşüş göstermektedir. Hücre sıcaklığının artması, reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilemiş, diğer katalizörlerde 80 °C sıcaklıkta görülen performans düşüşünün etkisi bu katalizörde de görülmüştür. Buna rağmen, sıcaklığın reaksiyon kinetiğine olan üstel etkisi göz önüne alındığında, Pt/C-210 katalizöründe 80 °C sıcaklıkta membranda yaşanan performans kaybının etkisi, sıcaklığın reaksiyon kinetiğine olan etkisi tarafından baskılanmıştır.

Hava besleme hızı, hücre sıcaklığının ardından en yüksek etkiye sahip parametre olarak görülmektedir. Delta değeri 0,83 ve etki yüzdesi %15,1 olarak bulunmuştur. Hava besleme hızının F değeri 11,59 iken, p değeri 0,079 olarak hesaplanmış, bu da hava besleme hızının performansa etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmaya yakın olduğunu göstermektedir. Hava besleme hızı, hücre performansını artırmada Pt/C-210 katalizörü için hücre sıcaklığı kadar belirleyici bir etkiye sahip değildir.

Hidrojen besleme hızı, Pt/C-210 katalizöründe en düşük etkiye sahip parametre olarak belirlenmiştir. Delta değeri 0,51 ve etki yüzdesi %5,8 olarak hesaplanmıştır, bu da performansa katkısının oldukça sınırlı olduğunu göstermektedir. F değeri 4,43 ve $p=0,184$ olduğundan, hidrojen besleme hızının performans üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi bulunmamaktadır. Bu, hidrojen besleme hızının Pt/C-210 katalizör performansı üzerinde belirgin bir faktör olmadığını ortaya koymaktadır.

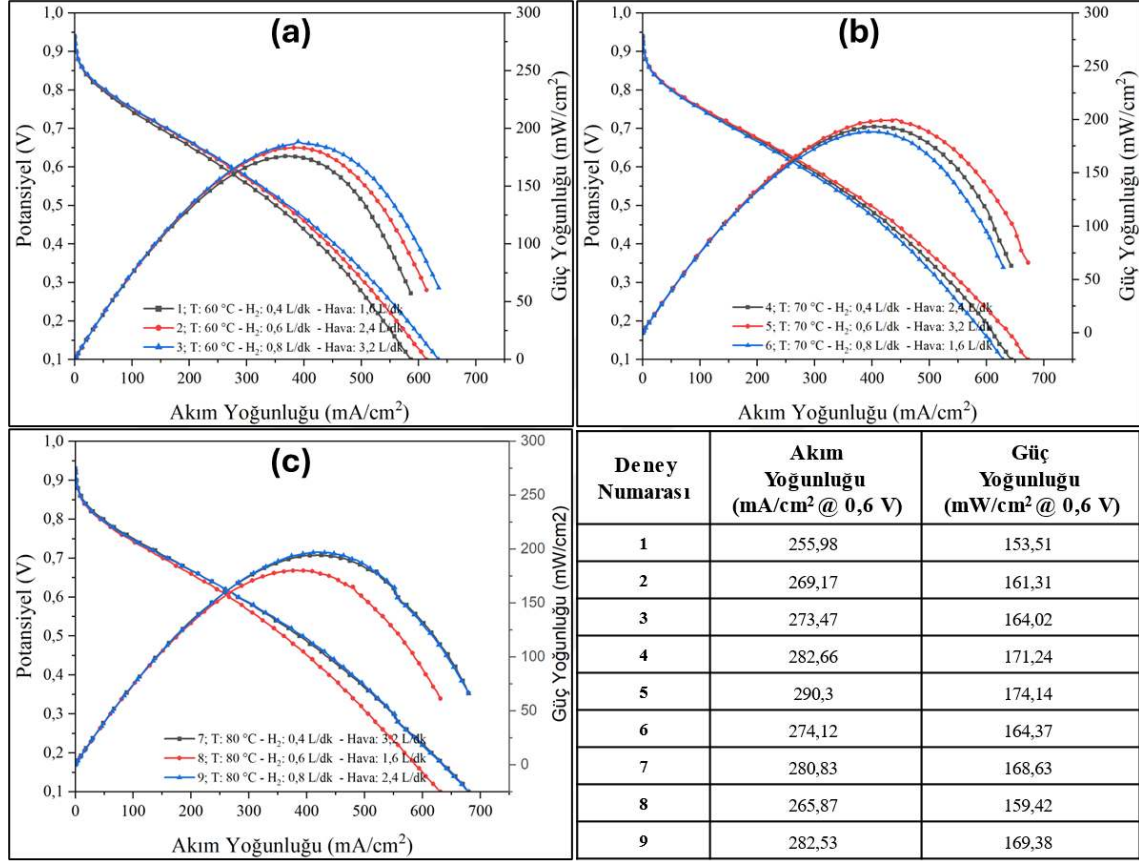
Daha yüksek sıcaklıkta sentezlenen Pt/C-240 katalizörünün 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.10'da verilmektedir.



Şekil 5.10. Pt/C-240 katalizörünün; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri

Pt/C-240 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri incelendiğinde, diğer katalizörlerde olduğu gibi, en düşük hücre performansı 60 °C sıcaklıkta gözlenmiştir. 70 °C sıcaklıkta en yüksek performansa ulaşılırken, 80 °C sıcaklıkta ise performans düşüşü gözlenmiştir. 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda 0,6 V'da elde edilen güç yoğunlukları sırasıyla 152,6, 163,1 ve 153,3 mW/cm²'dir. Güç yoğunluklarının bu katalizörlerde düşük olmasının sebebi SEM analizlerinde görülen ve homojen olmayan Pt dağılımından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, bu dağılımın arzu edilen naoparçacık yapısında değil de Pt film yapısında olması da yakıt hücresi performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Pt/C-240 katalizörü ticari katalizör ile karşılaştırıldığında güç yoğunlukları arasında yaklaşık %27 fark olduğu görülmektedir. Pt/C-200 katalizöründe olduğu gibi, katalizör yapısını iyileştirici herhangi bir ek kimyasal, işlem veya prosedür kullanılmamasına rağmen, katalizörün ticari katalizörle karşılaştırılabilir seviyede hücre performansı sergilediği gözlemlenmektedir.

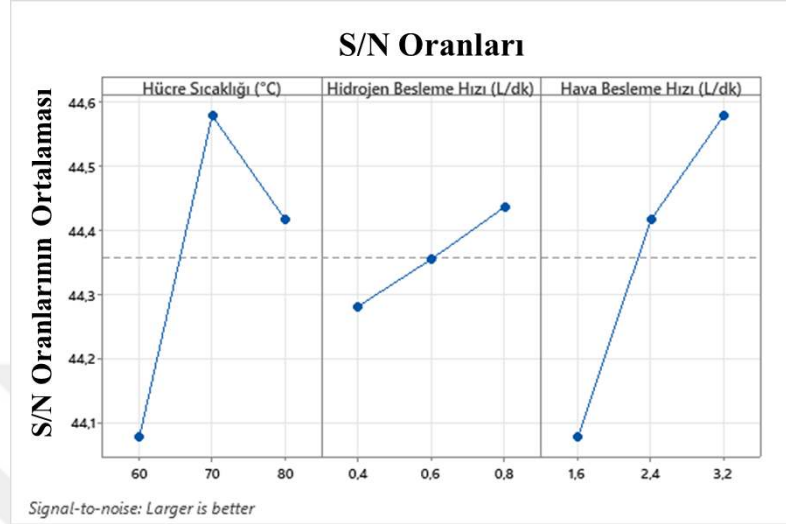
Deney tasarımı kullanılarak Pt/C-240 katalizörünün hücre performansı inceleme çalışmalarından farklı parametreler ve seviyelerde 0,6 V potansiyelde elde edilen güç yoğunlukları Şekil 5.11’de verilmektedir.



Şekil 5.11. Pt/C-240 katalizöründe farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’da akım ve güç yoğunluğu değerleri

Hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı faktörlerinin hücre performansı üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda, her sıcaklık grubu için elde edilen akım ve güç yoğunluklarından, 60 °C’de elde edilen akım yoğunluğu 273,5 mA/cm² iken, güç yoğunluğu 164,02 mW/cm²’ dir. Sıcaklık 70 °C’ye çıkarıldığında, akım yoğunluğu artış göstererek 290,3 mA/cm²’ ye, güç yoğunluğu ise 174,1 mW/cm²’ye ulaşmıştır. Sıcaklık 80 °C’ ye çıkarıldığında ise akım yoğunluğu 282,5 mA/cm², güç yoğunluğu 169,4 mW/cm²’dir. Her sıcaklık grubu için en yüksek güç yoğunluğu hava besleme hızının en yüksek seviyede olduğu durumda elde edilmiştir. Şekil 5.12’de, yakıt

hücresi performansını etkileyen sıcaklık, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinin sinyal-gürültü (S/N) oranı üzerindeki ana etkileri verilmektedir.



Şekil 5.12. Pt/C-240 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi

Pt/C-240 katalizöründe performansına etki eden parametreler S/N oranları üzerinden değerlendirildiğinde, incelenen tüm parametrelerin hücre performansı üzerinde etkili faktörler olduğu görülmektedir. Hücre sıcaklığının etkisi incelendiğinde, 60 °C'de en düşük S/N oranı elde edilirken, 70 °C'de, S/N oranında kayda değer bir artış meydana gelmiştir. Pt/C-210 katalizörünün aksine sıcaklık 80 °C'ye çıkarıldığında S/N oranında azalma görülmüştür.

Hidrojen besleme hızı seviyeleri incelendiğinde, hidrojen besleme hızındaki artış ile birlikte hücre performansının da iyileştiği net bir şekilde görülmektedir. Bu durum Pt/C-210 ve Pt/C-240 katalizörlerinin karakterizasyonlarından elde edilen sonuçların benzerliği düşünüldüğünde, beklenen bir sonuçtur. İki katalizör için de hidrojen besleme hızının artmasıyla gözlenen performans artışının MEA içindeki kütle transferi, gaz dağılımı veya su yönetimi gibi parametrelerle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Hidrojen fazlası, gaz difüzyon kanallarında gazın homojen olarak yayılmasını ve anot üzerindeki su birikiminin önlenmesini sağlayarak reaksiyon alanını daha etkin ve kolay ulaşılabilir hale getirebilmektedir. Bu etkiler de, anotta gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun daha stabil olarak devam etmesini sağlamaktadır [26, 54].

Hava besleme hızının etkisi incelendiğinde, 1,6 L/dk hızında en düşük S/N oranı, 3,2 L/dk hızında en yüksek S/N oranı elde edilmiştir. Bu değişim, incelenen diğer tüm katalizörde görülen etki ile oldukça benzerdir. Bu etkilerin detaylı olarak anlaşılabilmesi için polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunluklarının ANOVA yöntemiyle incelenmesinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.4’de verilmektedir.

Tablo 5.4. Pt/C-240 katalizörü için ANOVA tablosu

Faktör	Delta Değeri	Etki Mertebesi	Etki Yüzdesi	SS	F	p
<i>Hücre Sıcaklığı</i>	9,5	1	47,6	0,393917	96,29	0,010
<i>H₂ Besleme Hızı</i>	2,8	3	4,4	0,036176	8,84	0,102
<i>Hava Besleme Hızı</i>	9,5	2	47,6	0,393052	96,08	0,010
<i>Artık</i>	-	-	0,4	0,004091	-	-

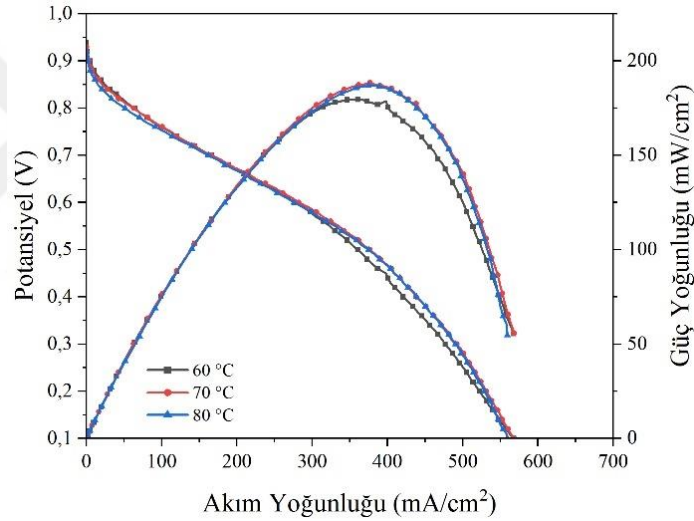
Tabloda verilen ANOVA sonuçlarına göre, Pt/C-240 katalizöründe hücre sıcaklığı ve hava besleme hızının en yüksek etkiyi gösteren faktörler olduğu görülmektedir. Her ikisi de %47,6’lık etki yüzdesiyle hücre performansına büyük ölçüde etkilemiştir. Hücre sıcaklığı ve hava besleme hızı faktörlerinin F değerleri sırasıyla 96,29 ve 96,08 olup, her iki faktör için p değerleri 0,010 olarak hesaplanmıştır. 0,05’ten küçük olan p değerleri, bu iki faktörün hücre performansı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Hidrojen besleme hızı, %4,4 gibi daha düşük bir etki yüzdesine sahip olup, F değeri 8,84’tür. Bu faktörün p değeri 0,102’dir ve 0,05 sınırının üzerindedir. Buna bağlı olarak, hidrojen besleme hızının incelenen seviyelerde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Hata payını veya diğer açıklanamayan varyansları temsil eden artık değerinin etkisi ise %0,4’tür. Bu durum, incelenen parametrelerin, Pt/C-240 katalizörü için hücre performansını etkili bir şekilde açıkladığını göstermektedir.

