



**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN METAL
OKSİT DESTEKLİ
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

Mehmet Koray ÇELİK

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
2017
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN METAL OKSİT DESTEKLİ
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Mehmet Koray ÇELİK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her Hakkı Saklıdır



TEZ ONAY FORMU

**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN METAL OKSİT DESTEKLİ KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Doç.Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Mehmet Koray ÇELİK tarafından hazırlanan bu çalışma, 16/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy** ~~çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. A. Vildan BEŞE

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 22/06/2017 tarih ve 25/46 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma 113M205 (örn. BAP, DPT, Tübitak 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN METAL OKSİT DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Mehmet Koray ÇELİK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal araçlardır. Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri, artan enerji ihtiyacının karşılanması için, alternatif olarak son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. PEM yakıt pillerinin ticarileştirilebilmesini engelleyen bazı önemli noktalar bulunmaktadır. Bunlar su yönetiminin sağlanamaması, pil performansının yetersiz olması, karbon destekli katalizörlerde meydana gelen karbon korozyonu ve ticarileşme için maddi olarak yüksek değerlere sahip olmasıdır. Bu çalışmada PEM yakıt pili katalizörlerinde meydana gelen karbon korozyonunu azaltmak için yaygın kullanılan karbon destek malzemesine ilave olarak kimyasal olarak dayanıklı, pilde meydana gelebilecek oksidasyonlara ve kullanılan katalizörlerin bozunmalarına karşı dirençli olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 ve Al_2O_3 destek malzemeleri hazırlanmıştır. Daha sonra mikrodalga yöntemiyle kütlece %20 Platin (Pt) katalizörler sentezlenerek hazırlanan katalizörlerin yakıt pillerinin katot tarafında kullanılmış ve pil performanslarına bakılmıştır. Sentezlenen bu katalizörlerin XRD, TEM, SEM-EDS ve BET analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler arasında Al_2O_3 'ün destek malzemesi olarak kullanıldığı pillerde her iki karbon yükleme oranında düşük yüzey alanlı Al_2O_3 (2) ile hazırlanan piller, yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 (1) içeren pillerden daha iyi performans sonucu vermiştir. Buna ek olarak, kıyaslama yapılan bütün şartlarda sentezlenen TiO_2 'nin Al_2O_3 'ten daha iyi pil performans sonucu verdiği görülmüştür. Hibrit destek malzemelerinde elektriksel iletkenliği sağlayan malzeme miktarının önemi gözlenmiş ve farklı yüzey alanlarının ve malzemelerin yakıt pili performansı üzerine olan önemli etkisi bulunmuştur.

2017, 82 sayfa

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt pili, katalizör, mikrodalga, Al_2O_3 , TiO_2

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF METAL OXIDE SUPPORTED CATALYST FOR PEM FUEL CELLS

Mehmet Koray ÇELİK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Division of Process and Reactor Design

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Fuel cells are the electrochemical tools that are converting chemical energy directly into electrical energy. Polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, attract intensive attention in the recent years as an alternative for fulfilling the rising need of energy. There are some important points which are preventing PEM fuel cells from being commercialized. These are failure of water management, insufficient cell performance, the carbon corrosion in carbon-reinforced catalysts, and high prices of commercialization. In this work, in addition to the commonly used carbon support material, TiO_2 and Al_2O_3 support materials which are chemically stable, and have different surface areas that are resistant to oxidation of cells and degeneration of the catalysts used, are prepared in order to reduce the carbon corrosion happening in carbon-reinforced catalysts. Afterwards, the catalysts with 20 percentage by mass Platinum (Pt) synthesized by microwave method are used in the cathode part of fuel cells and the cell performance is observed. The synthesized catalysts were characterized by means of XRD, TEM, SEM-EDS, and BET analysis. Although the fuel cells supported with Al_2O_3 (2) has a lower surface area than the fuel cell supported with Al_2O_3 (1), it shows better performance. Additionally, when the fuel cells supported with TiO_2 compared with the fuel cells supported with Al_2O_3 , it shows better fuel cell performance under the different work conditions. Importance of the amount of materials that provide electrical conductivity in hybrid support materials has been observed and the important effect of the materials on the performance of fuel cells has been investigated.

2014, 82 pages

Keywords: PEM fuel cells, catalyst, microwave, Al_2O_3 , TiO_2

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecinde danışmanlığımı yapan, bana her konuda yol gösteren, her konuda bilgisini, tecrübesini ve desteğini esirgemeyen, karşı karşıya kaldığım problemlerde yanımda olan, bu tezin hazırlanmasında ve yazılmasında beni teşvik edip yönlendiren kıymetli hocam Sayın Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmaları ve tez hazırlıklarında benden desteğini, ilgisini esirgemeyen her anlamda destek olan Sayın Mehmed Selim ÇÖGENLİ, Sayın Hakan KIZILTAŞ, Sayın Ayşenur ÖZTÜRK, Sayın Özkan AYDIN, Sayın Serdar ARAL'a ve öğrencileri olmaktan gurur duyduğum Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Hilal KURT, Sayın Hande YILMAZ ve Sayın Zerrin YETİM'e teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca her sıkıntıda yanımda olan, desteğini varlığını her daim hissettiren Sayın Elif KAYATAŞ'a teşekkür ederim.

Her koşulda desteklerini esirgemeyen, en kötü günümde yanımda olan varlıklarını her daim hissettiren benim geniş ailem annem, babam, ablamlarım, teyzelerim, yengem, dayım ve kuzenlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 113M205 numaralı proje ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mehmet Koray ÇELİK

Haziran, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pili	12
2.2. Yakıt Pili Bileşenleri	15
2.3. PEM Yakıt Pilinde Su Yönetimi	21
2.3.1. Gaz difüzyon tabakası (GDL) ve su yönetimi.....	24
2.4. PEM Yakıt Pili Katalizörleri	26
2.5. PEM Yakıt Pili Katalizörlerinde Kullanılan Destek Malzemeleri	26
2.6. Karbon Destekli Katalizörler.....	27
2.7. Metal Oksit Destekli Katalizörler.....	28
2.8. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	30
2.9. Mikrodalga Isıtma Yöntemi ve Temelleri	31
2.9.1. Mikrodalga ısıtma teorisi.....	31
2.9.2. Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtmanın kıyaslanması.....	33
2.9.3. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1. Deneysel Yöntem	37
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	37
3.2. Mikrodalga Yöntemi Etal Oksit Desteki pt Katalizörlerin Hazırlanması	38
3.2.1. Elektrot hazırlanması.....	39
3.2.2. MEA hazırlanması.....	40
3.3. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu	40
3.3.1. BET analizleri.....	40
3.3.2. XRD çalışmaları	40
3.3.3. TEM görüntüleri.....	40

3.3.4. SEM görüntüleri ve EDS çalışmaları	41
3.3.5. PEM yakıt pili performans ölçümleri	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43
4.1. Katalizör Destek Malzemelerinin Karakterizasyon Sonuçları	43
4.1.1. BET sonuçları.....	43
4.1.2. Hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri	44
4.2. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	49
4.2.1. XRD sonuçları.....	49
4.2.2. Hazırlanan katalizörlerin TEM görüntüleri	54
4.2.3. Hazırlanan katalizörlerin ICP sonuçları	61
4.3. Hazırlanan Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Sonuçları	62
4.3.1. Tanaka ve Vulcan katalizörleri ile hazırlanan pillerin performans ölçümleri	63
4.3.2. Ağırlıkça farklı oranlarda TiO ₂ (1) ve TiO ₂ (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	64
4.3.3. Ağırlıkça farklı oranlarda Al ₂ O ₃ (1) ve Al ₂ O ₃ (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	65
4.3.4. Karbon miktarı aynı olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO ₂ (1) ve TiO ₂ (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri.....	67
4.3.5. Karbon miktarı aynı olan farklı yüzey alanlarına sahip Al ₂ O ₃ (1) ve Al ₂ O ₃ (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri.....	68
4.3.6. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan yüksek ve düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri.....	70
4.3.7. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan yüksek ve düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri.....	71
4.3.8. Karbon miktarı aynı olan yüksek ve düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performanslarının Vulcan ve Tanaka pillerinin performansları ile kıyaslanması	73
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ϵ	Malzemenin dielektrik kayıp faktörü
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
μm	Mikrometre
cm	Santimetre
dak	Dakika
I	Akım
kW	Kilowatt
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
Pt	Platin
V	Voltaj
W	Güç
ϵ	Malzemenin bağıl dielektrik sabiti

Kısaltmalar

AFC	Alkali Yakıt Pili
Al_2O_3	Alüminyum oksit
BET	Yüzey Karakterizasyonu
CL	Katalizör Tabakası
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
GDM	Gaz Difüzyon Ortamı
ICP	Kütle spektrometresi
MCFC	Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili

MEA	Membran Elektrot Atacı
MPL	Mikro Gözenekli Tabaka
MS	Kütle Spektrometresi
NAFION	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
ORR	Oksijen Redüksiyon Reaksiyonu
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
PTFE	Poli Tetra Floro Etilen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TiO ₂	Titanyum dioksit
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. William Robert Grove tarafından geliştirilen yakıt pili.....	2
Şekil 1.2. Yakıt pilinin çalışma prensibi	4
Şekil 1.3. PEM yakıt pilindeki olayların bölgesel olarak iki boyutlu gösterimi.....	8
Şekil 2.1. Tipik bir polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pili montajı ve bileşenlerinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.2. Bir PEM yakıt hücresinin dizaynına ve çalışma prensibine dair şematik bir gösterim.....	13
Şekil 2.3. PEM yakıt pilini oluşturan bileşenlerin şematik gösterimi	15
Şekil 2.4. Bir PEM yakıt pili elektrodunda gazın, protonun ve elektronun transferi	16
Şekil 2.5. MEA'nın elektron mikroskopundaki görüntüsü.....	17
Şekil 2.6. (a) Nafionun yapısı (b) Nafion membranın atomik yapısı.....	19
Şekil 2.7. PEM yakıt pillerinde kullanılan farklı akış alanlarının örnekleri	20
Şekil 2.8. Geleneksel ve mikrodalga dielektrik ısıtma için sıcaklık-zaman farklılığı	34
Şekil 2.9. Geleneksel ve Mikrodalga fırınlarda ısıtma patternleri	34
Şekil 3.1. Performans ölçümlerinde kullanılan yakıt pili test istasyonu.....	41
Şekil 4.1. Farklı yüzey alanlarına sahip sade TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritlerine ait SEM görüntüleri	49
Şekil 4.2. Destek malzemesi olarak a) TiO_2 (1) ve Karbon içeren hibrit b) TiO_2 (2) ve karbon içeren hibrit katalizörlerin XRD sonuçları	51
Şekil 4.3. Destek malzemesi olarak a) Al_2O_3 (1) ve Karbon içeren hibrit b) Al_2O_3 (2) ve karbon içeren hibrit katalizörlerin XRD sonuçları	53
Şekil 4.4. Sentezlenen katalizörlerin TEM görüntüleri	61
Şekil 4.5. Tanaka ve Vulcan katalizörlerin pil performans ölçümleri	63
Şekil 4.6. Ağırlıkça farklı TiO_2 (1) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri.....	64
Şekil 4.7. Ağırlıkça farklı TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	65
Şekil 4.8. Ağırlıkça farklı Al_2O_3 (1) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	66
Şekil 4.9. Ağırlıkça farklı Al_2O_3 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	66
Şekil 4.10. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	67

Şekil 4.11. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	68
Şekil 4.12. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan farklı yüzey alanlarına sahip Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	69
Şekil 4.13. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı yüzey alanlarına sahip Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	69
Şekil 4.14. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan yüksek yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	70
Şekil 4.15. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	71
Şekil 4.16. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	72
Şekil 4.17. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri	72
Şekil 4.18. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performanslarının Vulcan ve Tanaka pillerinin performansları ile kıyaslanması	74
Şekil 4.19. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performanslarının Vulcan ve Tanaka pillerinin performansları ile kıyaslanması	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pili türleri ve bazı özellikleri.....	6
Çizelge 1.2. Yakıt pili türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar	7
Çizelge 2.1. Polimer zarların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	18
Çizelge 2.2. Mikrodalga ısıtma için bazı çözücülerin fiziksel parametreleri	32
Çizelge 3.1. Kullanılan destek malzemeleri ve yüzey alanları	38
Çizelge 3.2. Hazırlanan farklı oranlarda hibrit destek malzemeler	38
Çizelge 4.1. Farklı yüzey alanlarına sahip sade TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritlerine ait BET yüzey alanı sonuçları	43
Çizelge 4.2. TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritleri destekli Pt katalizörlerin destek malzemesi üzerindeki Pt yüklemesi	62

1. GİRİŞ

Enerji, insanda faaliyet ve üretim gerçekleşmesi için gerekli en temel kaynaklardan biridir. Kalkınmanın sürekliliği için ekonomik, sosyal ve çevresel boyutlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İnsanlık gelişimi ile orantılı olarak artmaya devam edecektir. Gelişen ve gelişmeye devam eden ülkeler için enerji önemli bir gereksinimdir. Ülke için her ne kadar tam bir ölçüt olmasa da gelişmişlikleri enerjinin üretilmesi ve tüketilmesi ile ölçülebilir.

Endüstrileşme sonucu ortaya çıkan buhar gücü ihtiyacı nedeniyle kömür tüketimi artmıştır. Bunu takiben elektrik enerjisinin kullanılması ve içten yanmalı motorların hayatımıza girmesi ile elektrik üretiminde kömür ve petrol kullanımı giderek artmıştır. Endüstri ve çağdaş yaşam için en temel ham madde, kömür, doğal gaz, petrol vb. gibi yakıtların meydana getirdiği fosil yakıtlar olmuştur.

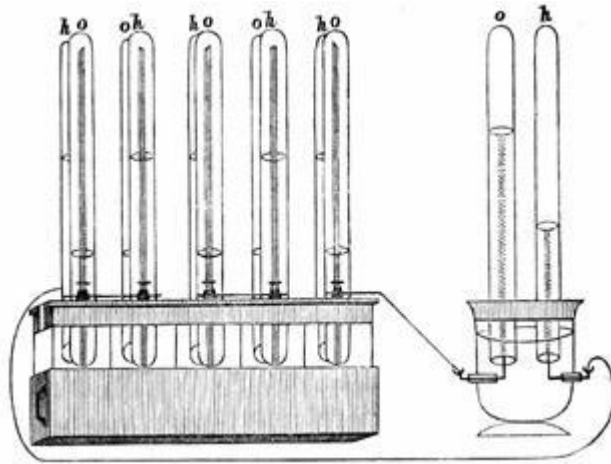
Enerji üretiminde yaygın kullanılan doğal gaz, kömür, petrol ve petrol ürünleri gibi yakıtlar, dünya çapında huzursuzluğa yol açmaktadır. Bu problemle beraber birçok sorun da zaman ilerledikçe ortaya çıkacaktır. Bildiğimiz üzere hidrojen iyi bir enerji taşıyıcısıdır. Muazzam enerji taşıyıcısı olan hidrojen su, güneş enerjisi, biyokütle vb. gibi kökeni fosil olmayan kaynaklar kullanılarak, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilir (Cowender *et al.* 2001).

Hidrojenin, bu kadar önemli enerji taşıyıcısı olmasının sebebi; verim yükseltici ve düşük kirlenme oranına büyük etkisi bulunmasıdır. Hidrojenin yakıldığında egzoz emisyonlarında su ve ısı vermesi ve kirleticisi bulunmaması çevre dostu olduğunun göstergesidir. Kökeni fosil olmayan kaynaklar tarafından elde edilen hidrojen, yakıt pillerinde, elektrik motorlarında, taksi, otobüs, denizaltı gibi taşıtlarda ve diğer cihazlarda kolay ve verimli bir şekilde kullanılır (Midilli vd 2004). Bunlara ilaveten, hidrojenin depolanması ve ihtiyaç duyulduğunda ise tekrar enerjiye dönüştürülmesi bunun diğer bir avantajıdır. Bunlara dayanarak, dünyada gittikçe artan

enerji ihtiyacına rağmen doğayı kirletmeden ve sürdürülebilir en ideal enerjinin hidrojen enerjisi olduğu, tüm dünya tarafından kabul görmüştür.

Yakıt pillerinin gelişimi 19.yy sonlarında gerçekleşmiştir. Günümüzde uzay projelerinde kullanılan yakıt pili pratik olarak ilk 1960'lı yıllarda Apollo uzay programı için yapılmıştır. Yakıt pilinin babası olarak bilinen William Robert Grove, suyun elektrolizini tersine çevirerek oksijen ve hidrojen elektrik üretmeyi başarmıştır.

Grove hücresi olarak bilinen hücre, çinko sülfat içine çinko elektrot ve nitrik asit içine ise platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve neredeyse 1,8 volt civarında gerilim ve 12 amperlik akım üretmiştir. Grove, iki platin elektrottan birini sülfürik asit diğerini ise oksijen ve hidrojen kabına daldırarak elektrotlar arasında sabit bir akım akacağını keşfetmiştir. Grove, akım mevcut olduğu sürece, su seviyesinin her iki tüpte de arttığını gözlemlemiştir. 1800'de, İngiliz bilim adamları William Nicolas ve Anthoney Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlamışlardır. Fakat bu gazların birleşip su ve elektrik üretilebileceğini çözememişlerdir. Grove, birkaç elektrotu seri devre şeklinde bağlayarak bileşimini ayarlamak şartıyla suyun ayrıştırılmasını etkileyebileceğini keşfetmiştir. Gaz bataryası adını verdiği ve ilk yakıt pilini Şekil 1 de gösterilen aygıtla başarmıştır (Bıyıkoglu 2003).



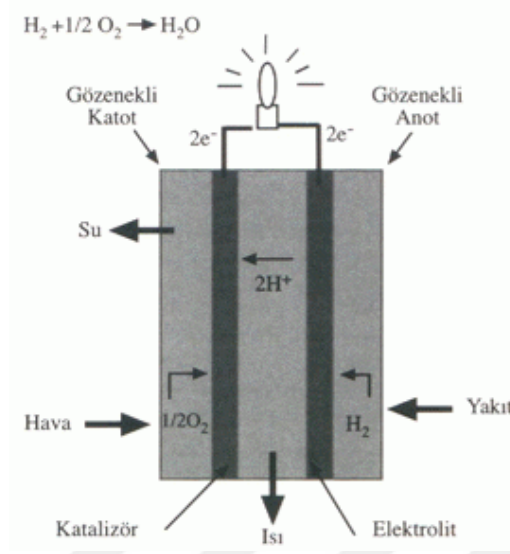
Şekil 1.1. William Robert Grove tarafından geliştirilen yakıt pili

Grove'dan sonra bilim adamları yakıt pilinin gelişimi için çaba göstermiştir. 1882'de Lord Rayleigh platin elektrotların verimini arttırmak için birtakım çalışmalar yapmıştır. Bunun için katı elektrot, gaz ve sıvı arasındaki işlem yüzeyini artırmış hidrojenin yanı sıra kömür gazı da kullanmıştır. 1889'da kimyager Ludwing Mond ve Carl Langer Grove'un çalışmalarını tekrarlayarak; oksijen kaynağı için havayı, hidrojen kaynağı için ise endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 Watt güç üreten ve %50 verimle çalışan bir yakıt pili geliştirmişlerdir. Yakıt pilinden ölçülmesi beklenen gerilim değeri 1.47 Volt iken elde edilen gerilim değeri 0.97 Volt olarak ölçülmüştür (Yıldızbilir 2006).

1894'de Wilhelm Oswalt kömürün türevi olan yakıtlar ile çalışan elektrokimyasal pil yapmıştır. 1932'de yakıt pilini başarılı olarak ilk geliştiren Francis T. Bacon olmuştur. Bu yakıt pilinde hidrojen-oksijen hücre ve alkali elektrolit kullanılmıştır. Bu projenin önemini kavrayan Partt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1959'da Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt pili yapmışlardır. Aynı yılın sonunda Harry Karl Ihring 20 beygir (yaklaşık 15 kW) gücünde yakıt piliyle çalışan traktör tasarlamıştır. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt piliyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur (Bıyıkoglu 2003; Yıldızbilir 2006). Yakıt pili sistemi, diğer enerji sistemlerine göre daha yüksek verimliliğe sahiptir ve %80 oranında toplam verimliliğe, %40-60'lık elektriksel verimliliğe ulaşabilir (Kılıçoğlu 2013).

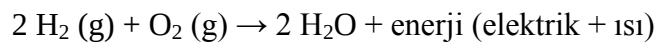
Yakıt pili dediğimiz zaman aklımıza akümülatör veya pil gelir. İkisi de kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir fakat aralarında ki en bariz fark ise akümülatörde kimyasal enerji daha önceden depolanmış olarak bulunur. Yakıt pillerine baktığımızda ise dış kaynaklardan enerji sağladığımız sürece elektrik üretebilir (Bıyıkoglu 2003).

Genel yakıt pili gösterimi Şekil 1.2'de verilmiştir. Anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi elektrotlar arasında bir potansiyel fark oluşturur, oluşan akım bir dış devre yardımıyla toplanır ve ürün olarak su elde edilir. Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen gazı, doğal gaz, metanol veya etanol, oksitleyici olarak oksijen gazı veya hava kullanılabilir (Daş 2014).



Şekil 1.2. Yakıt pilinin çalışma prensibi

Yakıt pilleri genel olarak, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisi ve su üretir. Bu reaksiyonlar oksijen ve hidrojen arasında olur ve bunların sonucunda su açığa çıkar. Yakıt pillerinin uygulanabilir formda birçok tasarımı bulunması ile birlikte bunların hepsi aynı prensipleri olan işleme sahiptir. Tasarımlardaki asıl fark elektrolitin kimyasal yapısıdır. Yakıt pillerinde ki ana reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Yakıt pili 4 ana bileşene sahiptir: Anot, katot, elektrolit ve dış devre. Anot elektrotta hidrojen gazı protonlarına ve elektronlarına ayrışarak yükseltgenmekte, katot elektrot tarafında ise oksijen gazı su oluşturmak üzere indirgenmektedir. Elektrolitin tipine göre, ya protonlar ya da oksit iyonları, iyonik iletkenliği olan ve elektronları geçirmeyen elektrolit boyunca taşınırken, akım oluşturmak için dış devre boyunca da elektronların transferi gerçekleşir (Mekhilef *et al.* 2012; Öztürk 2015).

Yakıt pillerinin avantajlarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

- Sessiz olarak çalışırlar.

- Çevreyi kirlenme oranları düşüktür.
- Enerji üretme verimi yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilirler.
- Egzos ısısı geri kazanılabilir.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeline sahiptir.
- İşletim karakteristiği uygulamada kolaylıklar sağlar
- Aşırı miktarda soğutma suyuna gerek yoktur.
- Güvenilir olup, montaj süresi kısadır.
- Katı atık ve gürültü problemi olmayıp aynı zamanda düşük emisyon değerine sahiptir.
- Hareketli parçaları olmadığı için titreşimsiz ve sessizdir.

Yakıt pillerinin dezavantajlarını ise şöyle sıralayabiliriz:

- Üretimleri ve araştırmaları pahalıdır.
- Seri üretimi tam olarak başlanamamıştır.
- Endüstride aşına olunan bir teknoloji değildir.
- Ömürlerinin içlerindeki malzemelere bağlı oluşu ve kullanım süresinin tam olarak bilinmemesi.
- Yakıt pillerini geliştirmek için yüksek teknolojiye ihtiyaç duyulur.
- H₂ üretimi pahalı olmakla beraber üretim yöntemleri de sınırlıdır.

Geçmişten günümüze kadar farklı tipte yakıt pilleri geliştirilmiştir. Bunlar:

- Kullanılan yakıt ve oksitleyicinin türüne göre
- Yakıt pilinin içinde veya dışında işlenişine
- Elektrolit tipine
- Çalışma sıcaklığına
- Yakıtın besleme tarzına

bağlı olarak sınıflandırılabilir (Anonim 2013). Bu pillerden her biri farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere tercih edilirler. Bu uygulamalara örnek verecek olursak enerji santrali, taşıt, sanayi, evsel ve taşınabilir elektronik cihazlar vb. gibidir. Yakıt pilleri genellikle pilde kullanılan elektrolit cinsine göre sınıflandırılmaktadır. %60'a kadar elektrik enerjisi elde etme verimliliği olan yakıt pillerinin, ısı ve elektrik enerjisi birlikte ele alındığında ise verimliliği %80'e kadar ulaşabilmektedir. Araştırmalar 5 yakıt pili türü için yoğunlaştırılmış olup, bunlar sırasıyla; polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri, katı oksit yakıt pilleri, alkali yakıt pilleri, fosforik asit yakıt pilleri ve erimiş karbonatlı yakıt pilleridir. Çizelge 1.1'de yakıt pili türleri ve bazı özellikleri verilmiştir. Bu yakıt pillerine ait gerçekleşen reaksiyonlar Çizelge 1.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Yakıt pili türleri ve bazı özellikleri (Haile 2003)

Tür	Sıcaklık °C	Yakıt	Elektrolit	Aktarılan iyon
PEM Polimer Elektrolit Membran	70-110	H ₂ , CH ₃ OH	Sülfonlu Polimerler (Nafion™)	(H ₂ O) _n H ⁺
AFC Alkali Yakıt Pilleri	100-250	H ₂	Sulu KOH	OH ⁻
PAFC Fosforik Asit Yakıt Pili	150-250	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺
MCFC Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili	500-700	Hidrokarbonlar, CO	(Na,K) ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻
SOFC Katı Oksit Yakıt Pili	700-1000	Hidrokarbonlar, CO	(Zr,Y)O _{2-δ}	O ²⁻

Çizelge 1.2. Yakıt pili türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar

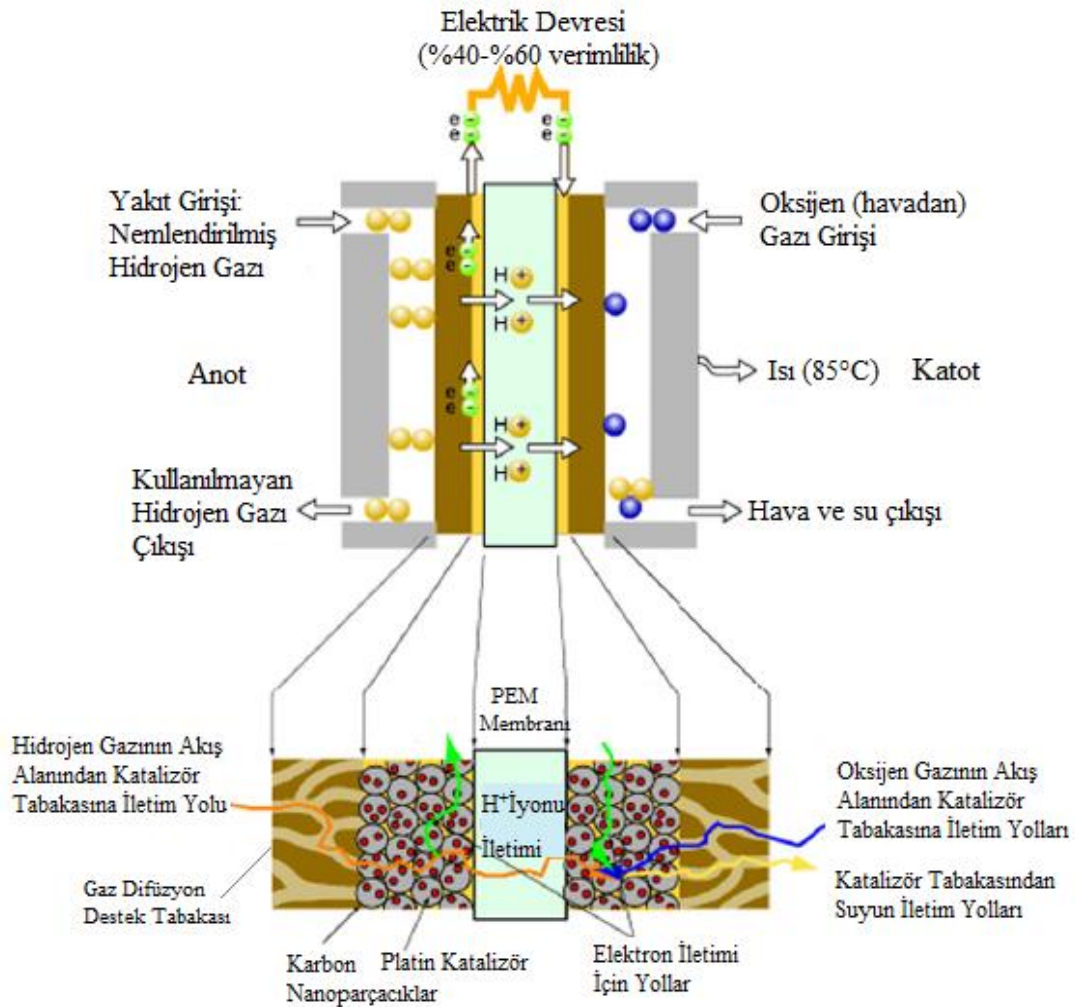
Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı ve çalışma ömürleri, pilin yapısında kullanılan malzemelerin kimyasal ve mekaniksel özelliklerine bağlıdır. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığı yakıt pilinde kullandığımız yakıt için önemli bir faktördür. Yakıt pilinde düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonlar yavaş olur. Bunun yanı sıra reaksiyon hızını artırmak için kullanacağımız yakıt türüne göre de katalizör seçilir. Yakıt pillerinde hem pilin performansını artırmak hem de reaksiyonu hızlandırmak için platin içeren katalizör kullanılır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt pilleri için geçerli değildir. Bu tip piller için reaksiyon hızını artırmak yeterlidir. Bu yüzden bu tip pillerde katalizör olarak daha hesaplı malzemeler kullanabiliriz. PEM yakıt pilinde meydana gelen olayların şematik gösterimi Şekil 1.3’de verilmiştir.

PEM yakıt pilinde gelişen olaylar takip eden sıralamada meydana gelmektedir:

1. Hidrojen gazı ve oksijen gazı/hava sırasıyla anot ve katot elektrottaki gaz akış kanallarına beslenmektedir.
2. Hidrojen ve oksijen gazları gözenekli gaz difüzyon tabakası ve mikro gözenekli tabaka boyunca akmakta ve katalizör tabakasına difüze olmaktadır.
3. Hidrojen gazı, protonlarına ve elektronlarına ayrışmak üzere, anot elektrotun katalizör tabakasında yükseltgenmektedir.

4. Polimer membran boyunca protonların katot elektrotta aktarımı sağlanmaktadır.
5. Elektronlar karbon destek vasıtasıyla anot elektrotta akım toplayıcılara iletilmekte daha sonra dış devre yoluyla katot elektrottaki akım toplayıcılara gelmektedir.
6. Oksijen gazı katot elektrotta su oluşturmak üzere aktarılan proton ve elektronlarla birlikte indirgenmektedir.
7. Üretilen su, katottaki gaz difüzyon tabakası ve mikro gözenekli tabaka boyunca aktarılarak katalizör tabakasından uzaklaştırılmakta ve nihayetinde katot elektrotun gaz akış kanallarından dışarı atılmaktadır.
8. Açığa çıkan ısı karbon destek ve bipolar tabakalar yoluyla hücre dışına aktarılmaktadır (Wang *et al.* 2011-a).



Şekil 1.3. PEM yakıt pilindeki olayların bölgesel olarak iki boyutlu gösterimi (Jacobson 2006)

Son 20 yıldır PEM yakıt pili teknolojisinde büyük gelişmeler olmasına rağmen, yüksek maliyetli malzemelerin sistemde kullanımı (iyonomer malzemeler ve platin kökenli katalizörler) ve düşük güvenilirlik (erken arıza ve kısmen kısa dayanım) nedeniyle, PEM yakıt pillerinin ticarileşmesine engel teşkil etmektedir. Maliyetlerin azaltılması için son yıllarda bir takım araştırmalar yapılmaktadır. Bunlar:

- i) Yüklenen Platin katalizör miktarının azaltılması
- ii) Pahalı olmayan malzemelerin ve yapım metotlarının araştırılması
- iii) Hücre performansının ve dayanımının geliştirilmesi (Li *et al.* 2008)

PEM yakıt pillerinde en önemli bileşen, elektrokimyasal yarı reaksiyonların ve proton iletiminin meydana geldiği membran-elektrot (MEA) yapılarıdır (Alberti *et al.* 2003). PEM yakıt pilinde yüksek performans eldesi için membranın yüksek proton iletimini sağlaması ve yarı reaksiyonun meydana geldiği anot-katot elektrotlarda bulunan katalizörlerin çok aktif olması gerekmektedir. Platin, indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinde yüksek aktivite sağladığı için PEM yakıt pillerinde hem anotta hem katotta yaygın olarak kullanılan temel maddedir. Platin yüzeyini artırmak için yüksek yüzey alanına sahip karbon desteklerin üzerine platin nanoparçacıkları farklı yöntemler kullanılarak oluşturulur. Bu farklı katalizör hazırlama yöntemlerindeki temel amaç iyi derecede homojen dağılıma ve küçük nanoparçacık boyutuna ulaşmaktır. Homojen dağılımı sağlamak için destek malzemesinin yapısının özellikleri önem taşımaktadır. Ayrıca anotta elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan elektronun katalizör yüzeyinden akım toplayıcıya kadar ulaşabilmesi için karbon desteklerin elektron taşınımını kolaylaştırmak için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmaları gerekmektedir (Memioğlu 2012). Katalizörün aktivitesi karbon destek üzerindeki nanoparçacığın partikül boyutu ve partikül boyut dağılımının iyi olması, kullanılan katalizör hazırlama yöntemi, katalizör destek malzemesinin yapısal özellikleri, kullanılan platin taşıyıcının özellikleri ve karbon destek üzerindeki aktif platinlerin ulaşılabilirliği gibi birçok parametreye bağlıdır (Fang *et al.* 2008).

Literatürde yaygın olarak kullanılan çeşitli katalizör hazırlama yöntemleri mevcuttur. Bazıları, emdirme mikroemülsiyon, ultrasonikasyon, sol jel, iyon değişimi yöntemleridir (Bayrakçeken 2008). Bu yöntemlerin en önemli sorunları homojenliğin sağlanamaması ve uzun işlem süreçlerinin gerekmesidir. Katalizör hazırlama yöntemlerinin bu sorunları alternatif bir yöntem olan mikrodalga ısıtma yöntemi ile çözülebilmektedir (Bayrakçeken *et al.* 2007).

Mikrodalga yönteminde çözücü, mikrodalga enerjisi emerek ısıya dönüştürür. Geleneksel ısıtma işleminde malzemenin dış yüzeyi ısıtılırken, mikrodalga ısıtma yönteminde mikrodalgalar malzeme içine nüfuz ederek malzemenin hem içten hem de dıştan ısınmasını sağlar. Ancak mikrodalga ısıtma yöntemi, malzemenin emme yeteneğine bağlı olduğu için farklı malzemelerde farklı ısıtma süreleri kullanılmalıdır (Bayrakçeken 2008).

Yakıt pilinde, uzun süreli işlemler katalizör aktivitesini ve bazı özellikleri değiştirebilir. Karbon destek üzerinde platin nanoparçacıklarının çözünmesi, göç etmesi veya aglomere olması, destek malzemesi olan karbonun da korozyona uğraması gibi nedenler PEM yakıt pilinin performansını düşürmektedir (Schmittinger 2008). Uzun süreli çalıştırlarında yakıt pili bileşeninde meydana gelen bozunmalar pilin performansını düşürmektedir. Bütün reaksiyonlar katalizör tabakasında elektrokimyasal bakımdan aktif olan yüzeyde meydana gelmektedir. Katalizörde meydana gelen performans kayıpları, parçacık boyutunun büyümesinden dolayı toplam metal yüzey alanının ve elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanının azalması, oksijen redüksiyon reaksiyonundaki Tafel eğimi potansiyelinin düşmesi ve karbon korozyonundaki artıştan kaynaklanmaktadır (Borup *et al.* 2006; Ball *et al.* 2007).

PEM yakıt pilinin uzun süreli çalışmasında performansı artırmak için karbon destekte meydana gelen oksidasyonu minimuma indirmek gerekir. Bunlar için literatürde sadece karbon destek yerine iletken polimer veya karbon/iletken polimer kompozitlerin destek malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. İletken polimerlerin oksidasyona

karşı olan yüksek dirençlerinden dolayı alternatif destek malzemeleri olabilecekleri görülmüştür (Jayasree *et al.* 2012).

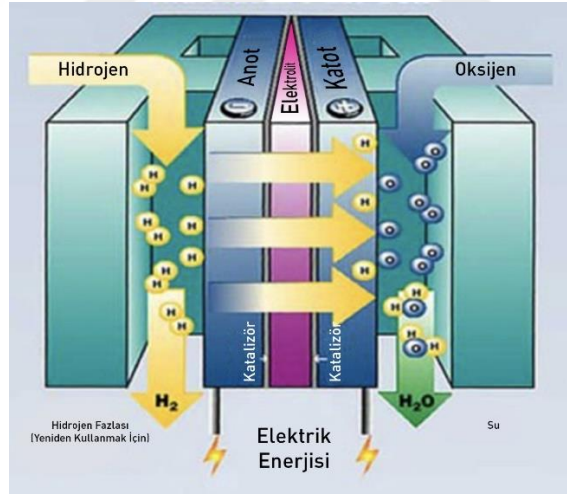
PEM yakıt pillerinin kısa ömrü ve çalışma sırasındaki performans düşüşü ticarileşmelerinin önünde engel teşkil etmektedir. PEM yakıt pili ömrünü kısaltan en önemli etkenlerden biri uzun dönem yakıt pili çalışma koşullarında kullanılan karbon destekli katalizörlerdeki karbonun oksitlenerek iletkenliğini kaybetmesi ve elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanlarının azalmasıdır.

Bu çalışmada yakıt pilinde meydana gelen karbon oksidasyonunu azaltmak için karbonun yanı sıra metal oksit malzemeler kullanılmıştır. İlk olarak ticari olarak satın alınan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 ve Al_2O_3 ile oldukça yüksek iletkenliğe sahip Vulcan (karbon siyahı) farklı oranlarda karıştırılarak hibrit malzeme oluşturulmuştur. Destek malzemelerinin üzerine mikrodalga yöntemiyle Platin (Pt) nanoparçacıklar sentezlenerek hazırlanan katalizörler yakıt pillerinin katot tarafında kullanılarak pil performanslarına bakılmıştır. Kullanılan metal oksit destek malzemeler ile kullanılan karbon oranını azaltıp oksitlenmeyi azaltmak amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pili

Yakıt pili kimyasal enerjiyi elektrik enerjine çeviren ve güç üretimi için kullanılan bir sistemdir. Elektrolitinde polimer madde kullanıldığı için aynı zamanda bu pillere “polimer yakıt pili” de denilmektedir. Bu sistemde yakıt olarak kullanılan hidrojenin yanı sıra oksijen kaynağı da havadan alınan oksijenden karşılanır. Bu yakıt pili elektrolit ve bu elektrolitle temas halinde olan anot ve katottan meydana gelmektedir. Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pillerinde kullanılan elektrolit ince, polimer yapıdadır. Bu polimer geçirgen zar görevi görmektedir. PEM yakıt pili yaklaşık 80°C sıcaklıklarda çalışır. Şekil 2.1’de bir PEM yakıt pilinde hidrojen anot kısmından, oksitleyici gaz (hava ya da oksijen) ise katot kısmından beslenmektedir.

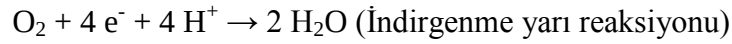


Şekil 2.1. Tipik bir polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pili montajı ve bileşenlerinin şematik gösterimi

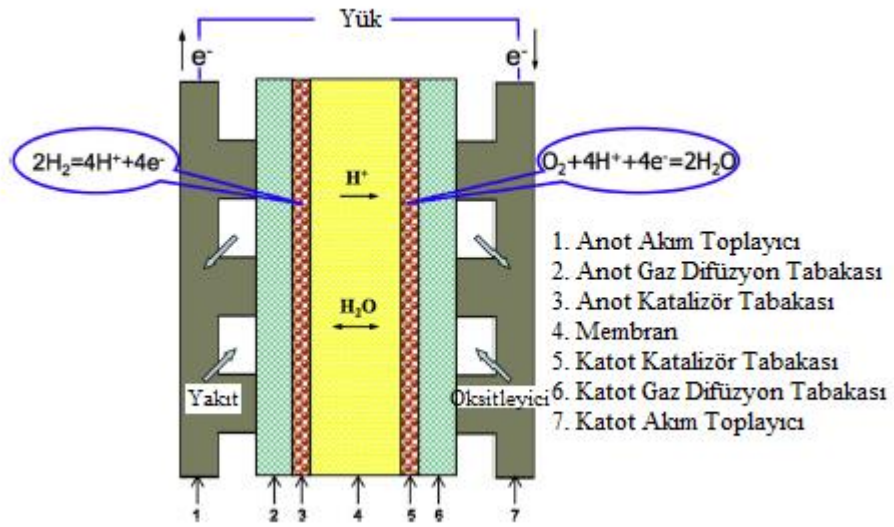
Anottaki hidrojen atomları karbon destekli Pt elektrot yardımıyla iyonlaşarak serbest elektronlarına ve H^+ iyonlarına yani protonlarına ayrılır.



Protonlar membrandan geçerek katoda ulaşırken elektronlar ise katoda doğru harici bir yol izleyerek elektrik enerjisi ortaya çıkar ve katotta bulunan elektronlar dışarıdan alınan oksijenle birleşerek suyu oluşturur.



Yakıt pilinde iyi bir performans eldesi için yakıt pili bileşenlerinin hem malzemesinin hem de tasarımının optimize edilmesi gerekmektedir. Bir PEM yakıt pilinin yapısal bileşenleri Şekil 2.2’de verilmektedir (Zhang *et al.* 2015). PEM yakıt pillerinde verim yaklaşık %40–50 civarındadır. Şu an dünyada 50 kW üniteler çalışmakta, 250 kW üniteler ise tasarım aşamasındadır (Kellegöz ve Özkan 2004).