Pt/C-210 katalizörünün aksine, Pt/C-240 katalizöründe hem hücre sıcaklığı hem de hava besleme hızı en önemli iki parametredir. Bu durum, performans sınırlayıcı faktörler arasında reaksiyon kinetiğinin Pt/C-210 katalizöründe olduğu kadar etkili olmadığını göstermektedir. Pt/C-240 katalizörünün hücre performansı hem reaksiyon kinetiği hem de kütle taşınımı tarafından sınırlandırılmaktadır. Pt/C-240 katalizörü, Pt/C-210’a benzer

şekilde, 0,95-0,80 V aralığında aktivasyon kayıplarına bağlı olarak hücre potansiyelinde keskin bir düşüş göstermektedir. Hücre sıcaklığının artması, reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilese de, diğer katalizörlere benzer şekilde, 80 °C sıcaklıkta hücre performansında düşüş görülmüştür. Hidrojen besleme hızı, diğer katalizörlerde olduğu gibi, Pt/C-240 katalizöründe de en düşük etkiye sahip parametredir.

5.4. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Yüksek Basınçta pH 12,3’de Sentezlenen Katalizör

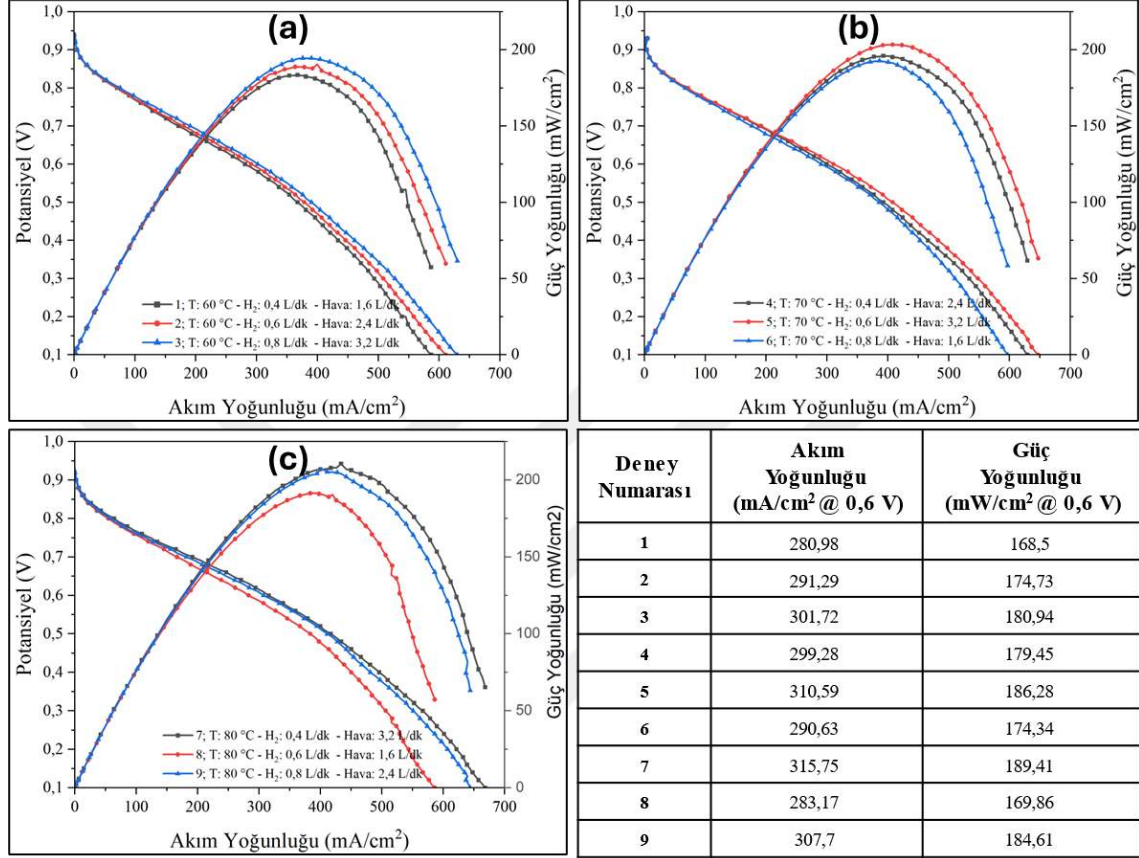
Pt/C-12,3 katalizörünün 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.13’de verilmektedir.



Şekil 5.13. Pt/C-12,3 katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri

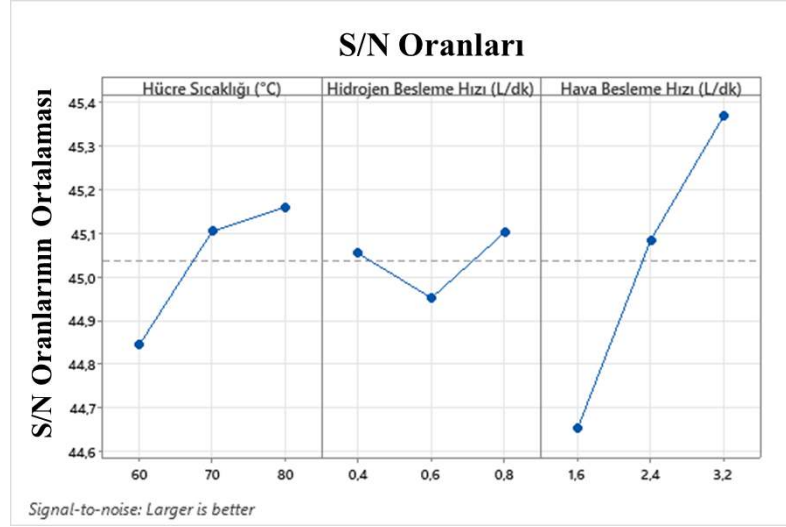
Pt/C-12,3 katalizörünün şekilde verilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde, diğer en düşük hücre performansı 60 °C sıcaklıkta, en yüksek performans ise 70 °C sıcaklıkta görülmüştür. 80 °C sıcaklıkta ise performans düşüşü gözlenmiştir. 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda 0,6 V’da elde edilen güç yoğunlukları sırasıyla 165,5, 169,3 ve 165,4 mW/cm²’dir. SEM analizlerinde gözlenen kümelenmeler bu katalizörlerdeki düşük güç yoğunluğunun temel sebebini oluşturmaktadır. Pt/C-12,3 katalizörü ticari katalizör ile karşılaştırıldığında güç yoğunlukları arasında yaklaşık %24 fark görülmektedir. Deney tasarımı kullanılarak Pt/C-12,3 katalizörünün hücre performansı inceleme

çalışmalarından farklı parametreler ve seviyelerde 0,6 V potansiyelde elde edilen güç yoğunlukları Şekil 5.14’de verilmektedir.



Şekil 5.14. Pt/C-12,3 katalizörünün farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’da akım ve güç yoğunluğu değerleri

Yukarıdaki grafikler, 60 °C, 70 °C ve 80 °C hücre sıcaklıklarında farklı hidrojen ve hava besleme hızlarının hücre performansı üzerindeki etkilerini göstermektedir. Karbon destek üzerine Pt yükleme veriminin artması, sentezlenen katalizör ile oluşturan MEA performansını da olumlu yönde iyileştirmiştir. Reaktant gaz besleme hızlarındaki değişimlerin hücre performansı üzerinde büyük etkiler yarattığı da açıkça görülmektedir. Şekil 5.15, yakıt hücresi performansını etkileyen sıcaklık, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı gibi parametrelerin sinyal-gürültü (S/N) oranı üzerindeki ana etkilerini göstermektedir.



Şekil 5.15. Pt/C-12,3 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi

Pt/C-12,3 katalizörü, diğer tüm katalizörlerde görülene benzer S/N değişimine sahiptir. Hücre sıcaklığının en yüksek seviyeye gelmesiyle birlikte hücre performansının artması, membranda gerçekleşen bozunma etkisinin, hızlanan reaksiyon kinetiğinden daha düşük etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Hidrojen besleme hızı performansta anlamlı bir değişime sebep olmazken, hava besleme hızı ise beklendiği şekilde hücre performansını büyük ölçüde iyileştirmiştir. Bu faktörlerin ve seviyelerinin etkilerinin ANOVA tablosu Tablo 5.5 'de verilmektedir.

Tablo 5.5. Pt/C-12,3 katalizörü için ANOVA tablosu

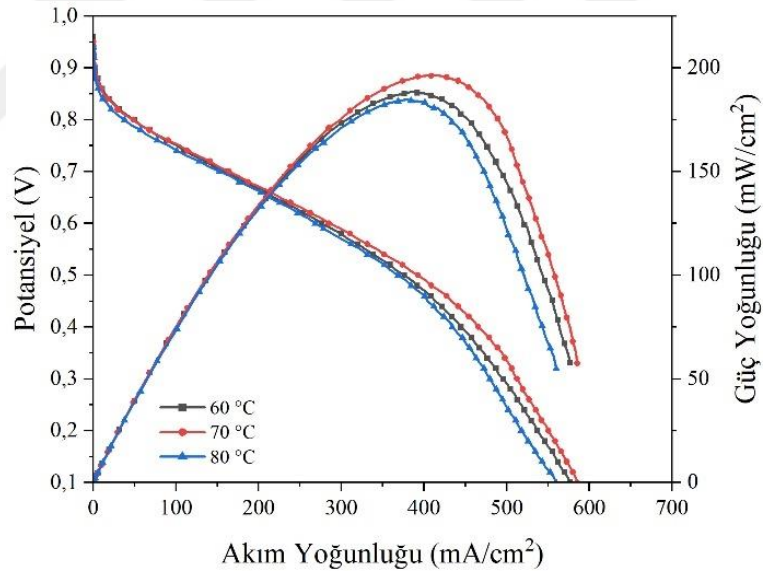
Faktör	Delta Değeri	Etki Mertebesi	Etki Yüzdesi	SS	F	p
<i>Hücre Sıcaklığı</i>	0,31	2	16,7	0,16985	4,51	0,182
<i>H₂ Besleme Hızı</i>	0,15	3	3,5	0,03539	0,94	0,516
<i>Hava Besleme Hızı</i>	0,71	1	76,1	0,77419	20,55	0,046
<i>Artık</i>	-	-	3,7	0,03768	-	-

Yukarıdaki tabloda, hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızının hücre performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. En yüksek etkiyi gösteren faktör hava besleme hızıdır ve %76,1 etki yüzdesine sahiptir. F değeri 20,55 ve p değeri 0,046 olarak

bulunmuştur. Hava besleme hızının hücre performansı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi vardır. %16,7 etki yüzdesi ile ikinci en etkili faktör hücre sıcaklığıdır. F değeri 4,51 olarak hesaplanmış ancak p değeri 0,182 olduğu için istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip değildir. Hidrojen besleme hızı En düşük etki yüzdesine (%3,5) sahip olup, F değeri 0,94 ve p değeri 0,516 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Pt/C-12,3 katalizörü için hücre performansını en büyük oranda etkileyen faktör hava besleme hızıdır. Hücre sıcaklığı ve hidrojen besleme hızının ise performans üzerindeki etkisi incelenen seviyelerde istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