Şekil 2.2. Bir PEM yakıt hücresinin dizaynına ve çalışma prensibine dair şematik bir gösterim (Zhang *et al.* 2015)

Yakıt pilinden elektrik elde edebilmek için sürekli bir şekilde yakıt ve oksitleyici ile beslenmelidir. Yakıt pilinden yüksek akım çekildikçe gerekli olan yakıt ve oksitleyici miktarı da doğru orantılı olarak artacaktır. Bu yüzden reaktanların hızlı bir şekilde beslenmesi gerekir. Aksi takdirde beslenme hızı yetersiz kalırsa performans kaybına neden olacaktır. Reaktanların verimli akışı ise kanal yapısı ve elektrotlar aracılığıyla

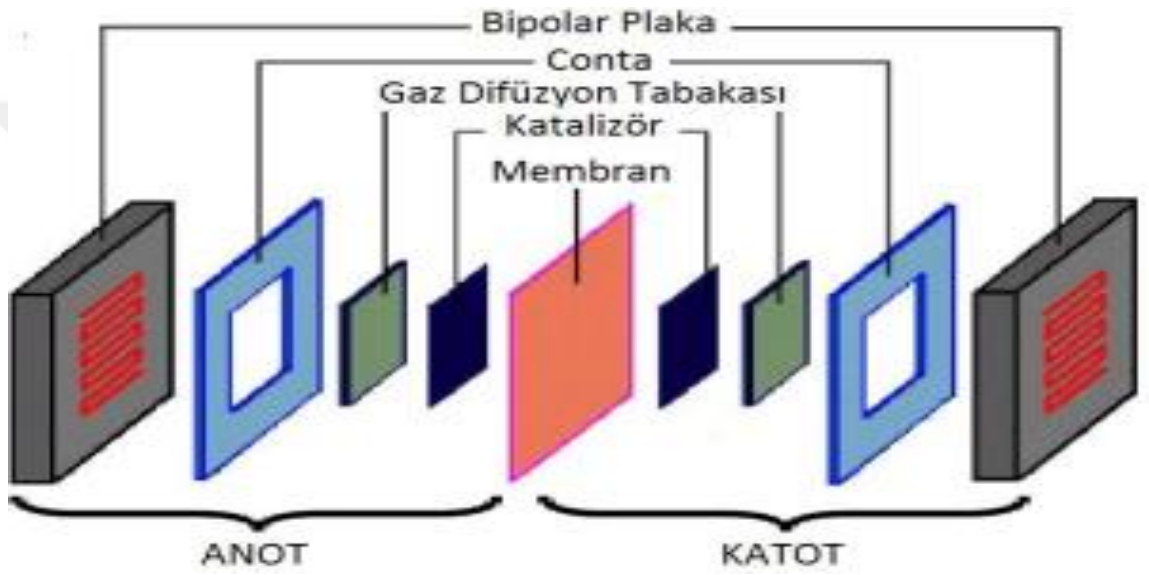
olacaktır. Aynı zamanda yakıt pilinin performansı kanal yapısı, biçimi ve sayısı ile de aynı oranda etkilenmektedir.

Reaktanların, elektrotlara taşınmasıyla burada elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Yakıt pilinde üretilen akım bu reaksiyonlarla orantılıdır. Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi sonucu yakıt pilinden elde edilen enerji daha fazla olacaktır. Aksi durumda ise yavaş reaksiyonlarda yakıt pilinden elde edilen akım düşük olacaktır. Bu yüzden yüksek akım elde etmek için elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve verimi artırmada katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörlerde genellikle oksijenin indirgenme reaksiyonunda yüksek aktivite sağladığı için platin içeren katalizörler tercih edilir. Maliyeti yüksek olan platinin maliyetini azaltmak ve yüzey alanını artırmak için platin yüksek yüzey alanına sahip karbon ile desteklenir. Karbon desteği hem Pt için yüksek yüzey alanı sağlar hem de poröz akım toplayıcı olan GDL ile Pt katalizör arasında elektriksel iletkenlik sağlar (Qi *et al.* 1998).

Elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlarda iyon ve elektronlar ya üretilir ya da tüketilir. Elektrotlarda üretilen iyonlar bir diğer elektrotta tüketilir. Bu durum elektronlar için de geçerli olup dengenin sağlanması için elektronların üretilip tüketileceği yere aktarılması gerekir. Bu durum iyonlar için zordur bunun sebebi ise iyonların elektronlardan büyük olmasıdır ve pil performansında iyonik sebepten ötürü direnç kaybı meydana gelir. Bunu ortadan kaldırmak için iyonik iletim uzaklığının kısa olabilmesi için elektrolitler olabildiğince ince yapılmalıdır. Bunun yanı sıra reaksiyonlar sonucu ürün olarak su oluşmaktadır. Oluşan su pil için dezavantaj olup ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Su ortamdan uzaklaştırılmadıkça zamanla yakıt pilini tıkayarak reaktanların reaksiyona girmesini engeller. Bu yüzden yakıt pillerinde suyun ortamdan uzaklaştırılması çok önemlidir. Yakıt pillerinde reaktanların ve ürünlerin transferi gibi süreçler kütle aktarımı, difüzyon ve akışkanlar mekaniği gibi alanların temel ilkeleri ile açıklanmaktadır (Hilali 2013).

2.2. Yakıt Pili Bileşenleri

Basit bir PEM yakıt pili 3 bileşenden oluşur: membran-elektrot yapısı (MEA), iki adet bipolar tabaka ve iki adet sızdırmaz conta. MEA, ortasında polimer elektrolit membran ve bunun her iki tarafında katalizör tabakası ve difüzyon tabakası bulunduran bir yapıdır (Şekil 2.3).

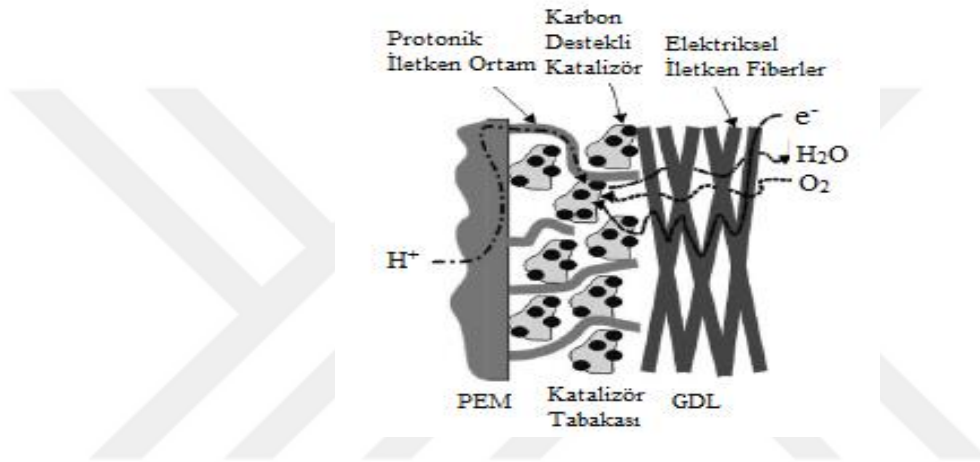


Şekil 2.3. PEM yakıt pilini oluşturan bileşenlerin şematik gösterimi (Fıçıcılar 2016)

PEM yakıt pillerinde kullanılan elektrotlar gaz difüzyon elektrotlarıdır (GDE). Bu elektrotlar reaktanlar ve elektrotlar arasında sınır oluşturduktan sonra nemli gazların geçişini sağlar ve elektrolit ile temas edilen yerde reaksiyon yüzeyi oluşturur. Maksimum gaz geçişini sağlamak için elektrotu oluşturan katalizörün ve karbon destekli maddenin çok ince olması gerekir. Genel olarak membranın her iki tarafında da katalizör madde olarak platin ve alaşımları kullanılır. Katalizör tabakası yaklaşık 5-50 μm kalınlığındadır ve 2-4 μm çapında platin mikro kristaller içermektedir (Kahraman 2009).

Elektrota meydana gelen transferleri 3 ayrı grupta toplayabiliriz. Bunlar; protonların membrandan katalizör tabakasına iletimi, akım toplayıcılar ve gaz difüzyon tabakası

boyunca elektronların katalizör tabakasına iletimi, gaz akış kanalları ve katalizör tabakası arasında reaktanların ve ürünlerin iletimidir (Şekil 2.4). Protonlar, elektronlar ve gazlar katalizör tabakasında bulunan üç ayrı fazdır. Kayıpları en aza indirmek için, bu üç fazın aktarımıyla alakalı olarak, transfer ortamları arasındaki katalizör tabakasının hacimsel dağılımını doğru şekilde ayarlamak, elektrot tasarımı için dikkat edilen bir nokta olmuştur (Litster and McLean 2004).



Şekil 2.4. Bir PEM yakıt pili elektrodunda gazın, protonun ve elektronun transferi (Litster and McLean 2004)

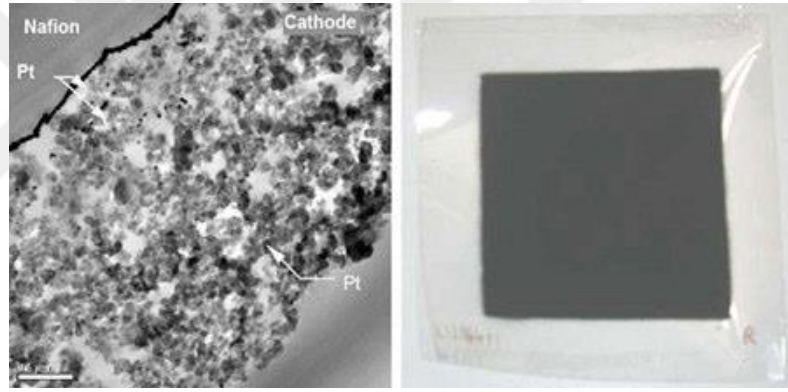
PEM yakıt pilinin önemli bileşeni olan membran polimer bir zar olup proton iletimini sağlar. Bugüne kadar yakıt pilinin geliştirme çalışmalarında baş sırada bu polimer zarların iyileştirilip geliştirilmesi amaçlanmıştır. Buna ilave olarak pahalı olmasından ötürü artık alternatif zar geliştirmek için çalışmalar başlamıştır. Polimer zarlarda yüksek verimi yakalamamız için bu zarın suya doymuş olması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda zarın tam doymuş olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmüştür (Thampan *et al.* 2001).

Membranın;

- Proton geçirgen özellikte olması,
- Mekanik dayanımının yüksek olması,

- Uzun süreli kullanımında ısı ve kimyasal direncinin yüksek olması,
- Su, yakıt (hidrojen veya metanol) oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi
- Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılması için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir (Öztürk 2016).

MEA, yarı reaksiyonların meydana geldiği, PEM yakıt pilinin performansını önemli derecede etkileyen ve PEM yakıt pillerinde hayati rol oynayan bileşendir. MEA reaksiyonun tamamlanmasında protonların anottan katoda geçişine izin verirken elektronları engelleyerek onların bir dış devre aracılığıyla aktarımını sağlar. (Mehta and Cooper 2003). Şekil 2.5’de bir MEA örneği gösterilmektedir.



Şekil 2.5. MEA'nın elektron mikroskobundaki görüntüsü (Ziegler 2005)

PEM yakıt pillerinde kullandığımız membranın kuruduğu zaman proton iyonu iletiminde azalma görülür. Membranda su miktarının fazla olması durumunda ise elektrotlarda su taşmasına yol açar. Böyle bir durumun sonucunda ise GDL su ile dolarak oksijen ve hidrojen gazlarının katalizör tabakasına ulaşmasına engel olur. Bu durumlar pilin performansını ciddi bir şekilde etkiler. Bunların yanısıra yakıt pilinde reaksiyonlar sonucunda meydana gelen ısıнын da uzaklaştırılması gerekmektedir. Yani yakıt pili sıcaklığının sabit tutulma gerekliliği özellikle orta ve büyük ölçekli uygulamalarda uygun bir soğutma sistemine duyulan ihtiyacı ortaya çıkarır (Yıldırım 2011).

Yakıt pilinde kullanılan en iyi membran olan Nafion 1960'lı yıllarda Dupont firması tarafından yapılmıştır. Ticari ismi Nafion olarak bilinen perflorosülfonik asit (PFSA) tabanlı Nafion yakıt pillerinde geniş çaplı kullanım alanına sahip bir membrandır. Bu membran politetrafloroetilen (PTFE) çatısı ve buna asılı olan, sülfonik asit grubuyla sonlanmış florodieter yan zincirlerinden meydana gelmiştir (Öztürk 2016). PEM yakıt pillerinde Nafion kullanılmasında iki avantaj vardır.

- PTFE tabanlı iskelet yapısı olan bu membranların nispeten daha güçlü ve yükseltgeyici/indirgeyici çevre koşullarına karşı daha kararlı olmasıdır.
- PEM yakıt pilinin işletim sıcaklığında, iyi derecede nemlendirilmiş membranın, protonik iletkenliğinin yüksek olmasıdır

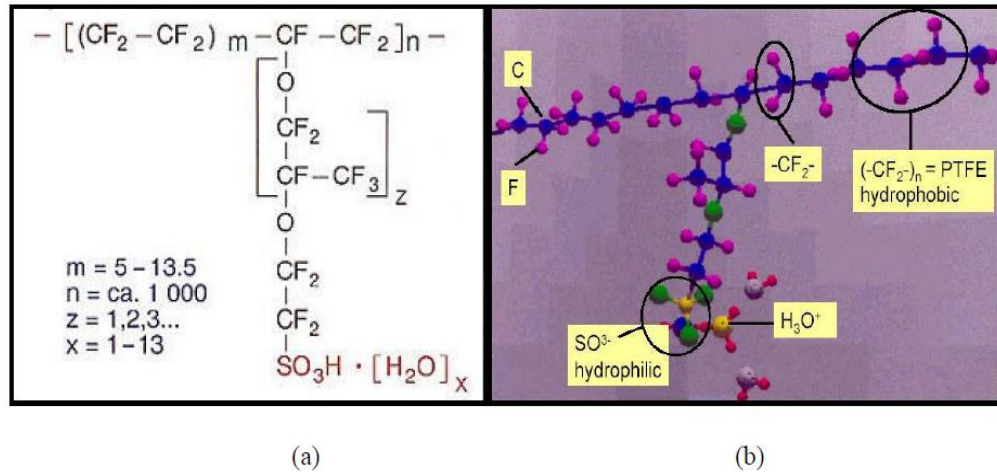
Membranın nemliliği yeterli düzeyde olduğunda, sülfonik asit grubunda bulunan hidrojen iyonları, su moleküllerine bağlanarak hareketli hale gelmekte ve sülfonik asit grupları arasında transfer edilmeye başlanmaktadır (Mehta and Cooper 2003; Wu *et al.* 2014). PEM yakıt pillinde kullanılan polimerik zarların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Polimer zarların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ballard 1990)

Zar	Kalınlık (µm)	Su miktarı (%)	Geçirgenlik (C/cm)
Nafion 117	175	34	0,020
Nafion 115	100	35	0,050
Nafion 112	60	36	0,100
Dov	125	54	0,114
Flemion	120	35	0,076
BAM3G	120	87	-
NASTAI	170	60	-

Bu çalışmada ticari olarak satın alınan Nafion 212 membran olarak kullanılmıştır. Nafion çok yüksek kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptir. Kuvvetli bazlara, kuvvetli

oksitleyici ve indirgeyicilere 125°C'ye kadar kimyasal olarak dayanıklıdır (Denizli 2005). Nafion ve teflonun yapısı birbirine benzemektedir. Şekil 2.6'da Nafionun kimyasal ve atomik yapısı gösterilmektedir.



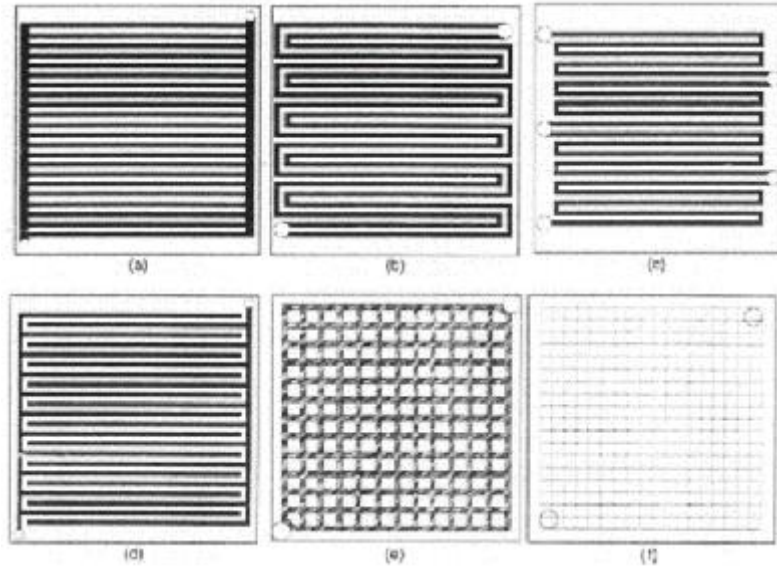
Şekil 2.6. (a) Nafionun yapısı (b) Nafion membranının atomik yapısı (Kahraman 2009)

Suyun transferinde gaz difüzyon ortamının gözenekliliği, kalınlığının ve temas açısının değeri etkin bir rol oynamaktadır. PEM yakıt pilinde, gaz difüzyon ortamı için gözenekliliği %80 olan karbon kâğıtlar kullanılır. Karbon fiberler, katotta açığa çıkan suyun akış kanallarına doğru geçmesi için hidrofilik bir yüzey oluşturur. PTFE'li hidrofobik gözenekler ise reaktan gazların geçişini kolaylaştırmak için bir geçiş güzergâhı görevi görmektedir. Suyun transferi için uygulanan bir diğer yaklaşım ise gaz difüzyon ortamı ve katalizör tabakası arasına hidrofobik özelliğe sahip tabaka yerleştirmektir. Makro gözenekli gaz difüzyon ortamı ve mikro gözenekli tabakadan oluşan yapı PEM yakıt pillerinde gaz difüzyon tabakasını (GDL) oluşturur (Wang *et al.* 2015).

Çift katlı difüzyon ortamı meydana getirmek üzere mikro gözenekli tabaka gaz difüzyon yüzeyinin üzerinde meydana gelir. Bu tabaka genel olarak karbon siyahı ve hidrofobik malzemeden (yaygın olarak PTFE) yapılır. Bu mikro gözenekli katmanlar tam ve düşük nemlendirmede pil performansını artırmada kullanılır. Yakıt pili içerisinde su yönetimini iyileştirmede anahtar rolleri vardır (Blanco and Wilkinson 2014).

Basit bir yakıt pilinde elektrotlar arasında MEA yapısının iki tarafında bipolar tabaka bulunmaktadır. PEM yakıt pilinde bipolar plaka, akımın toplanması, dağıtımı, yığın halinde pillerin birbirinden ayrılması, hücreden akım taşınması, reaktanların ve soğutucu maddenin dışarı taşmaması, reaktanların reaksiyon için homojen dağılması ve ısı yönetimi nedeniyle kullanılır. Yakıt pilinin soğuması için gerekli olan yüzeyler entegre olarak bulunur. Soğutmak için hava ya da su kullanılmaktadır. Yakıt pili verimliliği için bipolar plakaların temas direncinin minimum, elektriksel iletkenliğinin ise maksimum olması istenir (Yıldırım 2011).

PEM yakıt pilinde akış için kullandığımız plakalar reaktanların geçişini sağlar. Bu akış plakaları MEA ile gazın maksimum teması için kıvrımlı yapıda olması gerekir. Bu yüzden farklı akış plaka çeşitleri mevcuttur. Bu plakalar iletkenlik, düşük kirlilik ve düşük maliyet sebebiyle grafitten yapılır. Şekil 2.7’de PEM yakıt pilinde kullanılan farklı akış alanı kanalları verilmiştir.



Şekil 2.7. PEM yakıt pillerinde kullanılan farklı akış alanlarının örnekleri

a) Paralel gaz kanalları, b) Serpantin tipi akış kanalı, c) Mirrored akış alanı, d) Parçalı akış alanı, e) Akış kanalsız gaz difüzyon katmanı, f) Metal ağ akış alanı

PEM yakıt pili için saydığımız bu bileşenler sızdırmaz conta ile korunmalıdır. Bu contalar genellikle bipolar plaka arasında kullanılır. Asidik sıvı çözeltiye, nemli havaya,

hidrojene, mekanik gerilime maruz kalan contaların uzun dönemli dayanıma sahip olmaları yakıt pili için önemlidir (Lin *et al.* 2011). Bu yüzden PEM yakıt pilinin çalışması süresince dayanıklı yapıda olmalıdır.

2.3. PEM Yakıt Pilinde Su Yönetimi

Yüksek akımlarda katotta su birikimi görülür. Bu durum katotta oksijenin indirgenmesi ve 100°C'nin altında oksijen ve hidrojenin tepkimesi sonucu açığa çıkar. Suyun anot elektrottan katoda doğru ilerlemesinde elektro-osmotik çekim, bölgesel basınç, sıcaklık veya konsantrasyon gradyanlarının etkisi vardır. PEM yakıt pili yüksek akıma ulaştığı zaman su oluşur ve bu oluşan su yakıt pilinin bir kısmını kullanılamaz hale getirir. Katotta ve GDL de oluşan su taşması PEM yakıt pilinde sık karşılaşılan bir durumdur. Su taşması gaz akışını engelleyerek reaksiyonların gerçekleşmemesine ve hücre içindeki direncin artmasına etki eder. Bunların sonucunda ise pilin voltajını ve akımını düşürerek pil performansını kötü şekilde etkiler (Carton *et al.* 2012).

PEM yakıt pilinin proton iletkenliğinin daimi olması için nemlendirilmeye ihtiyacı vardır. Membranın yetersiz nemlendirilmesi, azalan dayanım süresinin yanı sıra, protonik direncin artması nedeniyle artan ohmik kayıplara yol açmaktadır (Joo *et al.* 2014). Yakıt pilinde aşırı su bulunması veya yetersiz nemli olması durumunda pilin performansı olumsuz etkilenir. Pilin suyu muhafaza etme/tahliye etme özelliği; gaz difüzyonunun iyi olması ve iyonik iletkenliğin yüksek tutulması arasında iyi bir dengenin kurulması açısından oldukça önemlidir. Sistemde ihtiyaç duyulan güç miktarını hızlı bir şekilde karşılayabilmek için, PEM yakıt pilinde etkin bir su yönetimi yapılmalıdır (Chen *et al.* 2004; Park *et al.* 2012).

PEM yakıt pilindeki ticarileştirme çalışmaları devam ettiği sürece su ve ısı yönetimi üzerine çeşitli araştırmalara ve geliştirmelere hala ihtiyaç duyulmaktadır. Bu araştırma konularından bazıları maddeler halinde sıralanabilir:

1. Isı ve su transferinin modellenmesi için yakıt pili bileşenlerine (polimer elektrolit membran, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, bipolar tabakalar) ait ısı iletkenlik ve temas direnci değerleriyle ilgili güvenilir deneysel verilere ihtiyaç duyulması.
2. PEM yakıt pilinin bileşenleri için yeni malzemeler geliştirilmesi. Özellikle su yönetimi için suyu sevmeyen tahliye edebilen yeni katalizör veya birikimini engelleyecek GDL tasarlanabilir.
3. Yakıt pilindeki her bir bileşende meydana gelen su ve ısı transferi mekanizmasının net bir şekilde anlaşılması. Membranın kuruması, katot katalizör tabakasında suyun üretilmesi, anot ve katot elektrot arasındaki su dengesi, suyun MPL ve GDL boyunca taşınımı, GDL yapısının ve morfolojisinin suyun taşınımı üzerine etkisi.
4. Pilde suyun bulunduğu yerlerin tespit ederek azot gazı ile süpürülerek uzaklaştırılması ve GDL'nin malzemelerinin ve tasarımının geliştirilmesi.
5. Su transferiyle alakalı olan parametrelerin ve optimum hücre performansı koşullarının etkin şekilde belirlenmesi için, bütün sistemin kontrol altında tutulmasını sağlayacak programlama araçlarının geliştirilmesi (Kandlikar and Lu 2009).

PEM yakıt pilinde, etkin su yönetimi sağlamak için kesin yöntemler olmasa da yürütülen çalışmaları iki başlıkta inceleyebiliriz. Birincisi, basınç düşüşü, sıcaklık yükselmesi, ters yönde akışın sağlanması gibi yakıt pilinin işletimiyle alakalı parametrelerin değiştirilmesidir. İkincisi ise gaz akış alanı, membran elektrot yapısı ve gaz difüzyon tabakası gibi yakıt pilinin ana bileşenlerinin optimum tasarımının sağlanmasıdır (Chen *et al.* 2004).

PEM yakıt pilinde anotta bulunan su hücreye nemli hidrojen gazı ve membran boyunca geri difüzyon yoluyla taşınırken, elektro-osmotik çekim ve tükenen hidrojen yoluyla hücrenin dışına çıkmaktadır. Katot tarafında, suyun hücreye taşınımı nemli hava indirgenme reaksiyonunun sonucunda oluşan su ise elektro-osmotik çekimle olurken tükenen hava ile geri difüzyon sonucu su hücre dışına çıkmaktadır. Membranda kalan su miktarı anot ve katot tarafında bulunan su miktarı ile belirlenir. Fazla miktardaki su, elektrotlarda, gaz difüzyon tabakalarında ve akış kanallarında birikmektedir (Nakajima *et al.* 2007).

Suyun hareketine ilişkin öncelikli olarak gerçekleşen durum, elektro-osmotik çekim gücü yoluyla oluşan yüksek su basıncı ve katot elektrot tarafında katalizör tabakası-membran ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucu, suyun anot tarafına itilmesi iken; daha sonra gerçekleşen durum ise, katalizör tabakası-GDL arasında biriken suyun, gaz difüzyon tabakasının gözenek geometrisine ve hidrofobikliğine bağlı olarak değişen ve suyun akış kanalına doğru akışını belirleyen eşik basıncını geçerek, akış alanına doğru ilerlemesidir (Park *et al.* 2012).

Lee *et al.* (2015) düşük sıcaklıklarda çalışan pillerde yoğunlaşan suyun katalizör ve gaz difüzyon tabakasından uzaklaştırılmasının zor olduğunu belirtmiştir. Bunun çözümü için gaz kanalları ve katot elektrot katalizör tabakası arasında basınç farkı oluşturup havanın katot elektrotta akış hızını düşük seviyede tutmuştur. Bu yöntemin suyun gideriminde etkin olduğu, şeffaf yakıt pili test sistemi kullanılarak doğrulanmıştır.

Kahveci ve Taymaz (2014), PEM yakıt pilinden elde edilen gücü etkileyen faktörlerden bazılarının pil sıcaklığı ve nemlendirme sıcaklığı olduğunu ifade etmiş olup yaptığı çalışmada hidrojen ve oksijen gaz akış hızları için maksimum güç yoğunluğuna sırası ile 4,91 L/dak ve 3,45 L/dak değerlerinde ulaşmıştır. Membranın yeterli nemli olması, katalizör tabakası ve GDL’de su taşması gibi iki zıt durumu dengelemek için uygun su yönetimine ihtiyacımız vardır. Membranın yeterli nemlendirilmesi için gönderilen gazların ya tamamının ya da bir kısmının nemlendirilmesi gerekir. Ancak düşük sıcaklıklarda, yüksek nemlendirme seviyelerinde ve yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği zamanlarda, yakıt pili içerisinde bulunan gaz, su buharından ötürü aşırı doygun duruma gelmekte ve katot tarafında yoğunlaşma meydana gelmesi sonucu hücre performansında düşme yaşanmaktadır (Li *et al.* 2008).

Hücrede bulunan fazla su performans kaybına anında sebep olmasa bile birkaç mekanizmadan ötürü performans düşüşlerine sebep olabilir. Polimer elektrolit membran, suyla temasta kaldığında su emildiği için yüksek seviyede iç gerilime sebep olabilir. Bu durum katalizör tabakasının ve ara yüzeylerin bozulmasına sebep olmaktadır. Belli şartlar altında çalışma durduğunda katalizör tabakasında kalan suyun

donması hem katalizör tabakasında hem de difüzyon tabakalarının ara yüzeyinde ciddi zararlara yol açabilir. Bu yüzden sistemi kapatma aşamasında kalan suyu uzaklaştırmak için inert gaz geçirerek temizlenmelidir (Kumbur and Mench 2009).

PEM yakıt pilinde aşırı su taşma olayına sebep olur. Bu durum pilde performans kaybına yol açar. Taşma yüksek akımlarda meydana gelse bile suyun birikmesi, gaz akış hızının düşük olması ve sıcaklığın düşük tutulması ya da akış kanallarından suyun uygun şekilde giderilmemesi gibi durumlarda işletimin yapıldığı bütün rejimler boyunca geçerli olabilmektedir. Taşma olayı anot ve katot elektrotlarda görülse bile oksijenin indirgenme reaksiyonundan dolayı katot elektrot tarafında ki katalizör tabakası için daha kritik olmaktadır.

2.3.1. Gaz difüzyon tabakası (GDL) ve su yönetimi

Gaz akış kanalı ve katalizör arasında bulunan GDL, hücrede katalizör kullanımını ve bu hücreden elde edilen performansı kontrol eder. Gazların katalizöre ulaşmasına yardımcı olan ve katalizöre fiziksel destek sağlayan GDL, aynı anda su buharını membrana ileterek membranın nemliliğini ve iyon iletkenliğini sağlarken katalizör tabakası-membran arasında suyun tahliyesini sağlar (Park *et al.* 2012).

GDL'deki su, kapiler basıncın etkisi ile katalizör tabakasından akış kanallarına doğru hareket eder. Diğer yandan reaksiyonun devamı için reaktan gazların zıt yönlerde difüzyon gücüne sahip olması gerekir. Eş zamanlı gerçekleşen bu iki fazlı akış GDL'nin hidrofobiklik, gözeneklilik, kıvrımlılık gibi özellikleriyle ayarlanabilmektedir. Hidrofobik bir kaplama gaz difüzyonunu farklı şekillerde etkileyebilir: (i) suyla temas açısını artırarak kapiler basıncı yükseltme (ii) kuru malzemelerin difüzyon yapısını modifiye etme (iii) termal iletkenlik gibi bazı özellikleri etkileme (Biesdorf *et al.* 2015).

GDL tabakasının geniş ölçekte gözenekli olması ve katot elektrotta taşma olayı görülmesinden dolayı pil performansı olumsuz olarak etkilenir. Açığa çıkan ve elektro-osmotik çekimle transfer edilen su, GDL ve katalizör ara yüzeyinde hidrolik basınca

sebepler olur. Yüzeyde bulunan hidrofobik gözenekler suya karşı direnç oluşturur. Ara yüzeyde ise su damlalarının oluşumu gözlenir.

PEM yakıt pillerinde membran elektrot yapısı içerisinde, katalizör tabakasında olduğu gibi, gaz difüzyon tabakası boyunca suyun hareketliliğini ve gaz geçirgenliğini kontrol etmek için çok önemli olan parametrelerden biri, suyun aşırı derecede yüzeyden itilmesidir (Joo *et al.* 2014).

Süperhidrofobik yüzeyler düşük yüzey enerjili malzeme kullanımı ve uygun ölçüde pürüzlü bir yüzey oluşturarak hazırlanır. Gaz difüzyon ortamında gözenek oluşturmak için kullanılan malzemenin üstlendiği roller bulunmaktadır. Bunlar: ilk olarak gözenek yapısını kontrol altına alma, ikinci olarak yüzeye hidrofobiklik kazandırmak için pürüzlü bir yapı sağlama. GDL yüzeyi süperhidrofobik yapılırken gözenek oluşturmada kullanılan malzeme vasıtasıyla hem gözenek yapısı kontrol altına alınır hem de difüzyon ortamında içeride kalan gözenekler suyun transferini kolaylaştırmak için hidrofilik özellikte olur (Wang *et al.* 2011-b; Joo *et al.* 2014).

Gaz difüzyon ortamı, katalizör tabakası ve bipolar tabakası arasında etkili bir temasın kurulmasında yardımcı olur. Bu gaz difüzyon ortamı aynı zamanda elektriksel olarak iletkenidir. Gaz difüzyon ortamı yüksek nemlendirmede taşmayı engellerken düşük nemlendirmede ise membranın kurumaması sağlanır. Kalınlık, gözeneklilik, geçirgenlik ve hidrofobiklik su yönetiminde gaz difüzyonunun verimliliğini etkileyen faktörlerdendir (Latorrata *et al.* 2014). Buna ek olarak katalizörün zamanla karbon kağıdı içine nüfuz etmesinin ve bu yüzden aktif katalizör kaybının olmasının önüne geçmektedir (Qi and Kaufman 2002).

Nam *et al.* (2009) taramalı elektron mikroskopisi kullanarak, PEM'deki gözenekli yapılarda su buharının yoğunlaşmasını ve tabakalar boyunca ilerleyişini inlemiştir. Katalizör tabakası-GDL ara yüzeyinde gözenek boyutunda farklılık fazla olduğu için su doygunluğu fazla olmuştur. Katalizör-GDL ara yüzeyindeki su damlalarının, katalizör

tabakasına olan difüzyonu ve burada gerçekleşen reaksiyonu nasıl etkilediği sayısal simülasyonlar yapılarak açıklanmıştır.

2.4. PEM Yakıt Pili Katalizörleri

Geçmişten günümüze kadar PEM yakıt pilini geleneksel enerji kaynaklarıyla rekabet edebilmesi için hem de ticarileşmesi için günümüzde önemli çalışmalar yürütülmektedir. Dolayısıyla uzun süre dayanıklılığını koruyabilen, maliyeti düşük ve yakıt pili performansı yüksek katalizörlerin geliştirilmesi PEM yakıt pillerinin ticarileşebilmesi açısından önemli bir role sahiptir (Chung *et al.* 2009; Lobato *et al.* 2010).

Katalizörün aktivitesi, reaksiyona giren katalizörün yüzey alanı ile orantılıdır. Aktif yüzeyi artırmak için kullandığımız katalizör parçalarının çapı küçültülmelidir. Ancak, metal nanopartiküllerin spesifik aktivitesi azalan parçacık boyutu ile azaltılabilir. Bu yüzden katalizörler, yüksek yüzey alanlı bir substrat üzerine desteklenirler (Antolini 2008). Katalizör karışımının bileşimi, bütünlüğü, morfolojisi, tanecik boyutu, elektronik durumu gibi parametreler yüksek derecede etkin katalizörler elde edebilmek için kontrol edilmelidir (Bae *et al.* 2010).

Aktif yüzey alanlarını artırmak için katalizörler yüksek yüzey alanına sahip malzemeler üzerine desteklenir (Daş 2014). PEM yakıt pillerinde destek malzemesi olarak iyi elektriksel iletkenliğe ve yüksek korozyon direncine sahip olan karbon kullanılır (Gloaguen *et al.* 1997). Yapılan son çalışmalarda, karbon desteğinin fiziksel özelliklerinin büyük ölçüde yakıt pili katalizörünün elektrokimyasal özelliklerini etkileyebilir olduğu ortaya koyulmuştur (Antolini 2009).

2.5. PEM Yakıt Pili Katalizörlerinde Kullanılan Destek Malzemeleri

Platin, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının her ikisi için de yüksek katalitik aktive sağlar bu nedenle PEM yakıt pillerinde anot ve katot elektrotları için kullanılan

temel metaldir (Costamagna and Srinivasan 2001). Eđer platin verimli bir şekilde kullanılabilirse PEM yakıt pillerinin performansı da artırılabilir (Nørskov *et al.* 2004). Ancak platinin pahalı bir metal olması nedeniyle yakıt pillerinin yaygın kullanımı ve ticarileşmesi önünde büyük bir engeldir. Dolayısıyla platin miktarı azaltılmalı, daha aktif katalizörler kullanılmalıdır.

2.6. Karbon Destekli Katalizörler

Platinin yüzey alanını artırmak için genellikle yüksek yüzey alanına sahip karbon destek olarak aktif karbon, karbon siyahı, karbon nanotüpler ve karbon aerojeller kullanılırlar (Sharma *et al.* 2009; An *et al.* 2010). Vulcan XC-72 karbon siyahı üstün özellikleri sayesinde çok daha yaygın olarak tercih edilen bir katalizör desteğidir (BaeH *et al.* 2010). Son yıllarda nanoyapılı karbonlar, seramik ve polimer malzemelerin de yakıt pili katalizör desteği olarak kullanımı önerilmiştir (Antolini 2012).

Kullanılan karbon destekler metalin yüzeyini artırırken aynı zamanda elektriksel iletkenliği sağlarlar. Bu karbon malzemeler 3 tipten;

- Mikropor (<2 nm)
- Mezopor (2-50 nm)
- Makroporlardan (>50 nm) oluşmaktadır.

Pt parçacıkları çok küçük olmamalıdır. Aksi takdirde mikroporlara giderek yakın pilinde membran elektrolitin metal ile temas etmesini engelleyerek performans düşüşüne sebep olur. Bu yüzden destek malzemesinin tercihi ve parçacık boyutlarına dikkat etmek gerekir. İdeal bir katalizör desteğinin yüksek yüzey alanı ile destek üzerinde yüksek metal yüklemesi ve metal parçacıkların yüksek dağılımı elde edilebilir (Memioğlu 2012).

2.7. Metal Oksit Destekli Katalizörler

PEM yakıt pillerinin kısa ömrü ve çalışma sırasındaki performans düşüşü yaygınlaştırılmasının önünde engel teşkil etmektedir. PEM yakıt pili ömrünü kısaltan en önemli etkenlerden biri zayıf su yönetimi ve destek malzeme olarak kullanılan karbonun oksitlenerek iletkenliğini kaybetmesidir. Zayıf su yönetimi, PEM yakıt pilinde katot tarafında reaksiyon sonucu oluşan suyun uzaklaştırılmayarak katalizör ve gaz difüzyon tabakasındaki, kanalları ve gözenekleri tıkayarak oksitleyicinin geçişine engel olmakta ve tepkime verimini de düşürmektedir. Bunlara ek olarak metal ve destek malzemeleri arasındaki etkileşim uygun boyutlardaysa platinin etkinliği artabilir. Bundan dolayı farklı destek malzemeleri üzerine platin katalizörler hazırlanarak farklı çalışmalar yapılmıştır.

Son zamanlarda farklı geçiş metali oksitleri, karbon destekli platin katalizörlerin uzun süreli dayanımını, güçlü metal-destek etkileşimi ve metal oksitler ile bitişik Pt atomları arasındaki etkisini temel alarak iyileştirmek için kullanılmıştır (Liu 2006; Liu 2007). Yapılan bir çalışmada TiO_2 nin asidik ortamda son derece kararlı olduğu belirlenmiştir (Kim 2007; Sathiyarayanan 2008).

X. Liu *et al.* (2010) yaptığı çalışmada, $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ katalizörü hazırlamış ve PEM yakıt pili için katot katalizörü olarak kullanmıştır. $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ ve Pt/C katalizörlerinin uzun süreli dayanıklılığının karşılaştırılması, tek hücre performansı, çevrimsel voltametri (CV) eğrisi ve polarizasyon eğrisi değerlendirilerek gerçekleştirmiştir. Bir başka çalışmada da $\text{Pt/TiO}_2/\text{C}$ katalizörleri hem PEMFC (Shim 2001) hem de doğrudan metanol yakıt pili (DMFC) katot katalizörü olarak kullanılmıştır (Xiong 2004).

Wen-Kai ve arkadaşları (2008), düşük nem koşullarında anodun katalizör tabakasına higroskopik-alüminyum partiküllerin eklenmesinin fizibilitesini araştırarak düşük nem koşullarında anodun su molekülünün hidrosil gruplarını çekebilen alumina yüzeyinde bulunan Lewis asit yerlerini kullanmak sureti ile anodun nemliliğini geliştirmeyi amaçlamıştır (Milosavljevic 2003; Hu 2001). Yüksek BET yüzey alanına sahip alumina

parçacıkları, bir ultrasonik teknik kullanılarak anot katalizör tabakasına ilave etmiştir. Anot elektrotunun ıslanabilme özelliği, sabit damla yöntemi ile belirlenmiştir.

Bir başka çalışmada (Vladimir *et al.*), bir dizi rutil metal oksit MO_2 ($M=Ti, Sn, Ta, Nb, Hf, Zr$) üzerinde desteklenen $n=\{1,2,3\}$ platin katmanlarının aktivitesi ve kararlılığı araştırılmıştır. Uygun bir oksit desteği, Pt / C katalizörlerinde karbon korozyonu ve platin çözünmesi sorununu hafifletebileceği görülmüştür. Bu oksitlerin çoğu yalıtkan (TiO_2, SiO_2) veya en iyi durumda geniş bant aralıklı yarıiletkenlerdir (WO_3, SnO_2, NbO_2). Bu problem, desteklere az miktarda katkı maddesi eklenerek verimli bir şekilde ele alınabilir (Saha 2007; Park 2007; Haas 2008). Doping, oksitlerin iletkenliğini artırabilir ve hatta bazı durumlarda iletkenlik değerleri Vulcan-C desteğinin iletkenliğini bile aşabilir (Antolini 2009).