5.5. PtRu/C Bimetalik Katalizörü

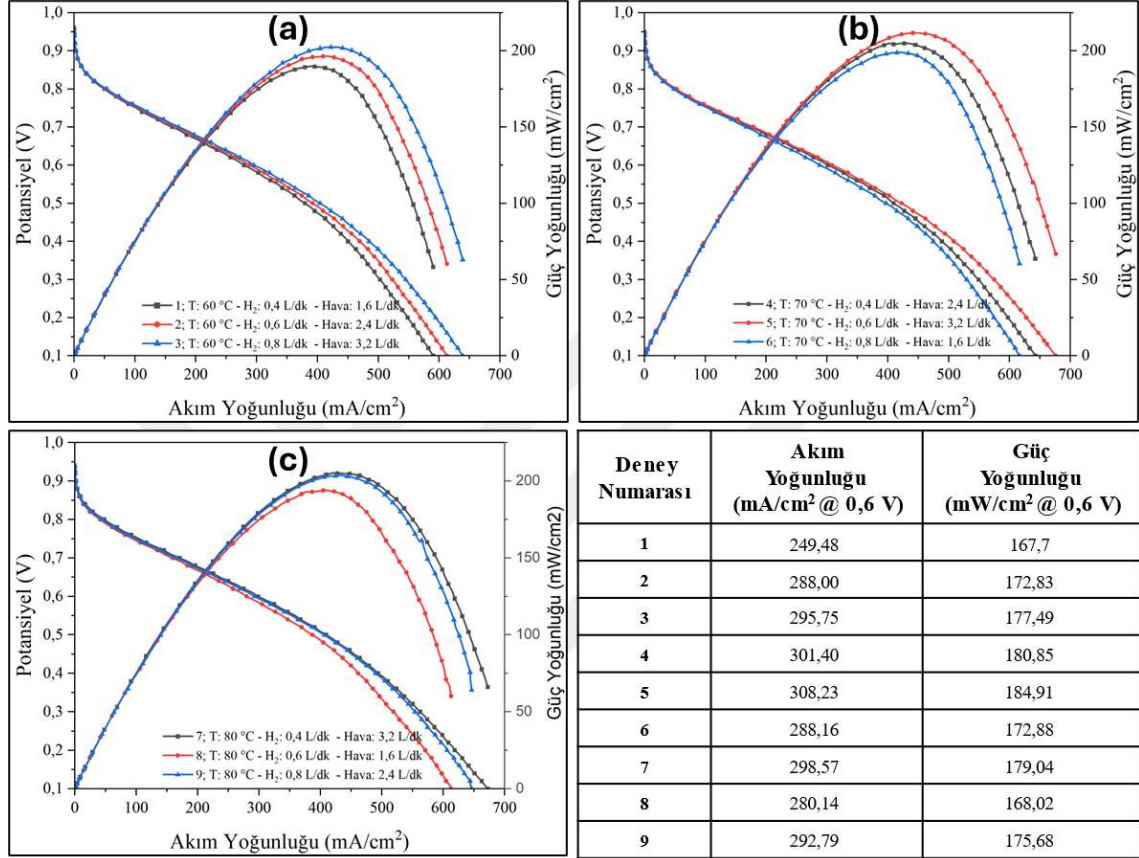
PtRu/C-200 katalizörünün 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda; 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.16'da verilmektedir.



Şekil 5.16. PtRu/C-200 katalizörünün 0,25 L/dk hidrojen, 1,00 L/dk hava besleme hızlarında 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda polarizasyon eğrileri

PtRu/C-200 bimetalik katalizöründe, en yüksek hücre performansı 70 °C sıcaklığında elde edilirken, en düşük performans ise 80 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 60 °C ise bu iki değer arasında hücre performansı gösteren sıcaklıktır. Bu durum, sıcaklık etkisi ile membran özelliklerindeki bozunmanın PtRu/C-200 katalizöründe diğer katalizörlere kıyasla çok daha etkili olduğunu göstermektedir [174]. Deney tasarımı

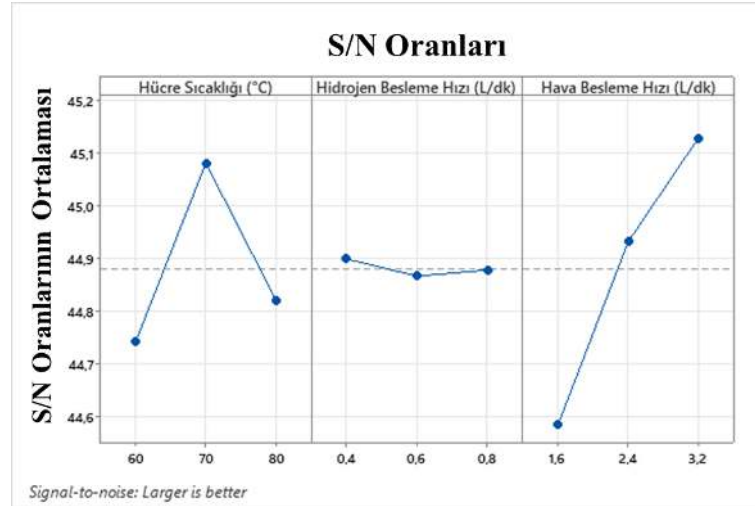
kullanılarak PtRu/C-200 katalizörünün hücre performansı inceleme çalışmalarından farklı parametreler ve seviyelerde 0,6 V potansiyelde elde edilen güç yoğunlukları Şekil 5.17’de verilmektedir.



Şekil 5.17. PtRu/C-200 katalizörünün farklı parametrelerin etkilerinin deney tasarımı ile incelenmesinden elde edilen; (a-c) polarizasyon eğrileri ve 0,6 V’da akım ve güç yoğunluğu değerleri

Yukarıdaki grafikler 60 °C, 70 °C ve 80 °C’de farklı hidrojen ve hava besleme hızlarının hücre performansı üzerindeki etkilerini göstermektedir. 70 °C’de 0,6 V’de en yüksek akım ve güç yoğunlukları elde edilmiş, en iyi performans 0,8 L/dk hidrojen ve 3,2 L/dk hava besleme hızında elde edilmiştir. 60 °C ve 80 °C’de güç yoğunluğu daha düşük seviyelerde kalmıştır.

Şekil 5.18, yakıt hücresi performansını etkileyen sıcaklık, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı gibi parametrelerin sinyal-gürültü (S/N) oranı üzerindeki ana etkilerini göstermektedir.



Şekil 5.18. PtRu/C-200 katalizörünün sinyal-gürültü (S/N) oranının hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızı parametrelerinde değişimi

Yukarıdaki S/N oranları grafiği, hücre sıcaklığı, hidrojen besleme hızı ve hava besleme hızının hücre performansı üzerindeki etkilerini göstermektedir. Her bir parametre, sahip oldukları farklı seviyelere bağlı olarak hücre performansını çeşitli şekillerde etkilemiştir. Grafiğe göre, 60 °C’de hücre performansı en düşük seviyede olsa da, hücre sıcaklığının 70 °C olduğu durum en yüksek S/N oranına sahip olup, bu sıcaklığın hücre performansı için optimum koşul olduğunu göstermektedir. Diğer katalizörlerde de gözlemlendiği gibi, hücre sıcaklığının 80 °C’ye çıkartılması, membran yapısının bozulmaya başlamasına bağlı olarak hücre performansında kayda değer bir düşüşe yol açmıştır. Hidrojen besleme hızı değişiminin S/N oranı üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı, farklı seviyelerde aynı sayılabilecek değerler elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu durum aktivite testleri yapılan diğer katalizörlerden daha bariz olarak gözlenmiştir. Bu bulgular, PtRu bimetalik katalizörlerinde anot performansının büyük oranda reaksiyon kinetiğinden kaynaklı hız sınırlamasından etkilendiğini, GDL’de gerçekleşen kütle taşınımı sınırlamalarının büyük bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir [122, 166]. Hava besleme hızının artırılması ise diğer tüm katalizörlerde gözlemlendiği gibi, hücre performansında kayda değer bir artışa sebep olmuştur.

Bu faktörlerin ve seviyelerinin etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunluklarının ANOVA yöntemiyle incelenmesinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.6’da verilmektedir.

Tablo 5.6. *PtRu/C-200 katalizörü için ANOVA tablosu*

Faktör	Delta Değeri	Etki Mertebesi	Etki Yüzdesi	SS	F	p
<i>Hücre Sıcaklığı</i>	0,34	2	29,0	0,187891	44,98	0,022
<i>H₂ Besleme Hızı</i>	0,03	3	0,3	0,001623	0,39	0,720
<i>Hava Besleme Hızı</i>	0,54	1	70,1	0,453572	108,57	0,009
<i>Artık</i>	-	-	0,6	0,004178	-	-

Yukarıdaki tabloda verilen analize göre, hava besleme hızı %70,1 etki yüzdesiyle hücre performansını en büyük oranda etkileyen faktör olarak öne çıkmaktadır. F değeri 108,57 ve p değeri 0,009 olarak bulunmuş olup, $p < 0,05$ olduğundan hava besleme hızının istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi vardır. Hücre sıcaklığı ise %29,0 etki yüzdesiyle ikinci sırada yer almakta olup, F değeri 44,98 ve p değeri 0,022 olarak hesaplanmıştır, bu da hücre sıcaklığının da performans üzerinde anlamlı bir etkisi olduğunu göstermektedir. Hidrojen besleme hızı %0,3 gibi çok düşük bir etki yüzdesine sahip olup, F değeri 0,39 ve p değeri 0,720 olduğundan istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip değildir. Aynı zamanda, PtRu/C-200 katalizörü için elde edilen hidrojen besleme hızı etki yüzdesi, bu tez kapsamında incelenen tüm katalizörler arasındaki en düşük değere sahiptir. Sonuç olarak, PtRu/C-200 katalizörünün hücre performansı üzerinde en etkili faktör hava besleme hızı iken, hücre sıcaklığı da önemli bir etkiye sahiptir. Anot performansı ise incelenen seviyelerde neredeyse tamamen reaksiyon kinetiği tarafından sınırlanmaktadır.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında, mikrodalga destekli poliol yöntemi ile yüksek basınçlarda Pt/C, Ru/C ve PtRu/C katalizörleri sentezlenmiştir. Literatürde bulunan ve poliol yöntemini kullanan çalışmalar incelendiğinde bu çalışmaların atmosferik basınç koşulu altında gerçekleştirildiği görülmüştür. Yüksek basınçta yapılan çalışmaların ise poliol yönteminin dışında olduğu ve süperkritik koşullarda gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu iki çalışma koşulu arasında bulunan yöntem ve bilgi eksikliğini doldurmak amacıyla poliol yöntemi için literatürde örneği bulunmayan bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Gerçekleştirilen parametrik çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı, pH ve basıncın sentezlenen katalizörlerin morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmaların temel hedefini ise karbon destek üzerinde bulunan metal nano parçacıklarının homojen dağılımını ve boyut kontrolünü optimize etmek oluşturmıştır. Pt/C katalizörleri farklı sıcaklıklarda (140, 160, 180, 200, 210, 220, 230 ve 240 °C) sentezlenmiş ve 200 °C’de poliol karışımının pH değerinin (12,0, 12,1, 12,2, 12,3, 12,4, 12,5 ve 13,0) sentezlenen katalizörlerin yapısal özelliklerine etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Çalışmalara referans oluşturmak amacıyla atmosferik basınçta konvansiyonel ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı poliol yöntemleri kullanılmıştır. 140 °C sıcaklıkta sentezlenen katalizörün (Konvansiyonel Pt/C) termogravimetrik analizinden elde edilen metal yüklemesi %10 iken, 1/20 sürede, benzer sistemde sadece ısıtma türü değiştirilerek mikrodalga ısıtma yapıldığında (18 dakikada sentezlenen Pt/C-18 katalizörü) bu oran %13’e yükselmiştir. Aktiviteyi etkileyen diğer bir önemli parametre olan kristal boyutu ise Konvansiyonel Pt/C katalizörü için yaklaşık 1,7 nm iken, Pt/C-18 katalizöründe 2,4 nm’dir. Metal parçacıklarının büyümesi reaksiyon süresi ile doğru orantılı olduğundan, Konvansiyonel yöntemle kıyasla çok daha kısa bir sürede mikrodalga ısıtma kullanarak PEM yakıt hücreleri için ideal boyut aralığı olan 2-5 nm’ye ulaşılmıştır. FTIR analizleri ile sentez yönteminin hem konvansiyonel hem mikrodalga yöntem için katalizörün yüzey kimyasında önemli bir değişiklik oluşturmadığı kanıtlanmıştır. SEM analizleri ise karbon desteğin yüzey morfolojisinde değişim olmadığını göstermektedir. Karbon desteğin yüzey yapısında belirgin bir kimyasal veya fiziksel değişim görülmemesi mikrodalga sentezi ünitesinin ilerleyen yöntem geliştirme çalışmaları için uygun olduğunu kanıtlamıştır. Karbon destek üzerinde bulunan platin parçacıklarının elektrokimyasal karakterizasyonu CV analizleriyle gerçekleştirilmiş, Konvansiyonel Pt/C katalizörünün

ECSA değeri 27,3 m²/g Pt iken, Pt/C-9(9 dakikada sentezlenen katalizör) ve Pt/C-18 katalizörleri için sırasıyla 31,6 ve 46,0 m²/g Pt değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum, mikrodalga ısıtmalı sentezin elektrokimyasal olarak daha aktif ve ticari Pt/C katalizörünün özelliklerine (67 m²/g Pt) daha yakın özelliklerde katalizör sentezlenmesine olanak sağladığını göstermektedir. Son olarak, Pt öncüsü olarak kullanılan H₂PtCl₆.6H₂O'nun Pt parçacıklarına indirgenmesi, UV-Vis analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar reaktördeki [PtCl₆]²⁻ içeriğindeki değişimin yaklaşık olarak 35 dakikada sabitlendiği göstermiş ve buna bağlı olarak ilerleyen çalışmalarda reaksiyon süresi olarak 35 dakika kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalar tez kapsamında geliştirilen yönteme referans noktası oluşturmuş ve bu çalışmalardan elde edilen bilgiler kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında Pt/C katalizörünün sentez çalışmaları yapılmıştır.