Xin Liu *et al.* (2010) çalışmasında Pt/ TiO_2 /C katalizörlerini, proton değişimli membranlı yakıt pili (PEMFC) için katot katalizörleri olarak kullanmıştır. Pt/C ve Pt/ TiO_2 /C katalizörleri üzerinde yapılan karşılaştırmalı çalışmalar fiziksel ve elektrokimyasal tekniklerle yürütülmüştür. Pt/ TiO_2 /C katot katalizörleri kullanan PEM yakıt pilinin çıkış performansında bozulma, Pt/C katalizörlerini kullananlardan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Pt/C katalizörlerinin partikül boyutu, hızlandırılmış yaşlandırma deneyinden sonra 5.3 ile 26.5 nm arasında önemli ölçüde artmaktadır. Pt/ TiO_2 /C katalizörlerinin ortalama parçacık boyutu yaşlandırma deneyinden önce 7.3 nm ve yaşlandırma deneyinden sonra 9.2 nm'dir. PEM yakıt pilinde Pt / TiO_2 /C katalizörlerinin uzun süreli dayanıklılığının Pt/C katalizörlerinininkinden çok daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Sangho Chung *et al.* (2015) çalışmalarında, atomik katman birikimi (ALD) ile TiO_2 kaplı Pt /C'nin (TiO_2 / Pt / C) hazırlanışını ve polimer elektrolit yakıt pillerinde dayanıklı bir katot katalizörü olarak kullanılmak üzere TiO_2 /Pt/C ihtimalinin incelenmesini göstermiştir. Çevrimsel voltametri sonuçları, 2 nm koruyucu tabakaya sahip olan TiO_2 /Pt/C katalizörünün, Pt /C katalizörlerine kıyasla oksijen indirgeme reaksiyonu için benzer etkinlik gösterdiği ve aynı zamanda iyi dayanıklılık

gösterdiklerini ortaya koymuştur. 10 atomik katman birikimi (ALD) çevrimiyle hazırlanan $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{C}$, bozunma testinden sonra %70 oranında bozunmuştur; Pt/C ise aynı koşullarda %92 korozyona uğramıştır. Atomik katman birikimi (ALD) tarafından TiO_2 ultra ince katmanı, PEM yakıt pilleri için umut verici bir katot katalizörü olarak $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{C}$ 'ye yol açan dayanıklılık ve aktivite arasında iyi bir denge kurmuştur.

2.8. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Metallerin, destek malzemeler üzerine birçok farklı yöntem kullanılarak depozisyonuyla katalizörler elde edilebilmektedir. Katalizör hazırlamak için genel olarak, emdirme (impregnation), çöktürme (precipitation) ve mikro emülsiyon (microemulsion) yöntemleri kullanılmaktadır (Schwarz 1995). Bunlara ek olarak sol-jel, iyon değişim, ultrases, süperkritik akışkan ve mikrodalga yöntemleri de katalizör hazırlamak için kullanılan yöntemler arasındadır. Bu katalizör hazırlama yöntemlerinin hepsinde, katalizör olarak kullanılacak metallerin destek malzemeler üzerine homojen dağılmasını sağlamak ve katalitik yüzey alanını artırmak için parçacık boyutunu küçültmek amaçlanmıştır.

Emdirme (impregnation) yöntemi, bu yöntemin temel prensibi aktif komponent çözeltisinin destek malzeme üzerine emdirilmesidir. Bu emdirme işlemi hazırlanan çözeltinin damla damla destek malzeme üzerine damlatılıp kurutulması ile gerçekleştirilir (Hoogers 2003). Emdirme işlemi tamamen bittikten sonra katalizörler kurutulur ve kalsinasyon ile metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır.

Çöktürme (precipitation) yöntemi, iki ya da ikiden fazla çözeltinin belirli bir pH değerine gelene kadar kuvvetli bir asit ya da bazın yavaş yavaş çözelti içerisine eklenerek sürekli karıştırılması ile çöktürme prensibine dayanmaktadır (Hoogers 2003). Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Dolayısıyla çöktürme işlemi devamlı karıştırmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır.

Süperkritik akışkan yöntemi, bir süperkritik akışkan içerisindeki bileşiğin (prekürsör) çözünmesi ve destek malzeme üzerine emdirilmesi ile katalizör hazırlanmasıdır (Zhang 2006).

Mikroemülsiyon yöntemi, sulu çözelti içindeki reaktiflerin yüzey aktif maddeler (surfaktan) tarafından hapsedilmesi prensibine dayanır. Emülsiyon, bir fazın diğeri içinde damlalar halinde mekanik olarak dağıtılması ile oluşur ve yüzey aktif madde ilavesi ile bu dağılım kararlı hale getirilir (Lu 1997). Yüzey aktif maddeler oluşum reaksiyonu sırasında sadece uygun ortam sağlamakla kalmayıp ayrıca çekirdek büyümesi, topaklaşma ve çökelmeyi içeren oluşum sürecini de etkiler (Quintela 2003). Bu yöntemde üretilen tanelerin kristal yapılarının geliştirilebilmesi için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır.

Mikrodalga yöntemiyle, sulu çözelti içindeki reaktiflerin mikrodalga enerjisiyle çözücü yardımıyla doğrudan destek malzeme üzerine depozisyonu sağlanarak katalizörler elde edilebilmektedir. Mikroemülsiyon yönteminde olduğu gibi yüzey aktif maddelerde kullanılabilmektedir. Mikrodalga şartlarında geleneksel yöntemlere göre hem reaksiyon süresi çok kısa hem de reaksiyon kinetiği ve mekanizması aynıdır. Reaksiyon süresinin bu derece kısa olmasının sebebi reaksiyon karışımının kısa bir sürede ısınmasıdır (Mikrodalga enerjinin ısıya dönüşmesi olayının ve bu dönüşen ısının reaksiyon karışımına doğrudan iletilmesi şeklinde olmasıdır). Mikrodalga enerjisinin transferiyle yüksek moleküler enerji üretilir ve bununla beraber saatler ve hatta günler gerektiren reaksiyonlar, dakikalar içerisinde tamamlanabilmektedir.

2.9. Mikrodalga Isıtma Yöntemi ve Temelleri

2.9.1. Mikrodalga ısıtma teorisi

Mikrodalga ısıtma da temel prensip, dielektrik malzemenin yüksek frekanslı elektrik alanına yerleştirilerek enerjiyi yutmasına dayanır. Mikrodalgalar, dielektrik malzemeye etki ettiklerinde iç elektrik alanı oluştururlar. Malzemenin içinde direnç göstermesi ile

direnç kayıplarına sebep olduğu için elektrik alanının zayıflamasına sebep olur. Bu durum ısınmalara sebep olur. Bu kayıpları aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$\tan\delta = \xi / \epsilon \quad (2.1)$$

ξ = Malzemenin dielektrik kayıp faktörü

ϵ = Malzemenin bağıl dielektrik sabiti

$\tan\delta$ = Emilen enerjiyi ısıya çevirme yeteneği

Aynı zamanda $\tan\delta$ malzemenin emdiği enerjiyi ısıya çevirebilme yeteneğinin bir göstergesidir (Akagün 2006). Aşağıda Çizelge 2.2 de metalik nanoyapıların sentezinde mikrodalga ısıtma yönteminde kullanılan bir takım çözücülerin fiziksel parametreleri verilmiştir. Su, alkol, DMF ve etilen glikol yüksek dielektrik kayıp faktörüne ve yüksek indirgenme kabiliyetine sahiptir. Bu yüzden mikrodalga hızlı ısıtma için ideal çözücülerdir. Mikrodalga ısıtma bu çözücüler içinde çeşitli metallerin (Ni, Pt, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Au) nanoparçacık sentezinde kullanılmıştır.

Çizelge 2.2. Mikrodalga ısıtma için bazı çözücülerin fiziksel parametreleri

Çözücü	B.p.[°C]	ϵ	ξ	$\tan\delta$
Su	100	78,3	12,3	0,157
Metanol	65	32,7	20,9	0,639
Etanol	78	24,3	6,1	0,200
N,N- dimetilformamit (DMF)	153	36,7	-	-
Etilen glikol (EG)	198	41,0	41,0	1,000
N- metil prolidon (NMP)	202	32,0	8,9	0,277

Dielektrik özellik sıcaklıkla değişir. Dielektrik bir madde alternatif elektrik alanına maruz bırakıldığında, maddedeki dipoller elektrik alanı ile kendilerini yönlendirmek isterler (Strauss and Trainor 1995). Yönlendirmede ihtiyaç duyulan enerji alan tarafından sağlanır. Dipollerin hareket yetenekleri ise maddenin iç kuvveti ile ilişkilidir.

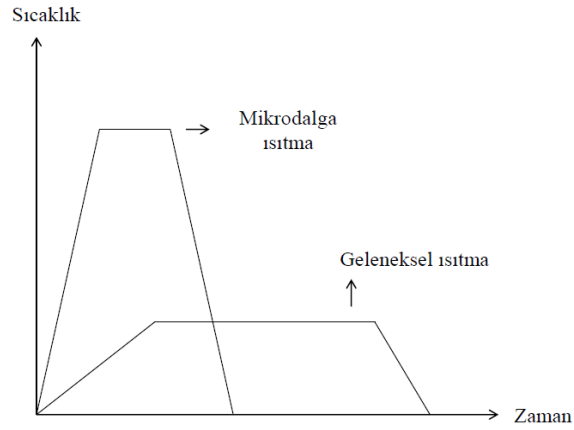
Hareket ne kadar kolaysa moleküller arası sürtünme o kadar az olur ve buna bağlı olarak üretilen ısı da azdır. Bunların aksine, sürtünme fazla olunca ısı üretimi de fazla olur. Malzemeler mikrodalga enerji gücünü dipol rotasyon (dönme) ve iyonik kondüksiyon olmak üzere iki ana mekanizma ile alırlar.

Dipol rotasyon sürekli veya indüklenen dipollere sahip olan moleküllerin ısıtımının elektrik alan bileşeni ile sıraya konmasını sağlar. 2450 MHz de alan saniyede 4.9×10^9 kez salınır (titreşir) ve moleküllerin ahenkli hareketleri ısı üretir (Alas ve Güler 2001).

İyonik kondüksiyon ise, titreşen elektrik alan ile çözünen iyonların hareketidir. Bu iyonların boyu, şarjı ve kondüktivitesine bağlı olan ve çözücü ile oluşan sürtünme kayıplarından dolayı ısı üretimi meydana gelir (Strauss and Trainor 1995). Mikrodalga enerji gücünün ısıya dönüşmesi, sadece malzemenin kapladığı hacim içinde meydana gelir ve etrafı soğuk kalır. Yani, ısıya dönüşen elektrik miktarı sadece malzemeyi ısıtmak için kullanılır. Böylece klasik ısıtma işlemleri ile karşılaştırıldığında, mikrodalga enerji gücünün kullanılması çoğu hallerde enerji tasarrufu sağlar (Kuşlu ve Bayramoğlu 2002).

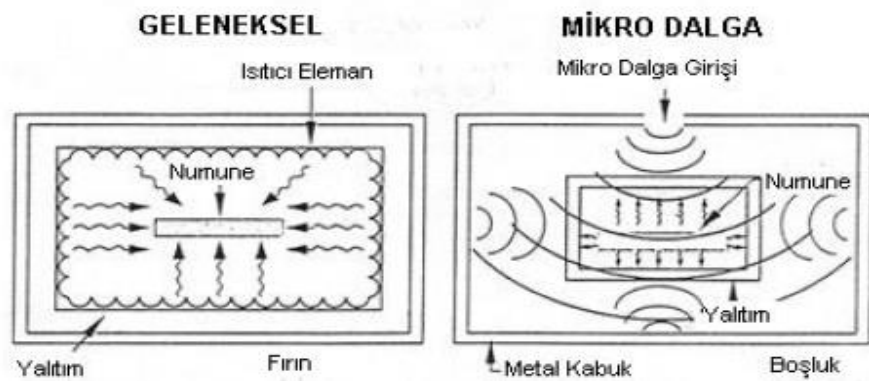
2.9.2. Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtmanın kıyaslanması

Mikrodalga ısıtma klasik ısıtmaya karşı sayıca üstünlük sağlar (Şekil 2.8). Klasik ısıtmada malzemenin yüzeyi sertleşir ve bunun sonucunda ısı ve kütle geçişinde yavaşlama olur. Klasik ısıtmada kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon gibi ısı transfer yöntemleri kullanılırken, mikrodalga yönteminde ise elektromanyetik enerji ve moleküler etkileşimle maddeye nüfuz eder ve volumetrik ısınmayı gerçekleştirerek malzemenin merkezinden yüzeyine ilerler. Merkezden yüzeye doğru olmasının sebebi suyun uzaklaşmasının ve difüzyonun daha kolay olmasıdır. Bu yüzden maddenin merkezi yüzeyden daha sıcaktır. Hızlı ısı transferi ve proses süresinin kısalığı mikrodalga proseslerinin diğer üstünlükleridir (Tekin 2010) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Geleneksel ve mikrodalga dielektrik ısıtma için sıcaklık-zaman farklılığı (Tierney and Lidström 2005)

Geleneksel ısıtmada ısı iletkenliği etkilidir. Mikrodalga yönteminde ise moleküllerin tek tek ısıtılması ile sağlanır. Mikrodalga ısıtma sistemi ucuz ve hızlı olduğu için zamandan ve enerjiden tasarruf sağlar. Geleneksel ısıtmada dışarıdan ısı alınarak ısıtılırken, mikrodalga ısıtmada ise dalgalar malzemenin iç kısmından geçmesiyle ısıtır. Aşağıda Şekil 2.9'dan da görüldüğü gibi malzemeyi ısıtmanın akımı temel gradiyentleri geleneksel ısıtmanın tersidir.



Şekil 2.9. Geleneksel ve Mikrodalga fırınlarda ısıtma patternleri (Sutton 1989)

2.9.3. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması

Mikrodalga ısıtma (MWI) uygulamaları kimyada geniş bir yelpazaya sahiptir. Mikrodalga dielektrik ısıtmanın, organik ve inorganik sentezlerde (Kappe and Dallinger 2009) kullanımının yanı sıra daha yüksek reaksiyon seçiciliği ve aşındırıcı olmayan, ucuz, çevre dostu katalizörlerin (Ashry and Kassem 2006) hazırlanmasında yeni ve umut verici bir yöntem olarak büyük bir dikkat çekmektedir. Bu ısıtma yöntemi metalik nanoyapılı malzemeleri hazırlamak için de kullanılabilir. Örneğin, Ru, Ag, Pt, PtNi, Cu nanoparçacıkları, ZrO₂, Ag nanotelleri mikrodalga ısıtma kullanılarak hazırlanmıştır. (Tsuji *et al.* 2005).

PEM yakıt pilinde katalizör reaksiyonlarda etkin bir role sahiptir. Fakat emdirmeye ve kolloid gibi bazı katalizör hazırlama yöntemleri metal parçacıklarının birleşmesine sebep olur. Bu yüzden yakıt pilinin performansını artırmasında etken olan katalizörün iyi hazırlanması gerekir. Mikrodalga sentez; hızlı, basit ve etkili bir yöntem olarak nanomalzemelerin hazırlanması üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir (Xizhao *et al.* 2011).

Mikrodalga yönteminde bir tepkimede sıcaklık artışı dielektrik sabitinin yüksek olması nedeni ile hızlıdır. Mikrodalga yönteminde sistem sıcaklığı homojen olarak dağılır. Bu iki nokta mikrodalga destekli kimyasal indirgeme işlemine göre Pt/C katalizörlerin sentezi için önem taşımaktadır (Zheng *et al.* 2012). Karbon destek de mikrodalgaya duyarlı malzemedir.

Lee *et al.* (2015) yaptığı çalışmada 75 ml EG, 25 ml izopropanol asit ve 104 ml H₂PtCl₆ karışımına 100 mg grafen oksit katıp 2 dakika boyunca 700 W mikrodalga yöntemi uyguladıktan sonra 0,5 molar HNO₃ çözeltisini damla damla ilave ederek Pt nanopartiküllerinin birleşmesini engellemiştir.

Lebegue *et al.* (2011) MWI yöntemiyle yüksek aktif yüzey alanına ve oksijen redüksiyon reaksiyonunda daha iyi kinetik parametrelere sahip Pt/C katalizörleri

hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörlerin parçacık boyutu ortalama 2.5 nm ve parçacık aglomerasyon seviyesi ihmal edilebilir seviyededir.

Tsuji *et al.* (2005)'de bazı örnekleri kullanarak metalik nanoyapıların sentezinde mikrodalga dielektrik ısıtmanın avantajlarını aşağıdaki gibi göstermişlerdir.

- Çözeltinin üniform ısıtılması (daha kısa bir kristalleşme zamanının yanı sıra daha homojen bir çekirdekleşme elde edilmesini sağlar)
- Çok kısa termal indüksiyon periyodu (enerji tasarrufuna yol açar)
- Reaksiyon bölgesinde lokalize yüksek sıcaklıkların üretimi (metalik iyonların indirgenme oranını artırır)

Konveksiyon süreçlerin olmaması, kontrol kolaylığı ve düşük maliyetli olması mikrodalga ısıtmanın sağladığı diğer avantajlarıdır. Tüm bu avantajlar sayesinde daha iyi kristal metalik nanoyapılar bir kap içinde birkaç dakika içerisinde sentezlenebilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

PEM yakıt pillerinin katalizörlerinde kullanmak için kimyasal açıdan dayanıklı destek malzemelerine duyulan ihtiyaç alternatif malzemelerin sentezini gerektirmiştir. Bu çalışmanın amacı PEM yakıt pili katalizörlerinde destek malzemesi olarak kullanılabilecek, kimyasal olarak dayanıklı, uzun dönem yakıt pili çalışmalarında meydana gelebilecek olan karbon oksidasyonuna karşı direnci yüksek katalizörler sentezlemektir. Bu çalışmada öncelikle katot elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılan karbon destekli platin katalizörlerdeki karbon destek yerine farklı yüzey alanlarına sahip titanyumdioksit (TiO_2) ve alümina (Al_2O_3) ile karbon siyahı (C) kompozitleri oluşturarak katalizör destek malzemesi hazırlanmıştır. Daha sonra platin nanoparçacıkları bu destek üzerine hızlı, basit ve etkili bir yöntem olan mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak oluşturulup hazırlanan katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

3.1. Deneysel Yöntem

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada iletken polimer/karbon kompozit hazırlamak için Cabot firmasından temin edilen Vulcan XC72 karbon siyahı kullanıldı. Destek malzemesi olarak her biri farklı yüzey alanlarına sahip olmak üzere TiO_2 ($240 \text{ m}^2/\text{g}$, %99,7 ve $45 \text{ m}^2/\text{g}$, %99,9, Alfa Aesar) ve Al_2O_3 ($220 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $30 \text{ m}^2/\text{g}$, Alfa Aesar) kullanıldı. Hazırlanan kompozit üzerine Pt nanoparçacıkları oluşturmak için kloroplatinik asit ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) ve indirgeyici özelliği olan etilen glikol (Sigma Aldrich) kullanıldı. Sentez aşamasında karışımlardaki safsızlıkları ortamdaki uzaklaştırmak için aseton (Merck) kullanıldı. Katalizör tabakaları içinde protonların transferlerini sağlamak için Nafion solüsyonu (%20, Aldrich) kullanıldı. Kullanılan metal oksitlere ait firma tarafından verilen özellikler ve hazırlanan hibrit destek malzemelerinin oranları Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan destek malzemeleri ve yüzey alanları

Satın alınan ticari destek malzemeler	Yüzey alanı
TiO ₂ (1)	250 m ² /g
TiO ₂ (2)	45 m ² /g
Al ₂ O ₃ (1)	220 m ² /g
Al ₂ O ₃ (2)	30 m ² /g
Vulcan (karbon)	

Çizelge 3.2. Hazırlanan farklı oranlarda hibrit destek malzemeler

Numune numarası	İçerik
1	%100 TiO ₂ (1)
2	%75 TiO ₂ (1)-%25 Karbon
3	%50 TiO ₂ (1)-%50 Karbon
4	%25 TiO ₂ (1)-%75 Karbon
5	%100 TiO ₂ (2)
6	%75 TiO ₂ (2)-%25 Karbon
7	%50 TiO ₂ (2)-%50 Karbon
8	%25 TiO ₂ (2)-%75 Karbon
9	%100 Al ₂ O ₃ (1)
10	%75 Al ₂ O ₃ (1) -%25 Karbon
11	%50 Al ₂ O ₃ (1) -%50 Karbon
12	%25 Al ₂ O ₃ (1) -%75 Karbon
13	%100 Al ₂ O ₃ (2)
14	%75 Al ₂ O ₃ (2) -%25 Karbon
15	%50 Al ₂ O ₃ (2) -%50 Karbon
16	%25 Al ₂ O ₃ (2) -%75 Karbon

3.2. Mikrodalga Yöntemi Etal Oksit Desteki pt Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörlerin sentezi için mikrodalga yöntemi ve indirgeyici olarak Etilen glikol kullanılmıştır. Beher içerisine alınan 50 ml Etilen Glikol içerisine toplam miktar 100 mg olacak şekilde ticari olarak satın alınan destek malzemelerden kütleli yüzde oranı kadar ilave edildikten sonra önceden hazırlanan 0,05 M H₂PtCl₂ tuzundan ilave

edilmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcıda 45 dk homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra mikrodalgada 800 W güç değerinde 1 dakika bekletilmiştir. Mikrodalgadan sonra çıkartılan çözelti soğuduktan sonra 50 ml'lik tüpler ile santrifüj yapılarak EG'den uzaklaştırılmıştır. Safsızlıklardan arındırmak için 300 ml Aseton ve 250 ml saf su ile tüm numuneler ayrı ayrı yıkanarak santrifüj edilmiştir. Bu işlemlerin ardından tüpler 100°C'de 12 saat etüvde bekletilmiştir.

3.2.1. Elektrot hazırlanması

Yakıt pilinin en önemli ve kalbi sayılan, yarı reaksiyonların ve proton iletiminin meydana geldiği kısım MEA olarak adlandırılmaktadır. MEA, proton iletiminin sağlandığı membran, yarı reaksiyonların meydana geldiği anot ve katot elektrotlar olmak üzere 3 bileşenden meydana gelmektedir. Anot ve katot elektrotları elde etmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Elektrot hazırlanmasında yayma (spreading), püskürtme (spraying), plazma polimerizasyon (plasma polymerization), kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition), katalizör aktarımı (decating the catalyst), boyama (painting), elektrobiriktirme (electrodeposition) ve sputtering (saçtırma) gibi birçok yöntem vardır (Sandstede *et al.* 2003).

Bu çalışmada geleneksel olarak kullanılan sprej yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ilk olarak katalizör karışımı (ink) hazırlanmaktadır. Bu karışım; katalizör, 2-propanol ve katalizör membran arasındaki proton iletkenliğini sağlamak için %15'lik Nafion çözeltisi ultrasonik karıştırıcı içerisinde 30 dk karıştırılarak elde edilmektedir. Daha sonra elde edilen bu karışım sprej yardımı ile GDL üzerine püskürtülerek elektrotlar elde edilmiştir. Gaz difüzyon tabakası (GDL) yüzeyine 0,4 mg Pt/cm² yükleme yapılmıştır.

Tüm çalışmalarda, anot elektrot için ticari olarak satın alınan Tanaka katalizörü (%47.7 Pt/C) ve gaz difüzyon tabakası olarak da Sigracet marka GDL 34BC karbon kağıt kullanılmıştır. Katot elektrotlar, sentezlenen katalizörlerin 0,4 mgPt/cm² olacak şekilde GDL 34BC karbon kağıt üzerine sprej yöntemi ile yüklenmesi ile elde edilmiştir.

3.2.2. MEA hazırlanması

MEA hazırlamak için hazırlanan elektrotlardan biri anot diğeri katot olacak şekilde kullanılan Nafion 112 membranın sağına ve soluna yerleştirilerek (kaplanılan Pt kısmı direk membran ile temas edecek şekilde) sıcak pres cihazına yerleştirilmiştir. Önceden 135 dereceye ayarlanan pres makinesine 4dk süresince 400 psi lik basınç uygulanarak MEA hazırlanmıştır.

3.3. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu BET, XRD, TEM, SEM-EDS ve ICP-MS ile yapılmıştır.

3.3.1. BET analizleri

BET analizleri, Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı ile farklı destek malzemelerinin yüzey alanlarını belirlemek için kullanılmıştır.

3.3.2. XRD çalışmaları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapı analizi için Rigaku Miniflex X-ray diffractometer $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında yapılmıştır.

3.3.3. TEM görüntüleri

TEM analizleri JEOL JEM 2100F STEM cihazı ile katalizörlerdeki yapısal değişiklikleri ve destek malzemesi üzerindeki Pt nanoparçacıkların dağılımını belirlemek için kullanılmıştır.

3.3.4. SEM görüntüleri ve EDS çalışmaları

SEM ve EDS analizleri ZEISS SİGMA 300 cihazı ile katalizörlerdeki ve destek malzemesi üzerindeki Pt parçacıklarının dağılımını ve kantitatif analiz için kullanılmıştır.

3.3.5. PEM yakıt pili performans ölçümleri

Önceden hazırlamış olduğumuz Pt/Ti₂O/C ve Pt/Al₂O₃/C katalizörleri kullanarak hazırladığımız MEA'ların performans ölçümleri Şekil 3.1'de gördüğümüz maksimum 600 W'lık ölçüm kapasitesine sahip (Henatech™, HENAtwin™) yakıt pili test istasyonunda tekli yakıt pili ile test edildi.



Şekil 3.1. Performans ölçümlerinde kullanılan yakıt pili test istasyonu

Reaktan gazlar belirlediğimiz 0,25 slpm akış hızları ile sisteme gönderildi. Bu gönderdiğimiz gazlar sisteme girmeden önce PID sıcaklık kontrol cihazları tarafından ayarlanan nemlendiricilerden geçirildi. Nemlendirdiğimiz bu gazların yoğunlaşmasını engellemek ve doygun bir halde pile ulaşması için yine sıcaklığı PID kontrollü SS-316

paslanmaz elik borulardan geçer. PEM yakıt pili performans lmlerinin alınması için sistemin kararlı hale gelmesi gerekir.

Performans lmlerinde 70°C pil sıcaklığında çalışılmıştır. Tüm lmlerde anot tarafında yakıt kaynağı olarak 70°C’de %100 nemlendirilmiş Hidrojen (H₂) kullanılmış ve 0,25 slpm akışla gönderilmiştir. Katot tarafında ise oksitleyici gaz olarak 0,25 slpm akışla 70°C’de %100 nemlendirilmiş oksijen (O₂) kullanılmıştır. Performans lmleri OCV değerinden başlanarak 0,05 V azaltılarak 0,1 V değerine kadar alınmıştır. Daha sonra 0,1 V değerinden 0,05 V değerine kadar voltajı artırarak tekrar OCV değerine kadar lmler alınmıştır. Bu işlem 30 dk aralık ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar not edilmiştir. Alınan lmler sabitlenene kadar bu işlem devam ettirilerek performans sonuçları grafik edilmiştir. Tüm numuneler için 0,6 V değerindeki akım yoğunluğu ve OCV değerleri tablo haline getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Katalizör Destek Malzemelerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. BET sonuçları

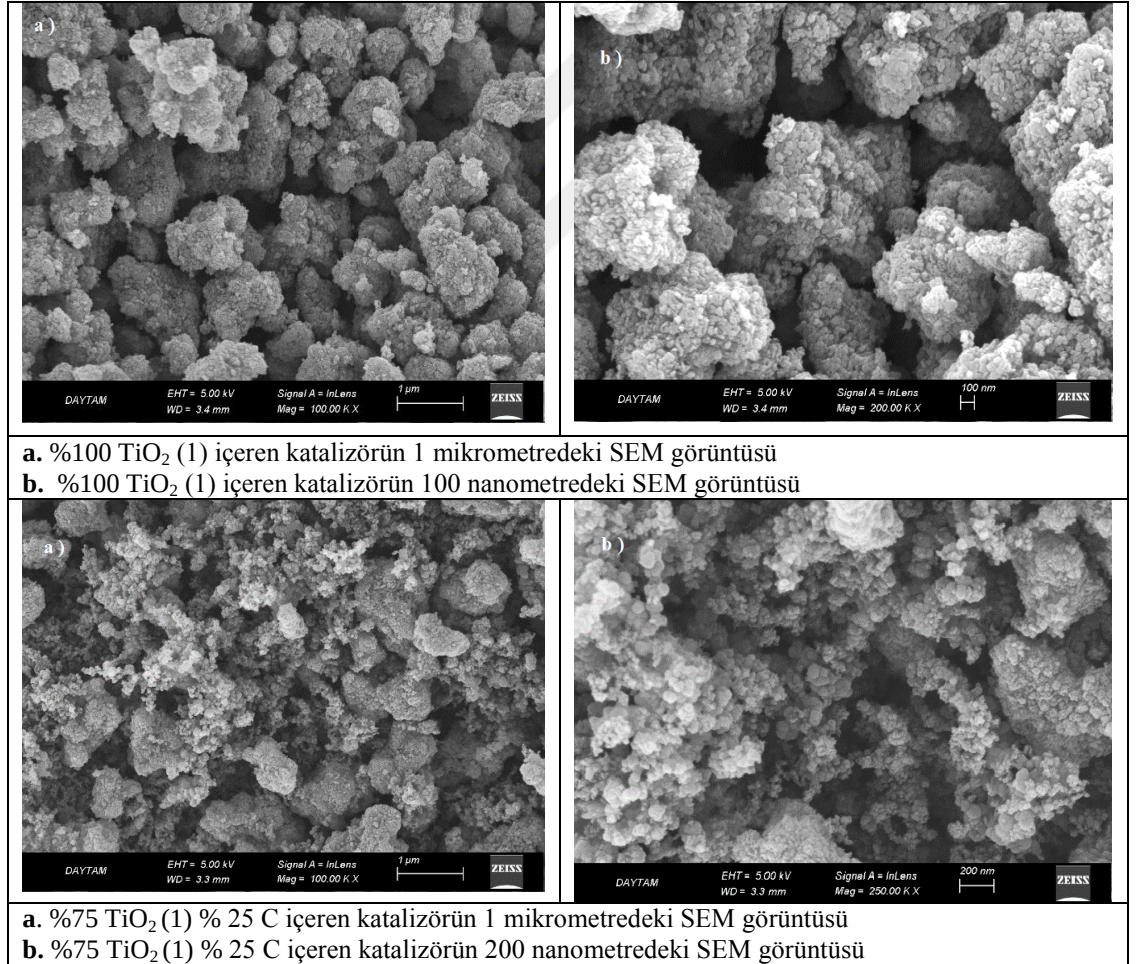
Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan metal oksit ve metal oksit-karbon hibritlerine ait BET yüzey alanları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge özellikle düşük yüzey alanına sahip TiO_2 (1) ve Al_2O_3 (1) malzemelerinin karbon ile olan hibritlerinde karbon miktarının artması ile yüzey alanlarının arttığını göstermektedir. Yüksek yüzey alanına sahip metal oksitlerin yüzey alanları firmadan alınan değerlerden daha düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı yüzey alanlarına sahip sade TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritlerine ait BET yüzey alanı sonuçları

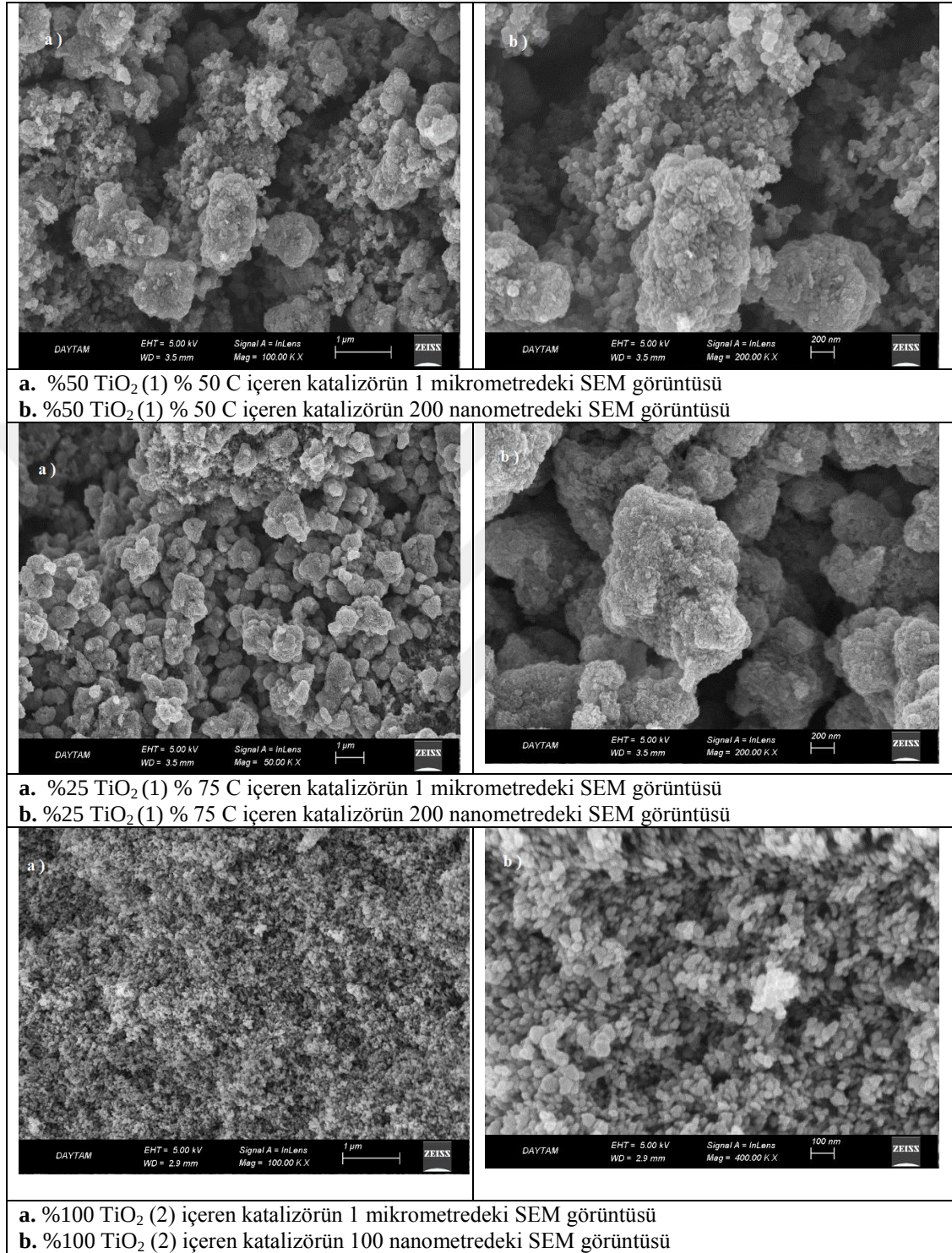
Malzeme	Yüzey Alanı (m^2/g)	Firma Yüzey Alanı (m^2/g)	Fazı
TiO_2 (1)	153,9	250	Anataz
TiO_2 (1) 75- C 25	138,8	---	Anataz
TiO_2 (1) 50- C 50	186,4	---	Anataz
TiO_2 (1) 25- C 75	88,0	---	Anataz
TiO_2 (2)	45,7	45	Anataz
TiO_2 (2) 75- C 25	57,6	---	Anataz
TiO_2 (2) 50- C 50	132,6	---	Anataz
TiO_2 (2) 25- C 75	142,0	---	Anataz
Al_2O_3 (1)	182,8	230	Gama
Al_2O_3 (1) 75- C 25	158,7	---	Gama
Al_2O_3 (1) 50- C 50	183,0	---	Gama
Al_2O_3 (1) 25- C 75	179,0	---	Gama
Al_2O_3 (2)	27,0	30	Kappa
Al_2O_3 (2) 75- C 25	37,1	---	Kappa
Al_2O_3 (2) 50- C 50	95,9	---	Kappa
Al_2O_3 (2) 25- C 75	197,2	---	Kappa
Vulcan XC 72 (C)	212	250	Amorf

4.1.2. Hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri

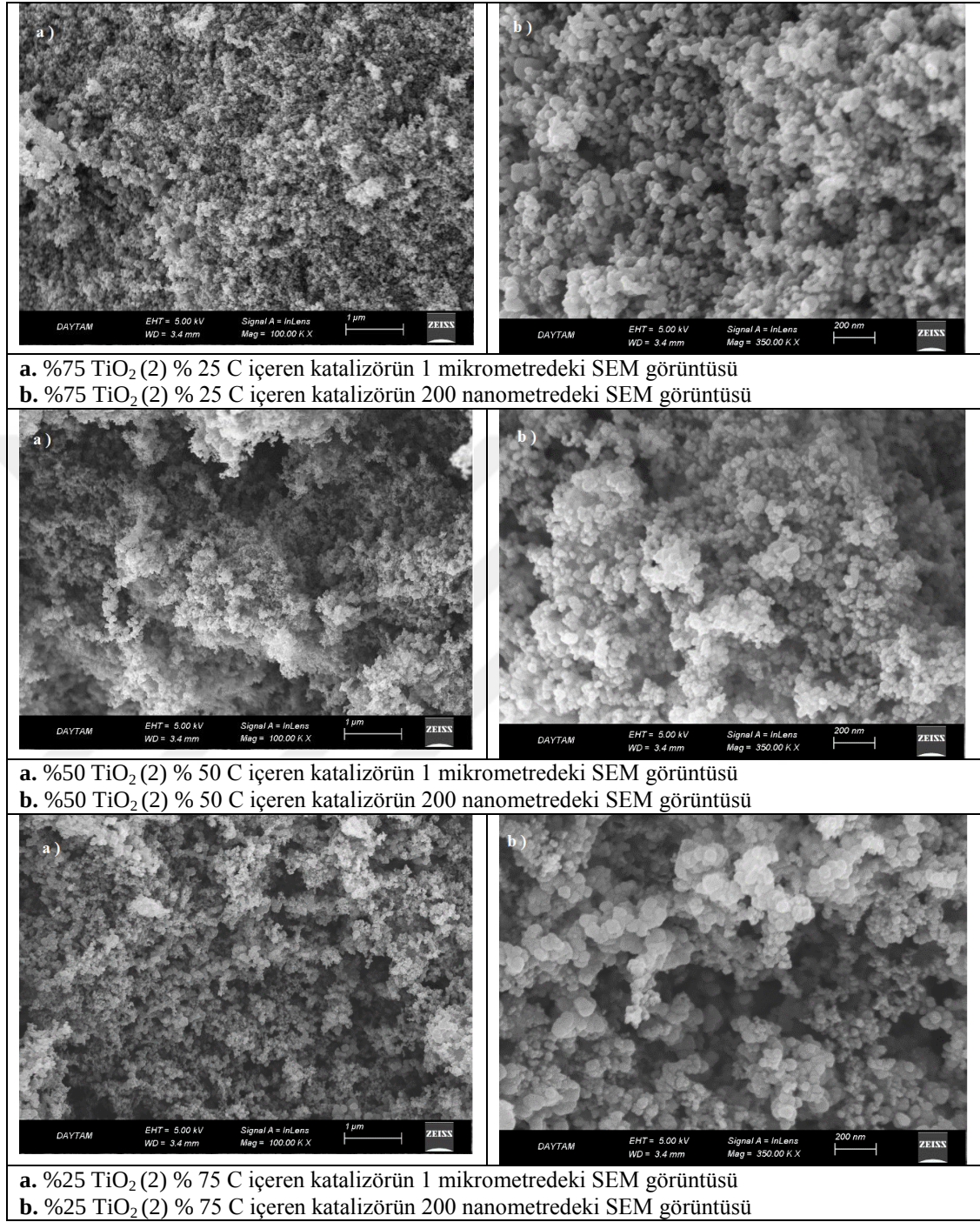
Farklı yüzey alanlarına sahip sade TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritlerine ait SEM görüntüleri aşağıda verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) yapıları birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. Benzer şekilde farklı yüzey alanlarına sahip Al_2O_3 yapılarının da SEM görüntüleri birbirinden çok farklıdır. Hibrit destek malzemelerinde karbon siyahı miktarı arttıkça yapıdaki değişiklik oldukça belirgin bir hal almaktadır ve karbon siyahı yapıları belirginleşmektedir.