Yüksek sıcaklık ve basınçta sentezlenen Pt/C katalizörlerinde, En yüksek metal yükleme oranı Pt/C-160 katalizörü için %18,4 olarak bulunmuş ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen çalışmaya kıyasla büyük bir gelişme sağlanmıştır. FTIR analizleri ise kullanılan bu yeni yöntemin karbon destek materyalinin yüzey kimyasında kayda değer bir değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir. Katalizörlerin XRD analizlerinden elde edilen kristal boyutları Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörleri için sırasıyla <1,5, 2,0, 10,0 ve 11,8 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular reaksiyon sıcaklığının etkin olarak kontrolü ile Pt nanoparçacık boyutunun da kontrol edilebileceğini göstermiştir. Bu katalizörler arasında Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörleri, ticari Pt/C (2,3 nm) ile kıyaslanabilir kristal boyutlarına sahiptir. Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinin kristal boyutları ise ideal boyut aralığının dışında kalmaktadır. SEM-EDS analizleri Pt/C-140 ve Pt/C-160 katalizörlerinin en homojen Pt dağılımına sahip olduğunu Pt/C-180 ve Pt/C-200 katalizörlerinde ise reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kümelenmeler olduğunu göstermiştir. Yapılan TEM analizleri ile parçacık boyutu dağılımı daha detaylı bir şekilde incelenmiş ve katalizör yüzeyindeki Pt'nin, Pt/C-160 için 3,6 (± 0,7), Pt/C-180 için 3,9 (± 1,4), ve Pt/C-200 için 3,3 (± 1,0) nm boyut dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kümelenme mekanizması tanımlanmış ve 149 nm (± 44 nm) boyut dağılımındaki parçacıkların birbirine yapışarak üç boyutlu, dallanmış dendrit benzeri bir yapı oluşturduğu belirlenmiştir. Parçacık yapısındaki değişimlere bağlı olarak katalizörlerin ECSA

değerlerinin Pt/C-140, Pt/C-160, Pt/C-180 ve Pt/C-200 için sırasıyla 67,7, 69,2, 29,5 ve 13,6 m²/g Pt olduğu belirlenmiş ve ticari katalizör seviyesine ulaşılmıştır.

Daha yüksek sıcaklıklarda sentezlenen Pt/C-210, Pt/C-220, Pt/C-230 ve Pt/C-240 katalizörlerini sentezinin gerçekleştirildiği çalışmalarda sentez sürecinin tamamlanmasını engelleyen kümelenme sorunları görülmüştür. Yapılan detaylı çalışmalar ve literatür araştırması sonucunda bu durumun çözelti içerisindeki Pt/EG derişimi, EG:Su oranı ve pH kaynaklı olduğu belirlenmiştir. pH 12-13 aralığında yapılan çalışmalar sonrasında, yüksek sıcaklıklarda sentez için pH 12,0 değerinin uygun olduğu görülmüş, karşılaşılan olumsuz durumun temel sebebi kullanılan pH değeri ve buna bağlı olarak değişen EG:Su oranı olarak belirlenmiştir. Sentez yöntemi üzerinde yapılan bu iyileştirme sayesinde 200 °C üzeri sıcaklıklarda katalizör sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş ve 1,8 – 3,3 nm aralığındaki Pt nanoparçacıkları başarıyla sentezlenmiştir. Yapılan SEM-EDS analizleri ise yüksek sıcaklık ve basınçlarının sentezlenen platin metalinin yapısını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Düşük sıcaklıklarda sentezlenen katalizörlerde birbirine bağlanmış nano kürelerden oluşan bir yapı görülürken, bu sıcaklıklarda ise Pt filmlerine benzer yapıların oluştuğu görülmüştür. Literatürde bu değişimin kullanılan öncü kimyasal veya indirgeme kimyasalı ile mümkün olabileceği belirtilmesine rağmen [24], bu tez kapsamında geliştirilen yöntem ile sadece reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak farklı fiziksel yapılarda Pt sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan BET analizleri ise, Katalizör sentezi sırasında karbon desteğin yüzey alanının Pt nanoparçacıklarının gözenekleri tıkanmasına bağlı olarak düştüğünü göstermektedir. Bu çalışmalarda pH 12,0 değerinde katalizör sentezi başarı ile gerçekleştirilmiş olsa da, elde edilen sonuçlar pH değeri üzerinde daha detaylı çalışma yapılması gerektiğini göstermiştir.

Katalizör sentez sürecinin optimize edilebilmesi için pH etkisi 12,0 – 12,5 aralığında incelenmiş, artan pH değeri ile Pt yükleme oranı Pt/C-12,1 için kütlece %11,0 ‘den Pt/C-12,3 için %15,4’e yükselmiştir. XRD analizleri ile Pt kristal boyutlarının <1,5 nm’den 8,2 nm’ye yükseldiği görülmüştür. pH değerindeki 0,2’lik değişimin bu kadar büyük bir etki göstermesi, bu yöntemde pH’ın literatürde belirtilenden çok daha kritik bir öneme sahip olduğunu kanıtlamıştır. pH’ın Pt nanoparçacıklarının karbon yüzeyine homojen dağılımı ve boyutu üzerinde de etkiler oluşturduğu gözlenmiştir.

Literatürde, çok farklı pH değerleri ve aralıklarında çalışmalar bulunsa da bu tez kapsamında geliştirilen yöntemde kullanılan pH’ın yüksek hassasiyetle kontrol

edilmesinin büyük avantajlara sahip olduğu görülmüştür. pH ve sürenin kontrolü sayesinde Pt nanoparçacık sentezinin de etkin olarak kontrol edilebileceği belirlenmiştir.

Pt/C katalizörlerinin sentezine etki edebilecek olası parametreler incelendikten ve iyileştirildikten sonra elde edilen bilgiler yardımı ile karbon destekli Ru katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin sentezinde, önceki çalışmalarda kullanılan iki adımlı yöntem iyileştirilerek tek adımlı bir yönteme dönüştürülmüştür. Bu sayede, sentezlenen metal parçacıkları doğrudan karbon destek üzerine yüklenebilmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığı ile katalizördeki Ru oranı kayda değer şekilde artmış ve %20 yükleme hedeflenen çalışmalarda Ru/C-160 katalizörü için %4,3 olan bu değer, Ru/C-240 katalizöründe %9,2'ye yükselmiştir. FTIR analizleri, Ru/C katalizörlerinde de yüzey kimyasında değişiklik olmadığını göstermiş, SEM analizlerinde ise hiçbir metal kümelenmesine rastlanmamıştır. BET analizleri ise daha yüksek sıcaklıkta sentezlenen katalizörlerin, daha düşük yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum tüm katalizörlerin benzer Ru parçacık boyutlarına sahip olduğu göz önüne alınarak yorumlandığında, yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle Ru metalinin karbon desteğin gözenekleri içerisine daha iyi nüfuz ederek bu gözenekler içerisine yüklendiğini göstermektedir.

Pt/C ve Ru/C katalizörleri geliştirilen yöntem ile başarıyla sentezlendikten sonra bu çalışmalardan elde edilen bilgiler kullanılarak bimetalik PtRu/C katalizörleri sentezlenmiştir. 200 °C – 13,0 bar ve 240 °C – 26,8 bar koşullarında sentezlenen PtRu/C-200 ve PtRu/C-240 katalizörlerinde, kristal boyutlarının ultra küçük boyutta (<1,5 nm) olduğu XRD analizleri ile belirlenmiştir. Detaylı SEM-EDS analizlerinde ise herhangi bir kümelenmeye rastlanmamıştır. Ru metalinin eklenmesi sayesinde Pt/C-200 – Pt/C-240 katalizör grubunda görülen kümelenme ve homojen olmayan metal yüklemesinin önüne geçilmiştir. EDS haritalaması, Pt ve Ru metalinin tüm karbon destek üzerinde oldukça homojen olarak dağıldığını kanıtlamaktadır. Bu kapsamda, literatürde poliol yöntemi ile yapılmış örneği bulunmayan sıcaklık ve basınçlarda PtRu katalizörleri yüksek homojenlikte sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin PEM yakıt hücresinde anot katalizörü olarak aktiviteleri ise 5 cm² aktif yüzey alanına sahip tek hücreli bir test sisteminde incelenmiştir. Hücre performansını etki eden üç temel parametre olan hücre sıcaklığı (60, 70 ve 80 °C), hidrojen besleme hızı (0,4, 0,6 ve 0,8 L/dk) ve hava besleme hızının (1,6, 2,4 ve 3,2 L/dk)

etkisi ise deney tasarımı kullanılarak Taguchi yöntemi ile detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, katalizörler için varyans analizi gerçekleştirilmiş ve incelenen bu parametrelerin her birinin hücre performansı üzerindeki etkisi nicel olarak belirlenmiştir. Optimum hücre performansının elde edildiği değer, beklendiği gibi en yüksek seviyelerdeki hidrojen ve hava besleme hızlarında elde edilmiş olsa da, optimum sıcaklık 70 °C olarak belirlenmiştir. 80 °C sıcaklığında gerçekleşen performans kaybı ise Nafion membranının yapısının bu sıcaklıklarda bozulmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. 0,6 V değerinde her bir katalizör için elde edilen güç yoğunluğu değerleri incelendiğinde, ticari katalizörün güç yoğunluğu 223 mW/cm² @ 70 °C'dir. Pt/C-160 katalizörü ise hem ticari katalizörden, hem de sentezlenen diğer tüm katalizörlerden daha yüksek bir güç yoğunluğu olan 266 mW/cm² @ 70 °C performansına sahiptir. Diğer katalizörler ise ticari katalizörden daha düşük performansa sahip olmalarına rağmen, PEM yakıt hücresi anot reaksiyonu olan HOR'da aktivite gösterecek performansa sahiptir. Sentezlenen katalizörler arasında en yüksek ikinci aktivite PtRu/C (171,2 mW/cm² @ 70 °C) katalizörüne, üçüncü aktivite Pt/C-12,3'e (169,3 mW/cm² @ 70 °C) aittir. Bu katalizörleri 167,4 mW/cm² @ 70 °C değeriyle Pt/C-210 ve 163,1 mW/cm² @ 70 °C değeriyle Pt/C-240 katalizörü izlemektedir. Yöntem geliştirme aşamasında yapılan iyileştirmeler, tüm katalizörler için MEA'de toplam metal yükleme oranı 0,4 mg Pt/cm² olmasına rağmen, Ru eklenmiş PtRu bimetallik katalizörlerin saf Pt içeren katalizörlerden daha yüksek bir aktivite gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, Pt içeriğinin azaltılarak Ru eklenmesinin katalitik performansı artırdığını göstermektedir. Katalizörün maliyeti de bu durumdan olumlu yönde etkilenmektedir. Hücre aktivitesinde yaşanan performans kayıpları, literatürde de belirtildiği gibi, karbon destek - ultra küçük boyuttaki platin parçacıkları - Nafion etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Çok küçük boyutlu Pt parçacıkları, bu tez kapsamında geliştirilen sentez yönteminde kullanılan yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle Vulcan karbonun yüzeyinde depolanmakta sınırlı kalmayıp aynı zamanda yığın içerisine de nüfuz edebilmiştir. Bu etki 20 nm'den küçük gözeneklerde Pt-Nafion temasını olumsuz yönde etkilemiş, buna bağlı olarak da Pt-Nafion-Karbon arasındaki üç fazlı sınır etkin olarak oluşmamıştır [125]. Bu durum da katalizörün hücre testlerindeki performansını olumsuz olarak etkilemiştir. Bahsedilen bu durumun yanında, hücre performansını olumsuz olarak etkileyen diğer bir durum ise Vulcan karbonun içerdiği mikro gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Bu mikro gözenekler Vulcan karbonunu yüzey alanının %17,14'ünü oluşturmaktadır. Geliştirilen yöntemde kullanılan

yüksek sıcaklık ve basınç, 2 nm'den küçük kristal boyutuna sahip katalizör parçacıklarının önemli bir kısmının mikro gözeneklere gömülmesi ve kullanılmadan kalmasına sebep olmuştur [75, 126]. Pt/C-210 ve Pt/C-240 katalizörlerinin aktivite testleri, XRD sonuçları ve BET sonuçları birlikte incelendiğinde bu durum kanıtlanabilmektedir. Pt/C-210 katalizörünün 210 °C, 2,4 bar, Pt/C-240 katalizörünün ise 240 °C, 9,1 bar sıcaklık ve basınç koşullarında sentezlendiği, ve kristal boyutlarının sırasıyla 2,2 ve 2,1 nm, mikro gözenek alanlarının ise 87,7 m²/g ve 53,2 m²/g olduğu bilgisine dayanarak, sıcaklık ve basınç etkisiyle mikro gözeneklerin Pt nanoparçacıkları ile dolması ve bu parçacıkların reaktantlar tarafından erişilemez duruma gelmesi olgusu açıkça görülmektedir.

Yapılan çalışmaların kapsamının genişletilmesi için; ömrünü tamamlayan MEA'den veya katalizörden Pt ve Ru geri kazanımı, MEA'lerin CO dayanıklılığının incelenmesi, hızlandırılmış stres ve stabilite testleri, yapılabilecek çalışmalar arasında bulunmaktadır. Ayrıca bu yöntem kullanılarak farklı metal oranlarında sentezlenebilecek bimetalik ve trimetalik katalizörlerin de aktivitelerinin bu kapsamda incelenmesi mümkündür. Aktivite testlerinden elde edilen veriler, yakıt hücresinin bir bütün olarak ya da bileşenlerinin ayrı ayrı empirik eşitlikler yardımıyla modellenmesinde kullanılabilir.

Aktivite testlerindeki performans düşüşü tek başına değerlendirildiğinde olumsuz bir durum gibi görünse de, bu tez kapsamında yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları ile birlikte ele alındığında, geliştirilen yöntemin sentezlenen metal nanoparçacıklarının karbon destek üzerine yüklenmesi ve dağılması konusunda olan etkinliğini kanıtlamaktadır. Literatürde örneği bulunan çalışmalardan daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda çalışılmasının kullanılan yöntemin maliyeti üzerinden değerlendirildiği durumda ise, bu yöntem ile sentezlenmesi hedeflenen katalizörlerin Pt ve Ru gibi çok yüksek maliyete sahip olan metaller olduğu dikkate alınmalıdır. Bu durumda da, kullanılan malzemelerin maliyeti, mikrodalga ısıtma sisteminin yüksek verimliliği de göz önüne alındığında, olası enerji harcamaları yanında çok daha baskın kalmaktadır.

Literatürde belirtildiği gibi ultra küçük boyuta sahip metal parçacıklarının sentezi süregelen bir araştırma konusu olduğu için geliştirilen yöntemin bu konudaki etkinliği büyük öneme sahiptir [147, 175]. Burada, yöntemin iki adımlı veya tek adımlı olarak kullanılabilmesi sayesinde nano parçacıkların ayrı olarak sentezlenip sonradan destek materyali üzerine yüklenmesi veya sentez sırasında doğrudan destek üzerine yüklenmesi

mümkün olacaktır. Sentezlenen metal nano parçacıkları bir destek üzerine yüklenmeden çok farklı alanlarda kullanım imkânı bulma potansiyeline sahiptir [176, 177].

Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen yöntem, Pt, Ru metalleri ve Vulcan karbon üzerine yoğunlaşmış olsa da, poliol yönteminin kullanıldığı Pd, Au, Ag, Ni, Co, Cu, Fe gibi farklı metaller veya PtPd, PtRuPd gibi alaşımlar içeren katalizörlerin sentezlenmesinde de kullanılma potansiyeline sahiptir. Ayrıca, sıcaklık ve basınç, destek materyali olarak karbon malzemeler (aktif karbon, nanotüp, grafen, nanofiber biyoçar vb.), metal oksitler, zeolitler, metal organik çerçeve'ler (MOF) gibi gözenekli malzemelerin kullanıldığı sentez yöntemlerinde büyük etkiye sahiptir. Bu durum geliştirilen yöntemin olası uygulama alanlarının çok daha geniş bir çerçevede olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca kullanılan reaktör sisteminin modifikasyonu ve sentezlenen katalizörlerin özelliklerini iyileştirmek için stabilizör gibi destek kimyasallarının kullanılması gibi değişikliklerle bu tez kapsamında sunulan yöntemin daha da iyileştirilmesi mümkün olacaktır.

KAYNAKÇA

- [1] E. Lebègue, S. Baranton, ve C. Coutanceau, “Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwave activation”, *J. Power Sources*, c. 196, sy 3, ss. 920-927, Şub. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.107.
- [2] W.-D. Lee, D.-H. Lim, H.-J. Chun, ve H.-I. Lee, “Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 37, sy 17, ss. 12629-12638, Eyl. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.122.
- [3] Y. Devrim ve E. D. Arica, “Investigation of the effect of graphitized carbon nanotube catalyst support for high temperature PEM fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 45, sy 5, ss. 3609-3617, Oca. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.111.
- [4] A. Schenk vd., “Platinum–cobalt catalysts for the oxygen reduction reaction in high temperature proton exchange membrane fuel cells – Long term behavior under ex-situ and in-situ conditions”, *J. Power Sources*, c. 266, ss. 313-322, Kas. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.023.
- [5] J. F. Lin, V. Kamavaram, ve A. M. Kannan, “Synthesis and characterization of carbon nanotubes supported platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, c. 195, sy 2, ss. 466-470, Oca. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.07.055.
- [6] S. Lim vd., “Effect of uniformity and surface morphology of Pt nanoparticles to enhance oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 47, sy 68, ss. 29456-29466, Ağu. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.264.
- [7] R. Singh vd., “Facile synthesis of highly conducting and mesoporous carbon aerogel as platinum support for PEM fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 42, sy 16, ss. 11110-11117, Nis. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.207.
- [8] A. A. Fedotov, S. A. Grigoriev, P. Millet, ve V. N. Fateev, “Plasma-assisted Pt and Pt–Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 38, sy 20, ss. 8568-8574, Tem. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.042.
- [9] S. Shrestha, S. Asheghi, J. Timbro, ve W. E. Mustain, “Effects of pore structure in nitrogen functionalized mesoporous carbon on oxygen reduction reaction activity of platinum nanoparticles”, *Carbon*, c. 60, ss. 28-40, Ağu. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.03.053.
- [10] V. Celorrio, J. Flórez-Montaño, R. Moliner, E. Pastor, ve M. J. Lázaro, “Fuel cell performance of Pt electrocatalysts supported on carbon nanocoils”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 39, sy 10, ss. 5371-5377, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.198.
- [11] Y. Luo, J. Feng, L. Wang, Y. Jiang, L. Li, ve J. Feng, “Highly stable nanocarbon supported Pt catalyst for fuel cell via a molten salt graphitization strategy”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 47, sy 47, ss. 20494-20506, Haz. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.162.

- [12] H.-S. Oh, J.-G. Oh, Y.-G. Hong, ve H. Kim, “Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications”, *Electrochimica Acta*, c. 52, sy 25, ss. 7278-7285, Eyl. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.080.
- [13] J. Qi, L. Jiang, M. Jing, Q. Tang, ve G. Sun, “Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 36, sy 17, ss. 10490-10501, Ağu. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.022.
- [14] M. Sakthivel, A. Schlange, U. Kunz, ve T. Turek, “Microwave assisted synthesis of surfactant stabilized platinum/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cell applications”, *J. Power Sources*, c. 195, sy 20, ss. 7083-7089, Eki. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.002.
- [15] S. H. Hsieh, M. C. Hsu, W. L. Liu, ve W. J. Chen, “Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell”, *Appl. Surf. Sci.*, c. 277, ss. 223-230, Tem. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.029.
- [16] L. Pak Hoe, M. Boaventura, T. Lagarteira, L. Kee Shyuan, ve A. Mendes, “Polyol synthesis of reduced graphene oxide supported platinum electrocatalysts for fuel cells: Effect of Pt precursor, support oxidation level and pH”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 43, sy 35, ss. 16998-17011, Ağu. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.147.
- [17] Y.-Y. Chu, Z.-B. Wang, D.-M. Gu, ve G.-P. Yin, “Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation”, *J. Power Sources*, c. 195, sy 7, ss. 1799-1804, Nis. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.039.
- [18] Y. Devrim, E. D. Arıca, ve A. Albostan, “Graphene based catalyst supports for high temperature PEM fuel cell application”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 43, sy 26, ss. 11820-11829, Haz. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.047.
- [19] L. Yang, Z. Ma, Q. Gan, Q. Zhang, P. Li, ve C. Cao, “Enhanced operational performance of PEM fuel cells with Porous-Carbon catalyst support: A multiscale modeling approach”, *Energy Convers. Manag.*, c. 281, s. 116858, Nis. 2023, doi: 10.1016/j.enconman.2023.116858.
- [20] K. Saminathan, V. Kamavaram, V. Veedu, ve A. M. Kannan, “Preparation and evaluation of electrodeposited platinum nanoparticles on in situ carbon nanotubes grown carbon paper for proton exchange membrane fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 34, sy 9, ss. 3838-3844, May. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.009.
- [21] B. Liu, Z.-W. Chia, Z.-Y. Lee, C.-H. Cheng, J.-Y. Lee, ve Z.-L. Liu, “The importance of water in the polyol synthesis of carbon supported platinum–tin oxide catalysts for ethanol electrooxidation”, *J. Power Sources*, c. 206, ss. 97-102, May. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.065.
- [22] W. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee, ve Z. Liu, “Microwave heated polyol synthesis of carbon nanotubes supported Pt nanoparticles for methanol electrooxidation”, *Mater. Chem. Phys.*, c. 91, sy 1, ss. 124-129, May. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.11.003.

- [23] H. El-Deeb ve M. Bron, “Microwave-assisted polyol synthesis of PtCu/carbon nanotube catalysts for electrocatalytic oxygen reduction”, *J. Power Sources*, c. 275, ss. 893-900, Şub. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.060.
- [24] J. Quinson ve K. M. Ø. Jensen, “From platinum atoms in molecules to colloidal nanoparticles: A review on reduction, nucleation and growth mechanisms”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, c. 286, s. 102300, Ara. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102300.
- [25] R. Neugebauer, Ed., *Hydrogen Technologies*. Springer International Publishing, 2023. doi: 10.1007/978-3-031-22100-2.
- [26] B. Abderezzak, *Introduction to Transfer Phenomena in PEM Fuel Cell*. Elsevier, 2018. doi: 10.1016/C2017-0-01431-3.
- [27] H. Arat ve M. Sürer, “State of art of hydrogen usage as a fuel on aviation”, *Eur. Mech. Sci.*, c. 2, ss. 20-30, Oca. 2018, doi: 10.26701/ems.364286.
- [28] Dincer, Ibrahim ve Ishaq, Haris, *Renewable Hydrogen Production*. Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2020-0-02435-7.
- [29] International Energy Agency, *Prospects for Hydrogen and Fuel Cells*. Energy Technology Analysis. OECD, 2005. doi: 10.1787/9789264109582-en.
- [30] S. Liu, J. Liu, X. Liu, J.-X. Shang, R. Yu, ve J. Shui, “Non-classical hydrogen storage mechanisms other than chemisorption and physisorption”, *Appl. Phys. Rev.*, c. 9, sy 2, s. 021315, Haz. 2022, doi: 10.1063/5.0088529.
- [31] M. M. Mohideen, S. Ramakrishna, S. Prabu, ve Y. Liu, “Advancing green energy solution with the impetus of COVID-19 pandemic”, *J. Energy Chem.*, c. 59, ss. 688-705, Ağu. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.12.005.
- [32] V. Beschkov ve E. Ganev, “Perspectives on the Development of Technologies for Hydrogen as a Carrier of Sustainable Energy”, *Energies*, c. 16, sy 17, s. 6108, Ağu. 2023, doi: 10.3390/en16176108.
- [33] S. Dutta, “A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource”, *J. Ind. Eng. Chem.*, c. 20, sy 4, ss. 1148-1156, Tem. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.037.
- [34] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, ve K. R. Khalilpour, “Hydrogen as an energy vector”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 120, s. 109620, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- [35] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, ve O. M. Popoola, “Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 44, sy 29, ss. 15072-15086, Haz. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [36] G. R. Molaeimanesh ve F. Torabi, *Fuel Cell Modeling and Simulation*. Elsevier, 2023. doi: 10.1016/C2020-0-02573-9.
- [37] R. O’Hayre, S. Cha, W. Colella, ve F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 1. bs. Wiley, 2016. doi: 10.1002/9781119191766.
- [38] A. L. Dicks ve D. A. J. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*, 1. bs. Wiley, 2018. doi: 10.1002/9781118706992.