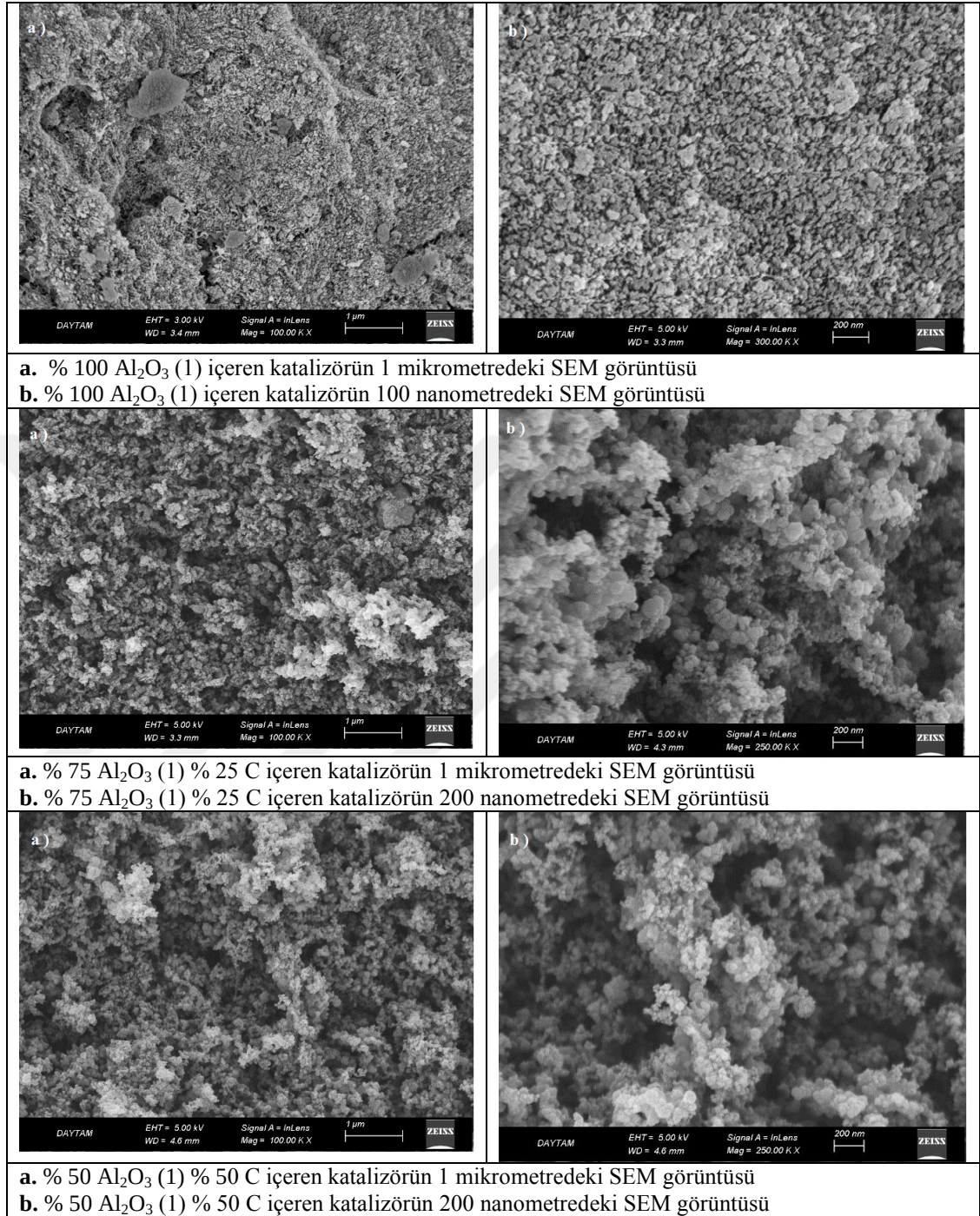
Şekil 4.1. (devam)



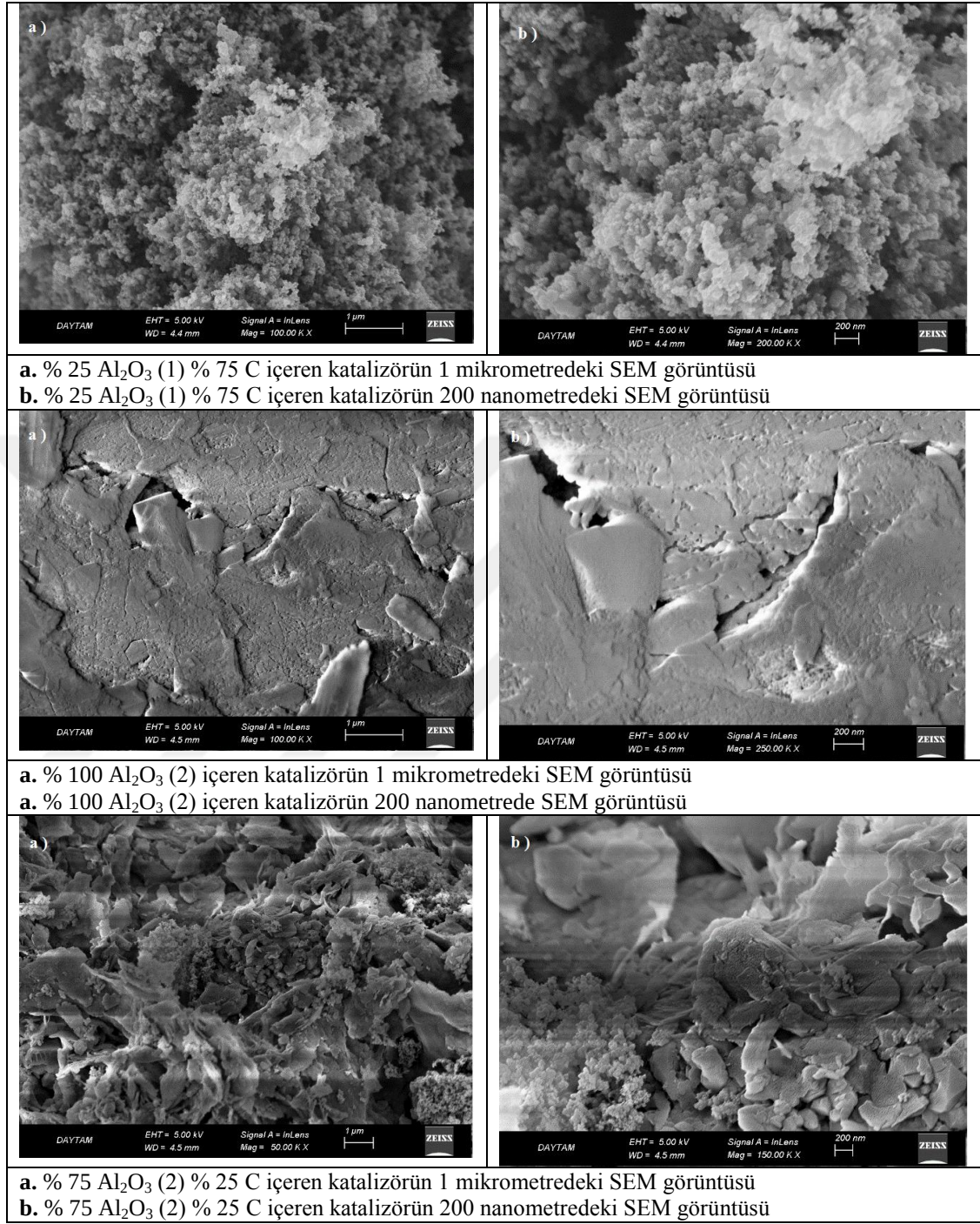
Şekil 4.1. (devam)



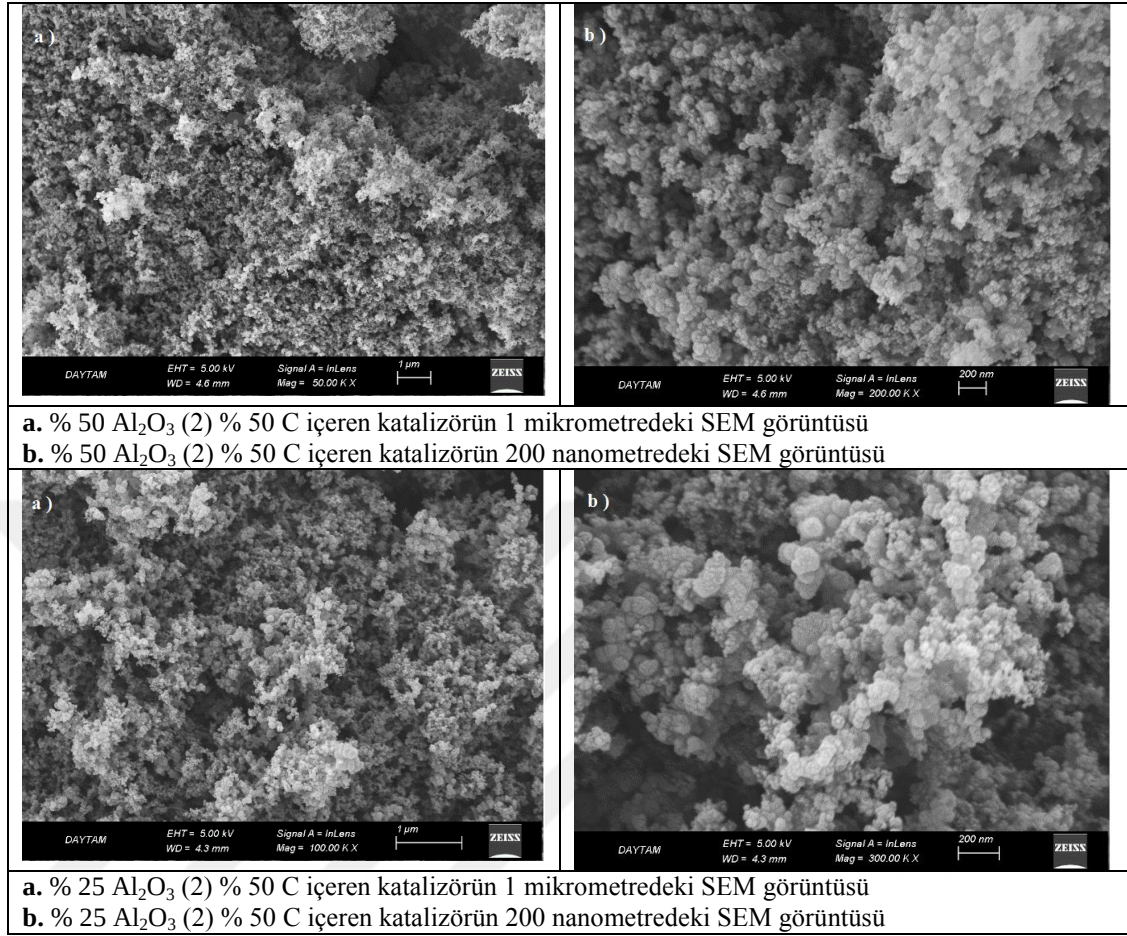
Şekil 4.1. (devam)



Şekil 4.1. (devam)



Şekil 4.1. (devam)

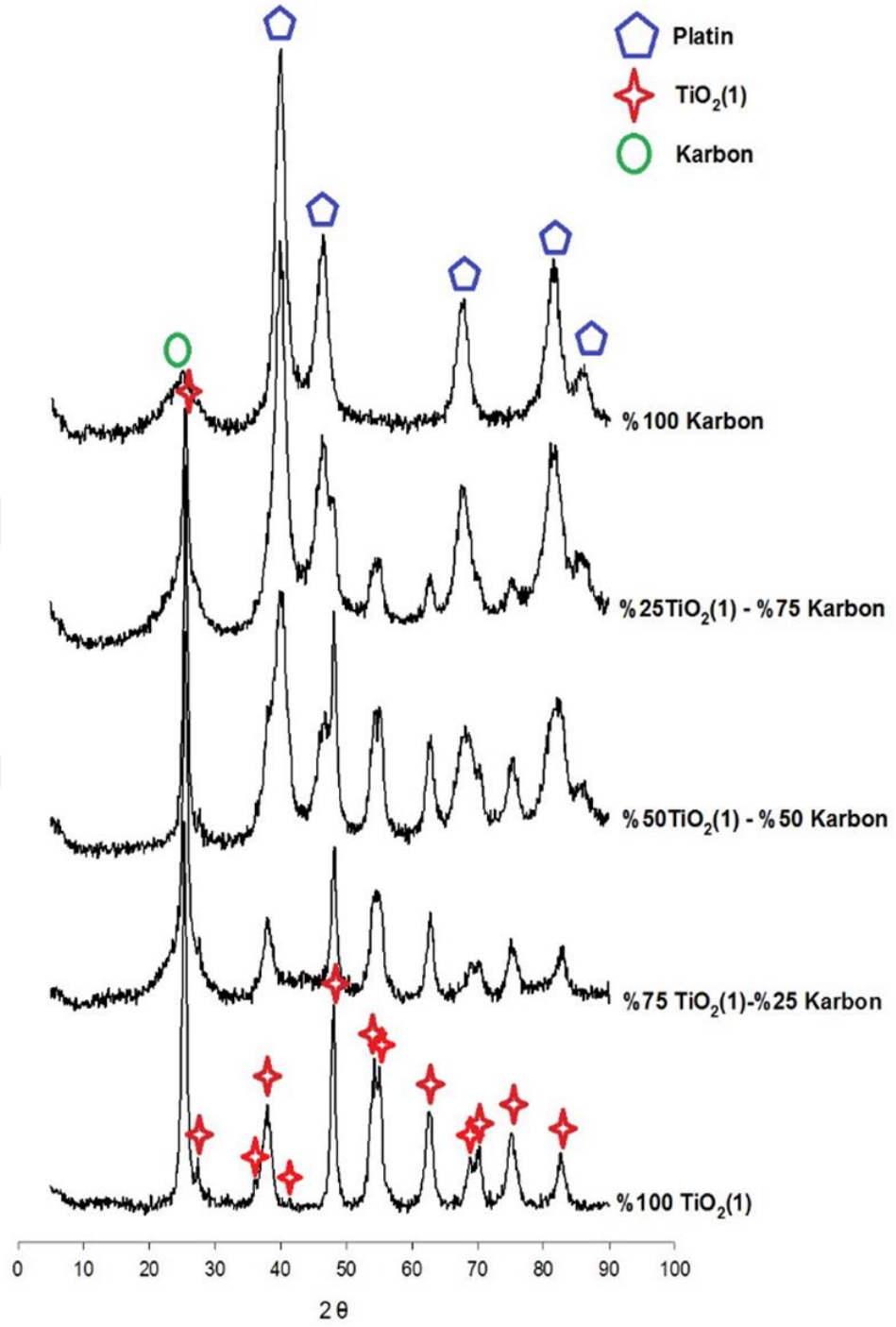


Şekil 4.1. Farklı yüzey alanlarına sahip sade TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritlerine ait SEM görüntüleri

4.2. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

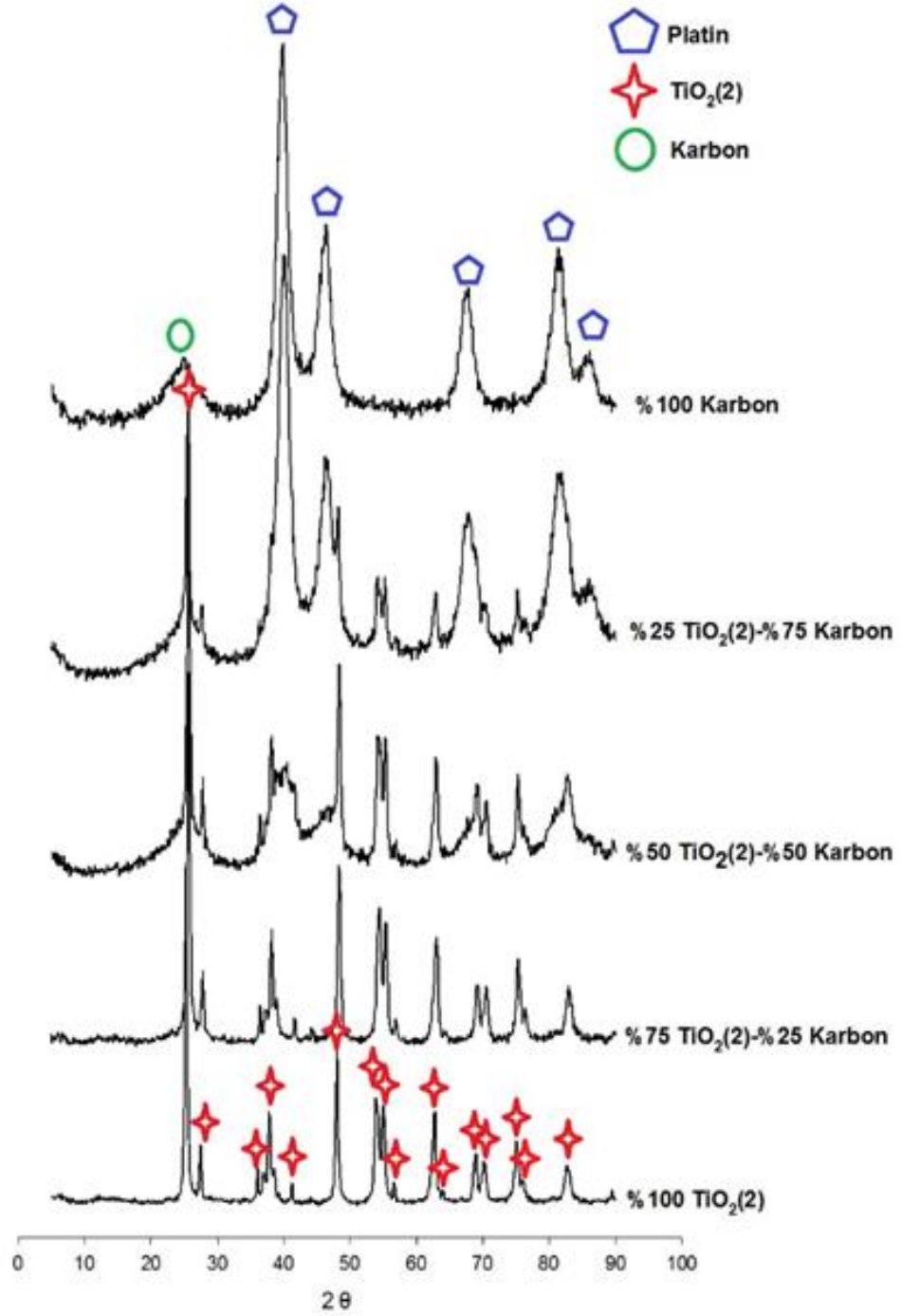
4.2.1. XRD sonuçları

Farklı yüzey alanına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) metal oksitler ve karbon hibritleri destekli Pt katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir. Satın alınan yüksek yüzey alanına sahip TiO_2 (1) destek malzemelerinin anataz ve rutil fazları ve farklı düzlemleri sade metal oksit destek malzemesi içeren katalizörde belirgin bir şekilde görülmektedir. TiO_2 (1) miktarı azalıp karbon oranı arttıkça TiO_2 (1) düzlemleri baskınlığını yitirip Platinin gösterdiği düzlemler daha net bir şekilde görülmeye başlanmıştır. Düşük yüzey alanına sahip TiO_2 (2)’nin anataz ve rutil fazları TiO_2 (1) ile kıyaslandığı zaman daha belirgindir.



(a)

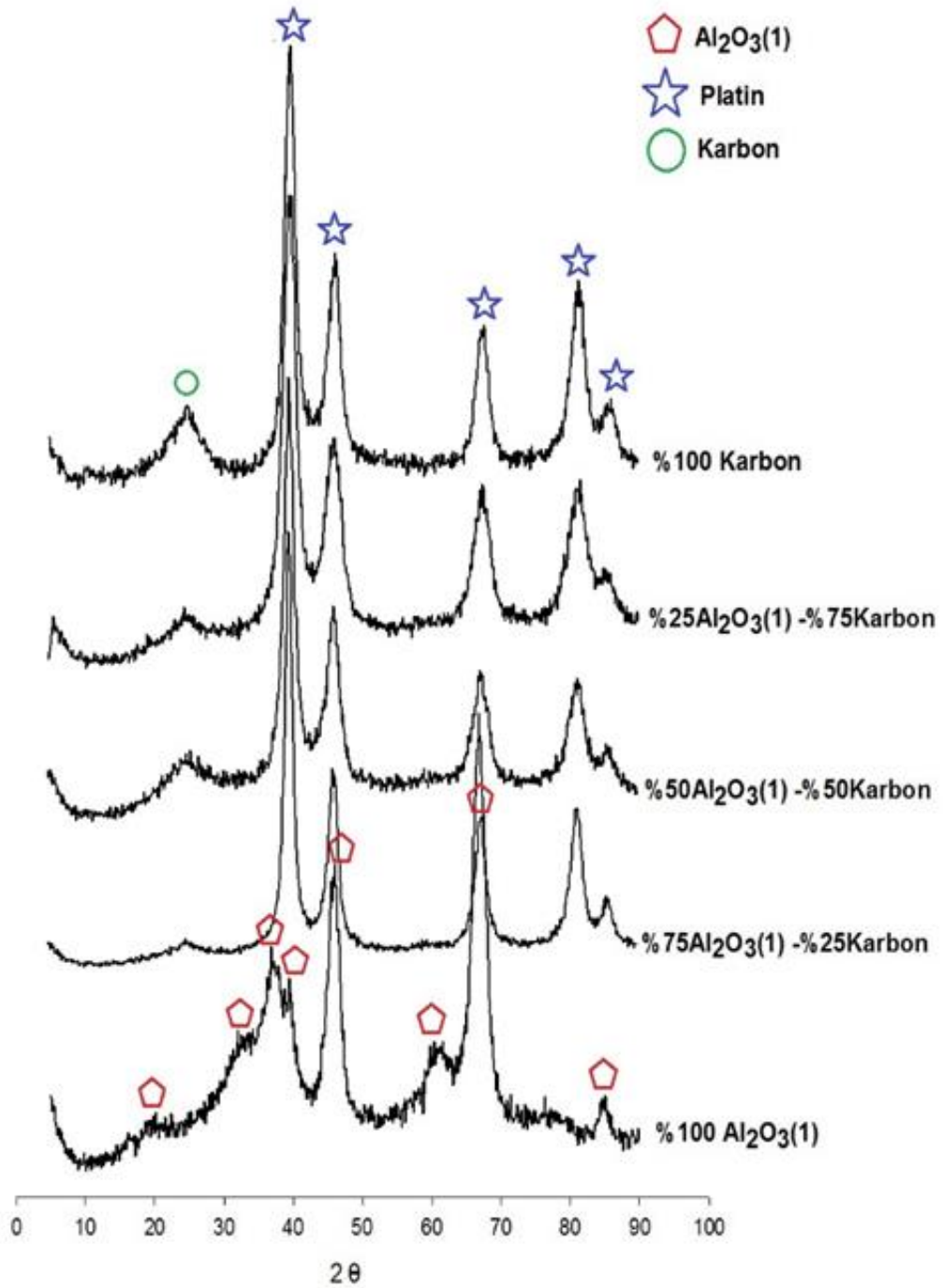
Şekil 4.2. (devam)