- [39] K. V. Kordesch ve G. R. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, 1. bs. Wiley, 1996. doi: 10.1002/352760653X.
- [40] S. Supramaniam, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Boston, MA: Springer US, 2006. doi: 10.1007/0-387-35402-6.
- [41] B. Sørensen ve G. Spazzafumo, *Hydrogen and Fuel Cells*. Elsevier, 2018. doi: 10.1016/C2015-0-01635-5.
- [42] S. T. Revankar ve P. Majumdar, *Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis*, 0 bs. CRC Press, 2016. doi: 10.1201/b15965.
- [43] G. G. Scherer, “Fuel Cell Types and Their Electrochemistry”, *Fuel Cells and Hydrogen Production: A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition*, T. E. Lipman ve A. Z. Weber, Ed., New York, NY: Springer New York, 2019, ss. 83-98. doi: 10.1007/978-1-4939-7789-5_132.
- [44] E. Antolini, “The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements”, *Appl. Energy*, c. 88, sy 12, ss. 4274-4293, Ara. 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.07.009.
- [45] A. Atkinson, S. J. Skinner, ve J. A. Kilner, “Solid Oxide Fuel Cells”, *Fuel Cells and Hydrogen Production: A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition*, T. E. Lipman ve A. Z. Weber, Ed., New York, NY: Springer New York, 2019, ss. 569-589. doi: 10.1007/978-1-4939-7789-5_139.
- [46] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier, 2005. doi: 10.1016/B978-0-12-078142-3.X5000-9.
- [47] P. Sharma ve O. P. Pandey, “Proton exchange membrane fuel cells: fundamentals, advanced technologies, and practical applications”, *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2020-0-00143-X.
- [48] X.-Z. Yuan ve H. Wang, “PEM Fuel Cell Fundamentals”, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang, Ed., London: Springer London, 2008, ss. 1-87. doi: 10.1007/978-1-84800-936-3_1.
- [49] J. Zhang ve S. Shen, *Low Platinum Fuel Cell Technologies*. Energy and Environment Research in China. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021. doi: 10.1007/978-3-662-56070-9.
- [50] J. Hirchenhofer, D. Stauffer, R. Englman, ve M. Klett, *Fuel Cell Handbook*. 1998.
- [51] X. Li, *Principles of Fuel Cells*, 1. bs. CRC Press, 2005. doi: 10.1201/9780203942338.
- [52] E. Afshari, J. Nabi, ve S. A. Atyabi, “Configuration of proton exchange membrane fuel cell gas and cooling flow fields”, *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2020-0-00143-X.
- [53] V. Liso ve S. S. Araya, “Thermodynamics and operating conditions for proton exchange membrane fuel cells”, *PEM Fuel Cells*, G. Kaur, Ed., Elsevier, 2022, ss. 123-136. doi: 10.1016/B978-0-12-823708-3.00014-6.
- [54] H. Li, K. Lee, ve J. Zhang, “Electrocatalytic H₂ Oxidation Reaction”, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J.

- Zhang, Ed., London: Springer London, 2008, ss. 135-164. doi: 10.1007/978-1-84800-936-3_3.
- [55] Z. Li, Z. Zheng, L. Xu, ve X. Lu, “A review of the applications of fuel cells in microgrids: opportunities and challenges”, *BMC Energy*, c. 1, sy 1, s. 8, Ara. 2019, doi: 10.1186/s42500-019-0008-3.
- [56] A. Bharti ve R. Natarajan, “Chapter 7 - Proton exchange membrane testing and diagnostics”, *PEM Fuel Cells*, G. Kaur, Ed., Elsevier, 2022, ss. 137-171. doi: 10.1016/B978-0-12-823708-3.00007-9.
- [57] N. Dyantyi, J. C. Calderón Gómez, L. Mekuto, P. Bujlo, ve G. Patrick, “Electrocatalysts: selectivity and utilization”, *PEM Fuel Cells*, G. Kaur, Ed., Elsevier, 2022, ss. 55-70. doi: 10.1016/B978-0-12-823708-3.00012-2.
- [58] J. Hou vd., “Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization”, *EnergyChem*, c. 2, sy 1, s. 100023, Oca. 2020, doi: 10.1016/j.enchem.2019.100023.
- [59] S. M. M. Ehteshami ve S. H. Chan, “A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Electrochimica Acta*, c. 93, ss. 334-345, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.086.
- [60] C. Bock, H. Halvorsen, ve B. MacDougall, “Catalyst Synthesis Techniques”, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang, Ed., London: Springer London, 2008, ss. 447-485. doi: 10.1007/978-1-84800-936-3_9.
- [61] H. Bönemann vd., “Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalyst”, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, c. 3, Tem. 2000.
- [62] E. Franco vd., “Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts obtained by colloidal and deposition methods for fuel cell applications”, *Mater. Res.-Ibero-Am. J. Mater. - MATER RES-IBERO-AM J MATER*, c. 8, Nis. 2005, doi: 10.1590/S1516-14392005000200003.
- [63] E. Franco ve M. Linardi, “Catalysts for fuel cell: Production and characterization”, c. 11, Ara. 2008.
- [64] H. Xu ve X. Hou, “Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C electrocatalysts on the performance of PEM fuel cells”, *Fuel Cells*, c. 32, sy 17, ss. 4397-4401, Ara. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.041.
- [65] L. I. Şanlı, V. Bayram, B. Yazar, S. Ghobadi, ve S. A. Gürsel, “Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation–reduction methods”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 41, sy 5, ss. 3414-3427, Şub. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.166.
- [66] S. Thanasilp ve M. Hunsom, “Preparation of a high-performance Pt–Pd/C-electrocatalyst-coated membrane for ORR in PEM fuel cells via a combined process of impregnation and seeding: Effect of electrocatalyst loading on carbon support”, *Electrochimica Acta*, c. 56, sy 3, ss. 1164-1171, Oca. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.10.026.
- [67] W. Trongchankij, K. Pruksathorn, ve M. Hunsom, “Preparation of a high performance Pt–Co/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell via a

- combined process of impregnation and seeding”, *Appl. Energy*, c. 88, sy 3, ss. 974-980, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.08.033.
- [68] K. Senevirathne *vd.*, “Nb-doped TiO₂/carbon composite supports synthesized by ultrasonic spray pyrolysis for proton exchange membrane (PEM) fuel cell catalysts”, *J. Power Sources*, c. 220, ss. 1-9, Ara. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.080.
- [69] C. D. Cooper, J. J. Burk, C. P. Taylor, ve S. K. Buratto, “Ultra-low Pt loading catalyst layers prepared by pulse electrochemical deposition for PEM fuel cells”, *J. Appl. Electrochem.*, c. 47, sy 6, ss. 699-709, Haz. 2017, doi: 10.1007/s10800-017-1071-4.
- [70] S. Karimi ve F. R. Foulkes, “Pulse electrodeposition of platinum catalyst using different pulse current waveforms”, *Electrochem. Commun.*, c. 19, ss. 17-20, Haz. 2012, doi: 10.1016/j.elecom.2012.02.043.
- [71] D.-K. Kim *vd.*, “Performance enhancement of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells using Pt pulse electrodeposition”, *J. Power Sources*, c. 438, s. 227022, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227022.
- [72] J. Mitzel *vd.*, “Electrodeposition of PEM fuel cell catalysts by the use of a hydrogen depolarized anode”, *XII Int. Symp. Polym. Electrolytes New Mater. Appl. Proton Exch. Membr. Fuel Cells*, c. 37, sy 7, ss. 6261-6267, Nis. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.063.
- [73] M. C. Denis, M. Lefèvre, D. Guay, ve J. P. Dodelet, “Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: Influence of the synthesis conditions”, *Electrochimica Acta*, c. 53, sy 16, ss. 5142-5154, Haz. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.045.
- [74] J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, ve A. Aldaz, “Electrocatalysis on Shape-Controlled Pt Nanoparticles”, 2013, ss. 93-151. doi: 10.1201/b15259-4.
- [75] A. K. Choudhary ve H. Pramanik, “Enhancement of ethanol electrooxidation in half cell and single direct ethanol fuel cell (DEFC) using post-treated polyol synthesized Pt-Ru nano electrocatalysts supported on HNO₃-functionalized acetylene black carbon”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 45, sy 1, ss. 574-594, Oca. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.243.
- [76] K.-T. Jeng *vd.*, “Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt–Ru anode catalyst with controlled composition”, *J. Power Sources*, c. 160, sy 1, ss. 97-104, Eyl. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.057.
- [77] L. Gan, H. Du, B. Li, ve F. Kang, “Influence of reaction temperature on the particle-composition distributions and activities of polyol-synthesized Pt-Ru/C catalysts for methanol oxidation”, *J. Power Sources*, c. 191, sy 2, ss. 233-239, Haz. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.042.
- [78] S. Harish, S. Baranton, C. Coutanceau, ve J. Joseph, “Microwave assisted polyol method for the preparation of Pt/C, Ru/C and PtRu/C nanoparticles and its application in electrooxidation of methanol”, *J. Power Sources*, c. 214, ss. 33-39, Eyl. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.045.

- [79] A. K. Roy ve C.-T. Hsieh, "Pulse microwave-assisted synthesis of Pt nanoparticles onto carbon nanotubes as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, c. 87, ss. 63-72, Oca. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.09.009.
- [80] S. Liao, B. Li, ve Y. Li, "Physical Characterization of Electrocatalysts", *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, J. Zhang, Ed., London: Springer London, 2008, ss. 487-546. doi: 10.1007/978-1-84800-936-3_10.
- [81] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. [Çevrimiçi]. Erişim adresi:
<https://books.google.com.tr/books?id=WpxpAAAAMAAJ>
- [82] P. K. Gallagher, "Thermogravimetry and Thermomagnetometry", *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, c. 1, M. E. Brown, Ed., Elsevier Science B.V., 1998, ss. 225-278. doi: 10.1016/S1573-4374(98)80007-1.
- [83] M. Huang, G. Dong, C. Wu, ve L. Guan, "Preparation of highly dispersed Pt nanoparticles supported on single-walled carbon nanotubes by a microwave-assisted polyol method and their remarkably catalytic activity", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 39, sy 9, ss. 4266-4273, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.140.
- [84] Y. Li, X. Zhu, Y. Chen, S. Zhang, J. Li, ve J. Liu, "Rapid synthesis of highly active Pt/C catalysts with various metal loadings from single batch platinum colloid", *J. Energy Chem.*, c. 47, ss. 138-145, Ağu. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.12.004.
- [85] H.-S. Oh, J.-G. Oh, ve H. Kim, "Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells", *J. Power Sources*, c. 183, sy 2, ss. 600-603, Eyl. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.070.
- [86] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1. bs. Analytical Techniques in the Sciences. Wiley, 2004. doi: 10.1002/0470011149.
- [87] C. V. S. Almeida vd., "Highly active Pt₃Rh/C nanoparticles towards ethanol electrooxidation. Influence of the catalyst structure", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 254, ss. 113-127, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.078.
- [88] S.-D. Oh vd., "Dispersion of Pt-Ru alloys onto various carbons using γ -irradiation", *J. Non-Cryst. Solids*, c. 352, sy 4, ss. 355-360, Nis. 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.12.006.
- [89] J. R. C. Salgado, R. G. Duarte, L. M. Ilharco, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria, ve M. G. S. Ferreira, "Effect of functionalized carbon as Pt electrocatalyst support on the methanol oxidation reaction", *Appl. Catal. B Environ.*, c. 102, sy 3-4, ss. 496-504, Şub. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.12.031.
- [90] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, ve K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Elsevier Science, 2013. [Çevrimiçi]. Erişim adresi:
<https://books.google.com.tr/books?id=UOE-ZscCYnC>

- [91] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, ve D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [92] A. C. Bhosale, P. C. Ghosh, ve L. Assaud, "Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized regenerative fuel cells: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 133, s. 110286, Kas. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110286.
- [93] F. J. Luczak ve S. Sarangapani, "Experimental Methods in Low Temperature Fuel Cells", *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, S. Srinivasan, Ed., Boston, MA: Springer US, 2006, ss. 267-308. doi: 10.1007/0-387-35402-6_6.
- [94] N. Zamel, "The catalyst layer and its dimensionality – A look into its ingredients and how to characterize their effects", *J. Power Sources*, c. 309, ss. 141-159, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.091.
- [95] L. Fan, J. Zhao, X. Luo, ve Z. Tu, "Comparison of the performance and degradation mechanism of PEMFC with Pt/C and Pt black catalyst", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 47, sy 8, ss. 5418-5428, Oca. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.135.
- [96] H. Lv, N. Cheng, S. Mu, ve M. Pan, "Heat-treated multi-walled carbon nanotubes as durable supports for PEM fuel cell catalysts", *Electrochimica Acta*, c. 58, ss. 736-742, Ara. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.10.031.
- [97] R. Zeng, K. Wang, W. Shao, J. Lai, S. Song, ve Y. Wang, "Investigation on the coordination mechanism of Pt-containing species and qualification of the alkaline content during Pt/C preparation via a solvothermal polyol method", *Chin. J. Catal.*, c. 41, sy 5, ss. 820-829, May. 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63456-X.
- [98] R. Sharma ve S. M. Andersen, "Circular use of Pt/C through Pt dissolution from spent PEMFC cathode and direct reproduction of new catalyst with microwave synthesis", *Mater. Chem. Phys.*, c. 265, s. 124472, Haz. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124472.
- [99] Y.-C. Chiang ve T.-L. Tseng, "Characterization and electrochemical properties of Pt nanoparticles deposited on titanium oxide nanofibers", *Mater. Chem. Phys.*, c. 267, s. 124700, Tem. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124700.
- [100] Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, ve J. Y. Lee, "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, c. 139, sy 1-2, ss. 73-78, Oca. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.012.
- [101] E. Zagoraïou, N. Shroti, ve M. K. Daletou, "Development of Pt-Co catalysts supported on carbon nanotubes using the polyol method—tuning the conditions for optimum properties", *Mater. Today Chem.*, c. 16, s. 100263, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100263.
- [102] M. Chourashiya, R. Sharma, S. Gyergyek, ve S. M. Andersen, "Gram-size Pt/C catalyst synthesized using Pt compound directly recovered from an end-of-life PEM fuel cell stack", *Mater. Chem. Phys.*, c. 276, s. 125439, Oca. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125439.
- [103] M. Samancı ve A. Bayrakçeken Yurtcan, "Chemically and thermally reduced graphene oxide supported Pt catalysts prepared by supercritical deposition", *Int. J.*

- Hydrog. Energy*, c. 47, sy 45, ss. 19669-19689, May. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.124.
- [104] N. Erini, P. Krause, M. Gliech, R. Yang, Y. Huang, ve P. Strasser, “Comparative assessment of synthetic strategies toward active platinum–rhodium–tin electrocatalysts for efficient ethanol electro-oxidation”, *J. Power Sources*, c. 294, ss. 299-304, Eki. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.042.
- [105] Z.-B. Wang, C.-Z. Li, D.-M. Gu, ve G.-P. Yin, “Carbon riveted PtRu/C catalyst from glucose in-situ carbonization through hydrothermal method for direct methanol fuel cell”, *J. Power Sources*, c. 238, ss. 283-289, Eyl. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.082.
- [106] D. González-Quijano *vd.*, “Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part II: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of Pt–Ru/C anodes”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 40, sy 48, ss. 17291-17299, Ara. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.154.
- [107] D. Lee, S. Hwang, ve I. Lee, “One-step preparation and characterization of PtRu (1:1)/C electrocatalysts by polyol method for polymer electrolyte fuel cells”, *J. Power Sources*, c. 160, sy 1, ss. 155-160, Eyl. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.069.
- [108] J. Guo *vd.*, “Polyol-synthesized PtRu/C and PtRu black for direct methanol fuel cells”, *J. Power Sources*, c. 168, sy 2, ss. 299-306, Haz. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.085.
- [109] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, ve L. M. Gan, “Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells”, *J. Power Sources*, c. 149, ss. 1-7, Eyl. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.009.
- [110] J. Thepkaew, A. Therdtthianwong, ve S. Therdtthianwong, “Key parameters of active layers affecting proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance”, *Energy*, c. 33, sy 12, ss. 1794-1800, Ara. 2008, doi: 10.1016/j.energy.2008.08.008.
- [111] P. R. Chowdhury ve A. C. Gladen, “Comparative and sensitivity analysis of operating conditions on the performance of a high temperature PEM fuel cell”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 50, ss. 1239-1256, Oca. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.257.
- [112] H. Askaripour, “Effect of operating conditions on the performance of a PEM fuel cell”, *Int. J. Heat Mass Transf.*, c. 144, s. 118705, Ara. 2019, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118705.
- [113] A. Gomez, A. Raj, A. P. Sasmito, ve T. Shamim, “Effect of operating parameters on the transient performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with a dead-end anode”, *Appl. Energy*, c. 130, ss. 692-701, Eki. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.12.030.
- [114] S. Endoo, K. Pruksathorn, ve P. Piumsomboon, “Identification of the key variables in membrane electrode preparation for PEM fuel cells by a factorial design”, *Renew. Energy*, c. 35, sy 4, ss. 807-813, Nis. 2010, doi: 10.1016/j.renene.2009.10.013.
- [115] B. Wang, R. Lin, D. Liu, J. Xu, ve B. Feng, “Investigation of the effect of humidity at both electrode on the performance of PEMFC using orthogonal test method”,

- Int. J. Hydrog. Energy*, c. 44, sy 26, ss. 13737-13743, May. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.139.
- [116] P. Karthikeyan, M. Muthukumar, S. Vignesh Shanmugam, P. Pravin Kumar, S. Murali, ve A. P. Senthil Kumar, "Optimization of Operating and Design Parameters on Proton Exchange Membrane Fuel Cell by using Taguchi method", *Procedia Eng.*, c. 64, ss. 409-418, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.09.114.
- [117] L. Zeng vd., "Double recovery and regeneration of Pt/C catalysts: Both platinum from the spent proton exchange membrane fuel cell stacks and carbon from the pomelo peel", *Electrochimica Acta*, c. 428, s. 140918, Eki. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140918.
- [118] Y. Hu, A. Zhu, Q. Zhang, ve Q. Liu, "Preparation of PtRu/C core-shell catalyst with polyol method for alcohol oxidation", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 41, sy 26, ss. 11359-11368, Tem. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.133.
- [119] Y. Li, L. Zheng, S. Liao, ve J. Zeng, "PtRu/C catalysts synthesized by a two-stage polyol reduction process for methanol oxidation reaction", *J. Power Sources*, c. 196, sy 24, ss. 10570-10575, Ara. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.101.
- [120] Y. Xiao, W. Wang, T. Li, Y. Mao, ve C. Liu, "Onion-like Core-shell Ni@C supported on carbon nanotubes decorated with low Pt as a superior electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *Electrochimica Acta*, c. 386, s. 138406, Ağu. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138406.
- [121] Y. Amadane ve H. Mounir, "Performance improvement of a PEMFC with dead-end anode by using CFD-Taguchi approach", *J. Electroanal. Chem.*, c. 904, s. 115909, Oca. 2022, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115909.
- [122] B. Wahdame, D. Candusso, ve J.-M. Kauffmann, "Study of gas pressure and flow rate influences on a 500W PEM fuel cell, thanks to the experimental design methodology", *J. Power Sources*, c. 156, sy 1, ss. 92-99, May. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.036.
- [123] H.-W. Wu ve H.-W. Gu, "Analysis of operating parameters considering flow orientation for the performance of a proton exchange membrane fuel cell using the Taguchi method", *J. Power Sources*, c. 195, sy 11, ss. 3621-3630, Haz. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.128.
- [124] J. H. Özdemir, M. Erol, K. Öztürk, ve O. K. Özdemir, "Investigation of the effects of supporting material modification on the nucleation behavior of Pt catalysts", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 48, sy 60, ss. 22967-22977, Tem. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.143.
- [125] M. Xie vd., "Effect of mesoporous carbon on oxygen reduction reaction activity as cathode catalyst support for proton exchange membrane fuel cell", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 47, sy 65, ss. 28074-28085, Tem. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.131.
- [126] S. Chen, F. Ye, ve W. Lin, "Carbon nanotubes-Nafion composites as Pt-Ru catalyst support for methanol electro-oxidation in acid media", *J. Nat. Gas Chem.*, c. 18, sy 2, ss. 199-204, Haz. 2009, doi: 10.1016/S1003-9953(08)60108-5.

- [127] Thermo Fisher Scientific, “Carbon Black Analysis using FT-IR with Germanium and Diamond ATR”, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, 2013. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: www.thermoscientific.com
- [128] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, A. B. Garcia, I. Caméan, ve M. J. Lazaro, “Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation”, *Electrochimica Acta*, c. 102, ss. 19-27, Tem. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.192.
- [129] L. Colmenares vd., “Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts—Model studies under defined diffusion conditions”, *Electrochimica Acta*, c. 52, sy 1, ss. 221-233, Eki. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.04.063.
- [130] Y. Huang, S. Zheng, X. Lin, L. Su, ve Y. Guo, “Microwave synthesis and electrochemical performance of a PtPb alloy catalyst for methanol and formic acid oxidation”, *Electrochimica Acta*, c. 63, ss. 346-353, Şub. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.112.
- [131] H. Liu vd., “Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium”, *Electrochimica Acta*, c. 93, ss. 25-31, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.090.
- [132] M. Habibi, H. Sohrabi, E. Mahmoudi, M. R. Majidi, A. Çoruh, ve A. Niaei, “Synthesis and characterization of Pd-doped perovskite/Vulcan XC-72 carbon nanocomposite for sustainable supercapacitor technology”, *J. Phys. Chem. Solids*, c. 195, s. 112253, Ara. 2024, doi: 10.1016/j.jpcs.2024.112253.
- [133] Y. Ma, H. Wang, S. Ji, J. Goh, H. Feng, ve R. Wang, “Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium”, *Electrochimica Acta*, c. 133, ss. 391-398, Tem. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.080.
- [134] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, ve T. H. Lim, “Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation”, *Electrochem. Commun.*, c. 8, sy 1, ss. 83-90, Oca. 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2005.10.019.
- [135] J. Cao, Z. Chen, J. Xu, W. Wang, ve Z. Chen, “Mesoporous carbon synthesized from dual colloidal silica/block copolymer template approach as the support of platinum nanoparticles for direct methanol fuel cells”, *Electrochimica Acta*, c. 88, ss. 184-192, Oca. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.030.
- [136] B. Li vd., “Highly active carbon-supported Pt nanoparticles modified and dealloyed with Co for the oxygen reduction reaction”, *J. Power Sources*, c. 270, ss. 201-207, Ara. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.056.
- [137] R. Lin, C. Cao, H. Zhang, H. Huang, ve J. Ma, “Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 37, sy 5, ss. 4648-4656, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.021.
- [138] S. Pothaya, J. R. Regalbuto, J. R. Monnier, ve K. Punyawudho, “Preparation of Pt/graphene catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells by strong electrostatic adsorption technique”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 44, sy 48, ss. 26361-26372, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.110.

- [139] H. Zhu *vd.*, “Microwave heated polyol synthesis of carbon supported PtAuSn/C nanoparticles for ethanol electrooxidation”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 35, sy 7, ss. 3125-3128, Nis. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.045.
- [140] G. Li, L. Jiang, B. Zhang, Q. Jiang, D. sheng Su, ve G. Sun, “A highly active porous Pt–PbOx/C catalyst toward alcohol electro-oxidation in alkaline electrolyte”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 38, sy 29, ss. 12767-12773, Eyl. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.076.
- [141] S. Litster ve G. McLean, “PEM fuel cell electrodes”, *J. Power Sources*, c. 130, sy 1-2, ss. 61-76, May. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.
- [142] J. Cao, X. Yin, L. Wang, M. Guo, J. Xu, ve Z. Chen, “Enhanced electrocatalytic activity of platinum nanoparticles supported on nitrogen-modified mesoporous carbons for methanol electrooxidation”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 40, sy 7, ss. 2971-2978, Şub. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.014.
- [143] L. Shen *vd.*, “Surfactant-assisted synthesis of platinum nanoparticle catalysts for proton exchange membrane fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 47, sy 33, ss. 15001-15011, Nis. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.004.
- [144] D. González-Quijano, W. J. Pech-Rodríguez, J. I. Escalante-García, G. Vargas-Gutiérrez, ve F. J. Rodríguez-Varela, “Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part I: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of Pt–Sn/C anodes”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 39, sy 29, ss. 16676-16685, Eki. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.125.
- [145] Z. Zhou *vd.*, “Preparation of highly active 40wt.% Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes”, *Catal. Today*, c. 93-95, ss. 523-528, Eyl. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.121.
- [146] H. N. Yang, J. Y. Lee, Y. Na, S. C. Yi, ve W. J. Kim, “Effect of functionalization for carbon molecular sieve (CMS) synthesized using zeolite template on the incorporation of Pt nanoparticle and performance of the electrodes in PEMFC”, *Microporous Mesoporous Mater.*, c. 152, ss. 148-156, Nis. 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.11.042.
- [147] N. V. Long *vd.*, “Synthesis and characterization of polyhedral Pt nanoparticles: Their catalytic property, surface attachment, self-aggregation and assembly”, *J. Colloid Interface Sci.*, c. 359, sy 2, ss. 339-350, Tem. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.03.029.
- [148] X. Xiong, W. Chen, W. Wang, J. Li, ve S. Chen, “Pt-Pd nanodendrites as oxygen reduction catalyst in polymer-electrolyte-membrane fuel cell”, *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 42, sy 40, ss. 25234-25243, Eki. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.162.
- [149] D. Zhang *vd.*, “Strong metal-support interaction of palladium carbide in PtPd/C catalysts for enhanced catalytic transfer hydrogenolysis of glycerol”, *Biomass Bioenergy*, c. 163, s. 106507, Ağu. 2022, doi: 10.1016/j.biombioe.2022.106507.
- [150] J. Liu, J. Yin, B. Feng, F. Li, ve F. Wang, “One-pot synthesis of unprotected PtPd nanoclusters with enhanced catalytic activity, durability, and methanol-tolerance for oxygen reduction reaction”, *Appl. Surf. Sci.*, c. 473, ss. 318-325, Nis. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.072.

- [151] M. Mediavilla *vd.*, “Microwave-assisted polyol synthesis of Pt/H-ZSM5 catalysts”, *Microporous Mesoporous Mater.*, c. 131, sy 1-3, ss. 342-349, Haz. 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.01.012.
- [152] Z. Liu, X. Y. Ling, B. Guo, L. Hong, ve J. Y. Lee, “Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation”, *J. Power Sources*, c. 167, sy 2, ss. 272-280, May. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.044.
- [153] D.-M. Gu, Y.-Y. Chu, Z.-B. Wang, Z.-Z. Jiang, G.-P. Yin, ve Y. Liu, “Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 102, sy 1, ss. 9-18, Şub. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.11.018.
- [154] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”, c. 57, sy 4, ss. 603-619, 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [155] S. Song, Y. Wang, ve P. K. Shen, “Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction”, *J. Power Sources*, c. 170, sy 1, ss. 46-49, Haz. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.012.
- [156] T. Audichon, B. Guenot, S. Baranton, M. Cretin, C. Lamy, ve C. Coutanceau, “Preparation and characterization of supported Ru_xIr(1-x)O₂ nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications”, *Appl. Catal. B Environ.*, c. 200, ss. 493-502, Oca. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.048.
- [157] F. K. Bouho, T. Rafaideen, T. W. Napporn, ve C. Coutanceau, “Behaviour of Pt_{10-x}Ru_x/C catalysts towards the hydrogen oxidation reaction in acidic medium in the presence of adsorbed CO”, *Electrochimica Acta*, c. 498, s. 144697, Eyl. 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2024.144697.
- [158] M. Wei, C. Hsu, ve F. Liu, “One-pot Synthesis of Mixed-phase Pd-Ru/C as Efficient Catalysts for Electro-oxidation of Formic Acid”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, c. 11, sy 3, ss. 2185-2196, Oca. 2016, doi: 10.1016/S1452-3981(23)16093-7.
- [159] M. Montiel *vd.*, “Relevance of the synthesis route of Se-modified Ru/C as methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction”, *J. Power Sources*, c. 195, sy 9, ss. 2478-2487, May. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.080.
- [160] Y. Ren, S. Zhang, ve X. Wei, “Ru effect on the catalytic performance of Pd@Ru/C catalysts for methanol electro-oxidation”, *J. Energy Chem.*, c. 24, sy 2, ss. 232-238, Mar. 2015, doi: 10.1016/S2095-4956(15)60306-0.
- [161] Y.-C. Wei, C.-W. Liu, W.-J. Chang, ve K.-W. Wang, “Promotion of Pt-Ru/C catalysts driven by heat treated induced surface segregation for methanol oxidation reaction”, *J. Alloys Compd.*, c. 509, sy 2, ss. 535-541, Oca. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.096.
- [162] F. Donmez Dayi ve N. Ayas, “Potential of kaolin as filler in Nafion composite membranes for PEM fuel cells”, *Renew. Energy*, s. 121754, Eki. 2024, doi: 10.1016/j.renene.2024.121754.

- [163] N. Solehati, J. Bae, ve A. P. Sasmito, "Optimization of operating parameters for liquid-cooled PEM fuel cell stacks using Taguchi method", *J. Ind. Eng. Chem.*, c. 18, sy 3, ss. 1039-1050, May. 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2011.12.003.
- [164] Y.-F. Chang, C.-Y. Wu, ve M.-H. Chang, "Fabrication of platinum-cobalt nanowires by centrifugal electrospinning as oxygen reduction catalyst for PEMFC", *Int. J. Hydrog. Energy*, s. S0360319922052831, Kas. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.071.
- [165] A. B. J. N, A. K. Sen, ve S. K. Das, "Effect of humidification and cell heating on the operational stability of polymer electrolyte membrane fuel cell", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 48, sy 90, ss. 35267-35279, Kas. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.269.
- [166] G. Velayutham, K. S. Dhathathreyan, N. Rajalakshmi, ve D. Sampangi Raman, "Assessment of factors responsible for polymer electrolyte membrane fuel cell electrode performance by statistical analysis", *J. Power Sources*, c. 191, sy 1, ss. 10-15, Haz. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.095.
- [167] M. Amirinejad, S. Rowshanzamir, ve M. H. Eikani, "Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell", *J. Power Sources*, c. 161, sy 2, ss. 872-875, Eki. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.144.
- [168] E. Alizadeh, M. M. Barzegari, M. Momenifar, M. Ghadimi, ve S. H. M. Saadat, "Investigation of contact pressure distribution over the active area of PEM fuel cell stack", *Int. J. Hydrog. Energy*, c. 41, sy 4, ss. 3062-3071, Oca. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.057.
- [169] Y. Cong, B. Yi, ve Y. Song, "Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalysts", *Nano Energy*, c. 44, ss. 288-303, Şub. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.008.
- [170] X. Wang vd., "Platinum-free electrocatalysts for hydrogen oxidation reaction in alkaline media", *Nano Energy*, c. 104, s. 107877, Ara. 2022, doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107877.
- [171] A. El-kharouf, T. J. Mason, D. J. L. Brett, ve B. G. Pollet, "Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, c. 218, ss. 393-404, Kas. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.099.
- [172] A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li, ve F. Hamdullahpur, "A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs", *Prog. Energy Combust. Sci.*, c. 74, ss. 50-102, Eyl. 2019, doi: 10.1016/j.pecs.2019.05.002.
- [173] X. Zhang, J. Yang, X. Ma, W. Zhuge, ve S. Shuai, "Modelling and analysis on effects of penetration of microporous layer into gas diffusion layer in PEM fuel cells: Focusing on mass transport", *Energy*, c. 254, s. 124103, Eyl. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124103.
- [174] D. N. Ozen, B. Timurkutluk, ve K. Altinisik, "Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel cells", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 59, ss. 1298-1306, Haz. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.01.040.

- [175] Y. Cao *vd.*, “Fe(ii)-Assisted one-pot synthesis of ultra-small core–shell Au–Pt nanoparticles as superior catalysts towards the HER and ORR”, *Nanoscale*, c. 12, sy 39, ss. 20456-20466, 2020, doi: 10.1039/D0NR04995F.
- [176] P. O. Adelani, A. N. Duke, B. H. Zhou, ve J. D. Rinehart, “Role of magnetic concentration in modulating the magnetic properties of ultra-small FePt nanoparticles”, *Gener.*, c. 460, ss. 114-118, Nis. 2017, doi: 10.1016/j.ica.2016.09.020.
- [177] B. Lakshminarayana, K. V. Ashok Kumar, M. Selvaraj, G. Satyanarayana, ve S. Ch., “PVP-PS supported ultra-small Pd nanoparticles for the room temperature reduction of 4-nitrophenol”, *J. Environ. Chem. Eng.*, c. 8, sy 4, s. 103899, Ağu. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103899.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-9800-4290

Ad Soyad : Serkan KARADENİZ

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Yüksek Lisans
- 2016, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü / Lisans

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Synthesis of bentonite-supported Ni, La, and Ca catalysts for hydrogen production through steam reforming of acetic acid, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024-10, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.08.299
- Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis Using Electrochemically Ni-Deposited Stainless Steel Electrodes, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* vol. 15, no. 1, s. 21-26, 2024, DOI: 10.18178/ijcea.2024.15.1.810
- Microwave-assisted synthesis of Pt/C catalyst at high temperatures for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024-01, DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.09.147
- Effect of Reaction Time and Air Flow Rate on the Yield of Hydrogen Obtained from the Gasification of Tobacco Waste, *Journal of Clean Energy Technologies*, 2018-09, DOI: 10.18178/jocet.2018.6.5.491, ISSN: 1793-821X

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- Parametric Study on the Hydrogen-Rich Syngas Production by Catalytic Gasification of Tobacco Waste, *Bioenergy Studies Black Sea Agricultural Research Institute* (ISSN: 2718-0271), 4(1):60-77

Kitap Bölümü

- Solvent Materials, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, ISBN 9780124095489, <https://doi.org/10.1016/B978-0-44-313219-3.00004-6>.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri kitaplarında (Proceedings) Basılan Bildiriler

- Steam Reforming of Sugar Beet Pulp in the Presence of Ni/Dolomite Catalyst for the Synthesis of Hydrogen-Rich Gas, *8th International Hydrogen Technologies Congress*
- Synthesis of bentonite supported Ni and Ni-La catalysts for the steam reforming of acetic acid, *16th International Combustion Symposium*, 2022-11-08
- Microwave-assisted synthesis of Pt/C catalyst at high temperatures for PEM fuel cells, *16th International Combustion Symposium*, 2022-09-08
- Hydrogen production through the steam reforming of acetic acid using Ni/Kaolin catalysts, *2nd International Conference On Energy, Environment And Storage of Energy*, 2022-09-03
- Hydrogen production through gasification of whey, E3S Web of Conferences 2020, DOI: 10.1051/e3sconf/202018101001, ISSN: 2267-1242
- Hydrogen from tobacco waste, *2017 2nd International Conference Sustainable and Renewable Energy Engineering (ICSREE)* 2017-05, DOI: 10.1109/icsree.2017.7951515

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri kitaplarında (Proceedings) Basılan Bildiriler

- Synthesis of Pt/C Catalyst by Polyol Method Under Subcritical Conditions, *Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK26)*, 2023

Yer Aldığı Projeler

- Çevreye Uyumlu Sürdürülebilir İleri Araç Teknolojileri Platformu, *TÜBİTAK 1004*
- PEM Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Anot Katalizörünün Sentezi, Karakterizasyonu ve Hücre Performansına Etkisinin İncelenmesi, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*
- Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Üretiminde Kullanılacak Katalizörün Sentezi ve Aktivitesinin Belirlenmesi, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*
- Tütün Atığından Hidrojen Zengin Gaz Üretiminde Termokimyasal Dönüşüm Parametrelerinin Belirlenmesi, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*
- Farklı Çay Çeşitlerinin Gazlaştırılmasıyla Hidrojen Üretimi, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*