(b)

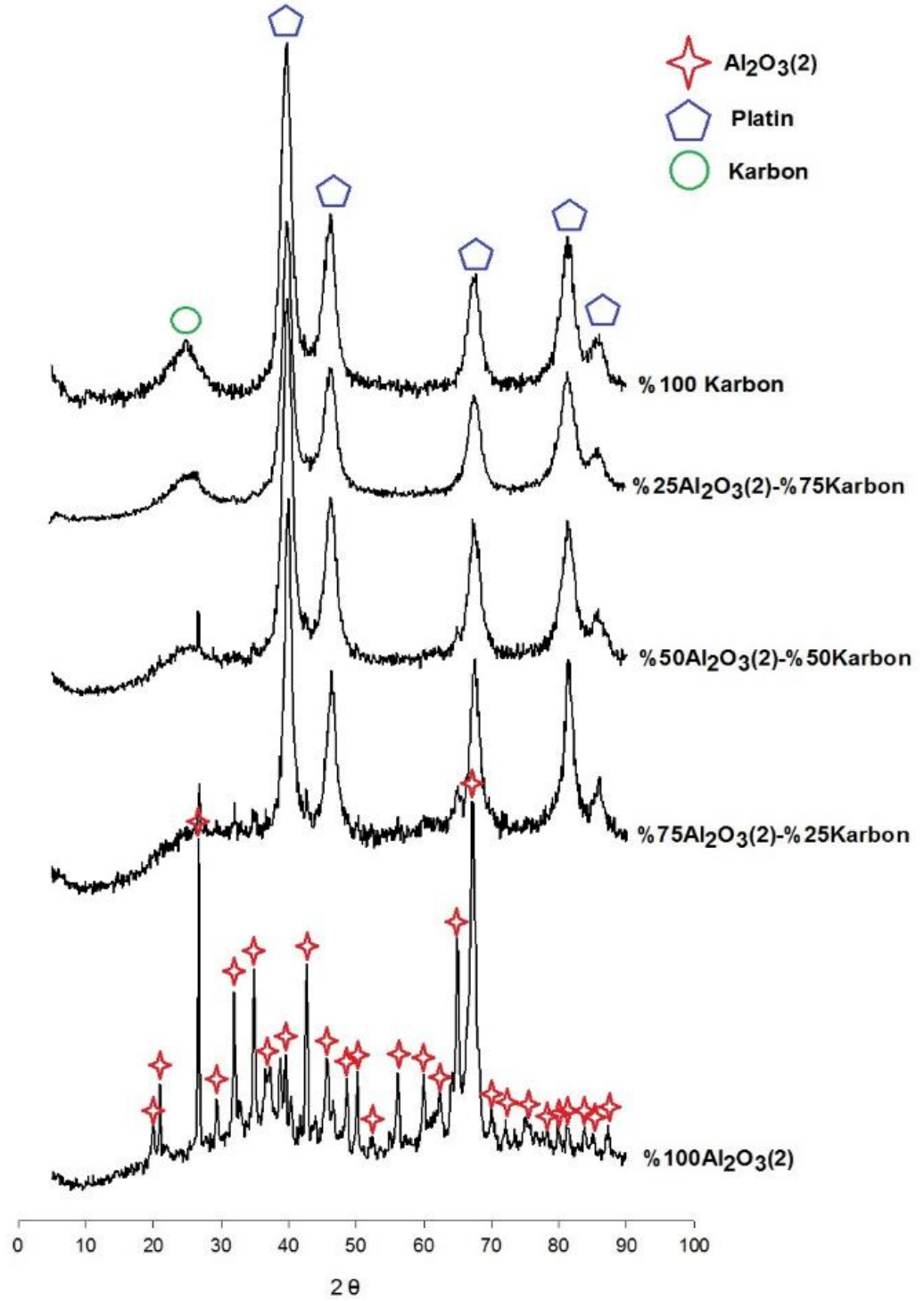
Şekil 4.2. Destek malzemesi olarak **a)** $\text{TiO}_2(1)$ ve Karbon içeren hibrit **b)** $\text{TiO}_2(2)$ ve karbon içeren hibrit katalizörlerin XRD sonuçları

Farklı yüzey alanına sahip Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) metal oksitler ve karbon hibritleri destekli Pt katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir.



(a)

Şekil 4.3. (devam)



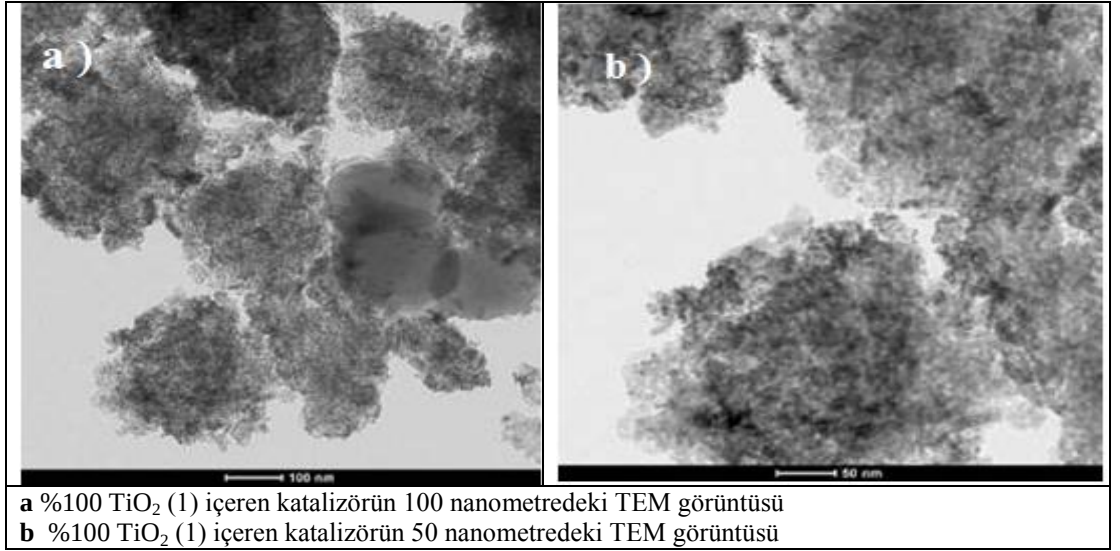
(b)

Şekil 4.3. Destek malzemesi olarak **a)** $\text{Al}_2\text{O}_3(1)$ ve Karbon içeren hibrit **b)** $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ ve karbon içeren hibrit katalizörlerin XRD sonuçları

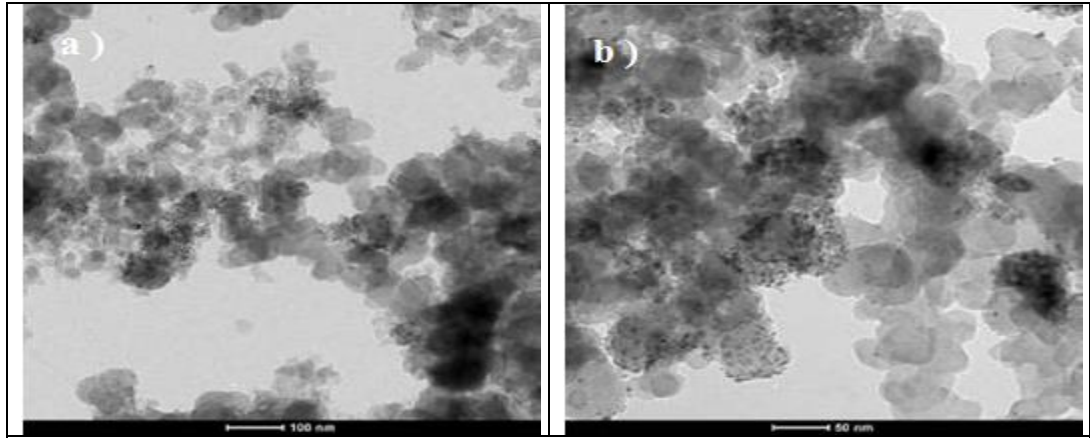
Satın alınan yüksek yüzey alanına sahip Al_2O_3 (1) destek malzemesinin XRD sonucuna bakılarak Gama fazında Al_2O_3 (2) destek malzemesinin ise Kappa fazında olduğu belirlenmiştir. Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) destek malzemelerinin farklı düzlemlere sahip olduğu belirgin bir şekilde görünmektedir. Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) miktarı azalıp karbon oranı arttıkça Al_2O_3 düzlemleri baskınlığını yitirip Platinin gösterdiği düzlemler daha net bir şekilde görülmeye başlanmıştır.

4.2.2. Hazırlanan katalizörlerin TEM görüntüleri

Sade metal oksit ve metal oksit-karbon yapılarına ait TEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi küresel Pt nanoparçacıkları farklı destek malzemeleri üzerinde elde edilmiştir. TiO_2 (2) destek malzemesinde Pt nanoparçacık dağılımının daha iyi olduğu ve karbon miktarı arttıkça da Pt nanoparçacıkların dağılımının iyileştiği ve parçacık boyutunun azaldığı gözlenmiştir.

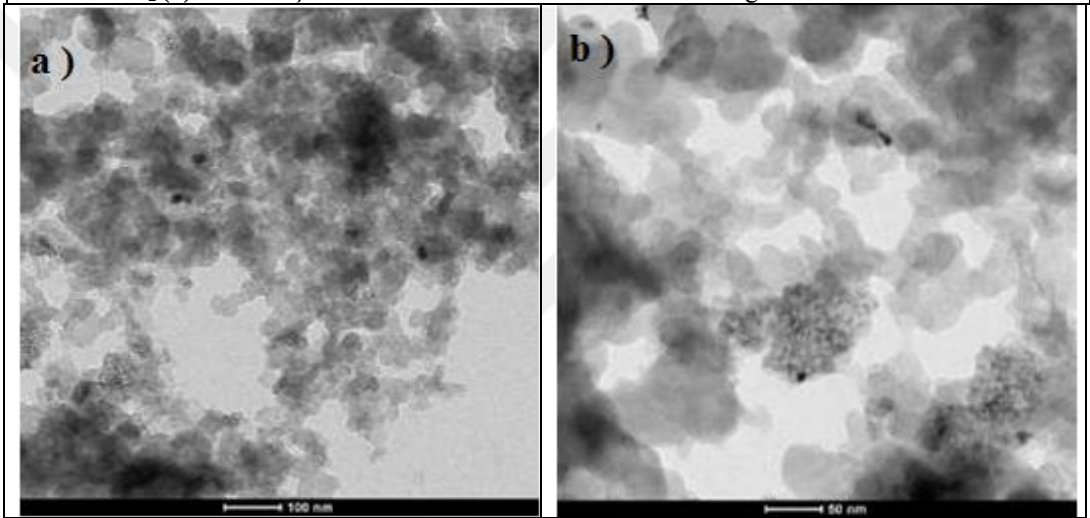


Şekil 4.4. (devam)



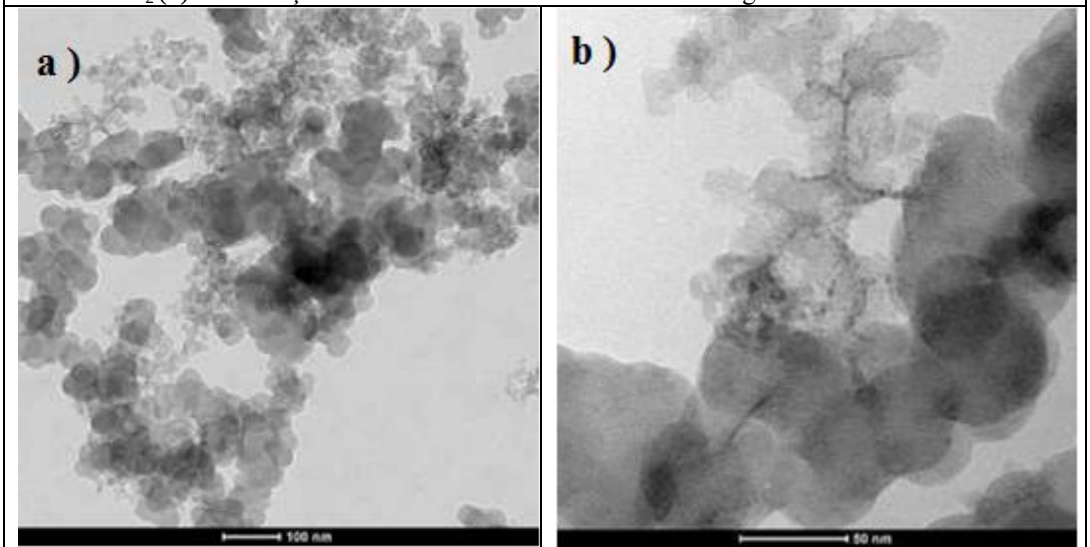
a. %75 TiO_2 (1) % 25 C içeren katalizörün 100 nanometredeki TEM görüntüsü

b. %75 TiO_2 (1) % 25 C içeren katalizörün 50 nanometredeki TEM görüntüsü



a. %50 TiO_2 (1) % 50 C içeren katalizörün 100 nanometredeki TEM görüntüsü

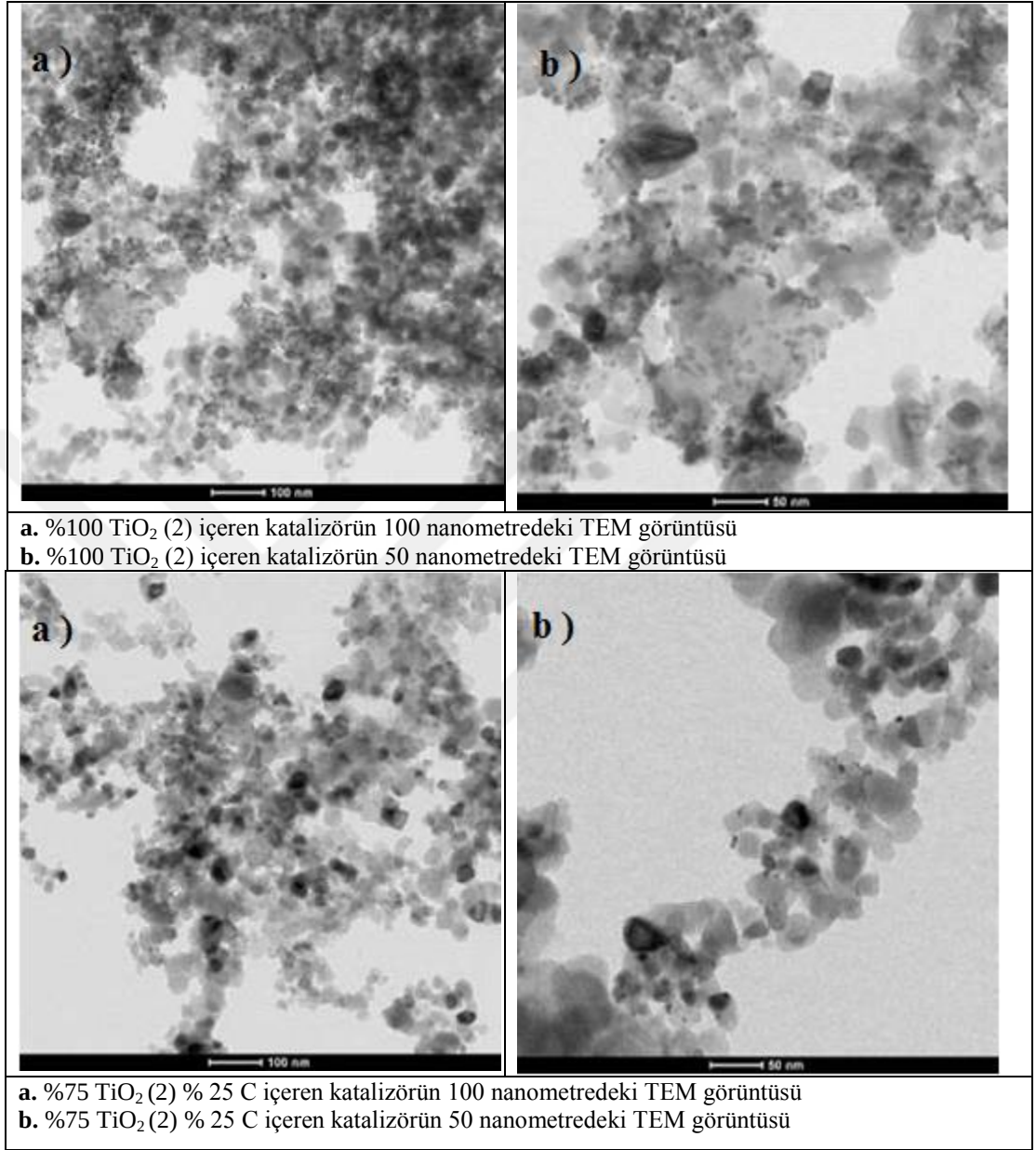
b. %50 TiO_2 (1) % 50 C içeren katalizörün 50 nanometredeki TEM görüntüsü



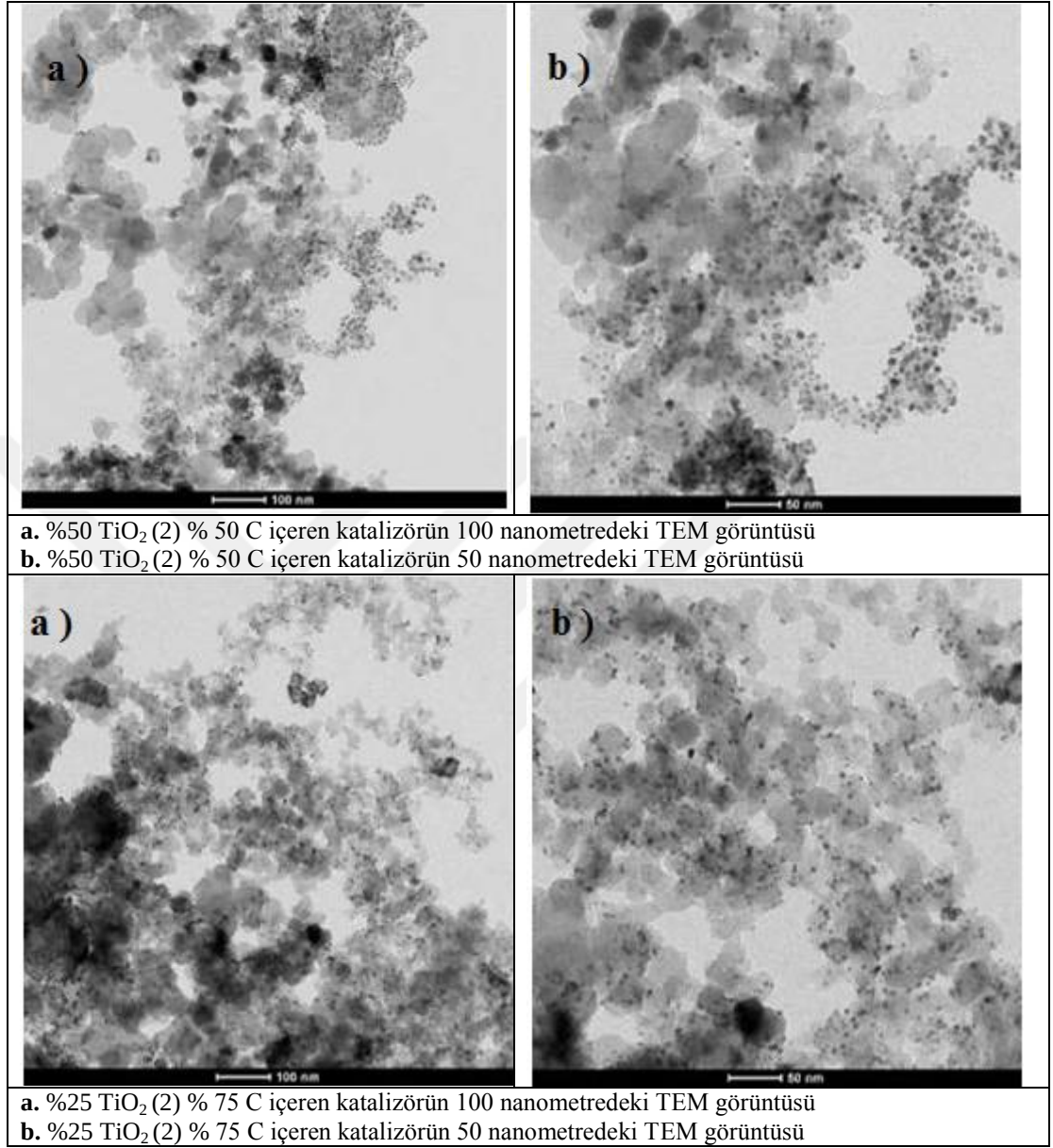
a. %25 TiO_2 (1) % 75 C içeren katalizörün 100 nanometredeki TEM görüntüsü

b. %25 TiO_2 (1) % 75 C içeren katalizörün 50 nanometredeki TEM görüntüsü

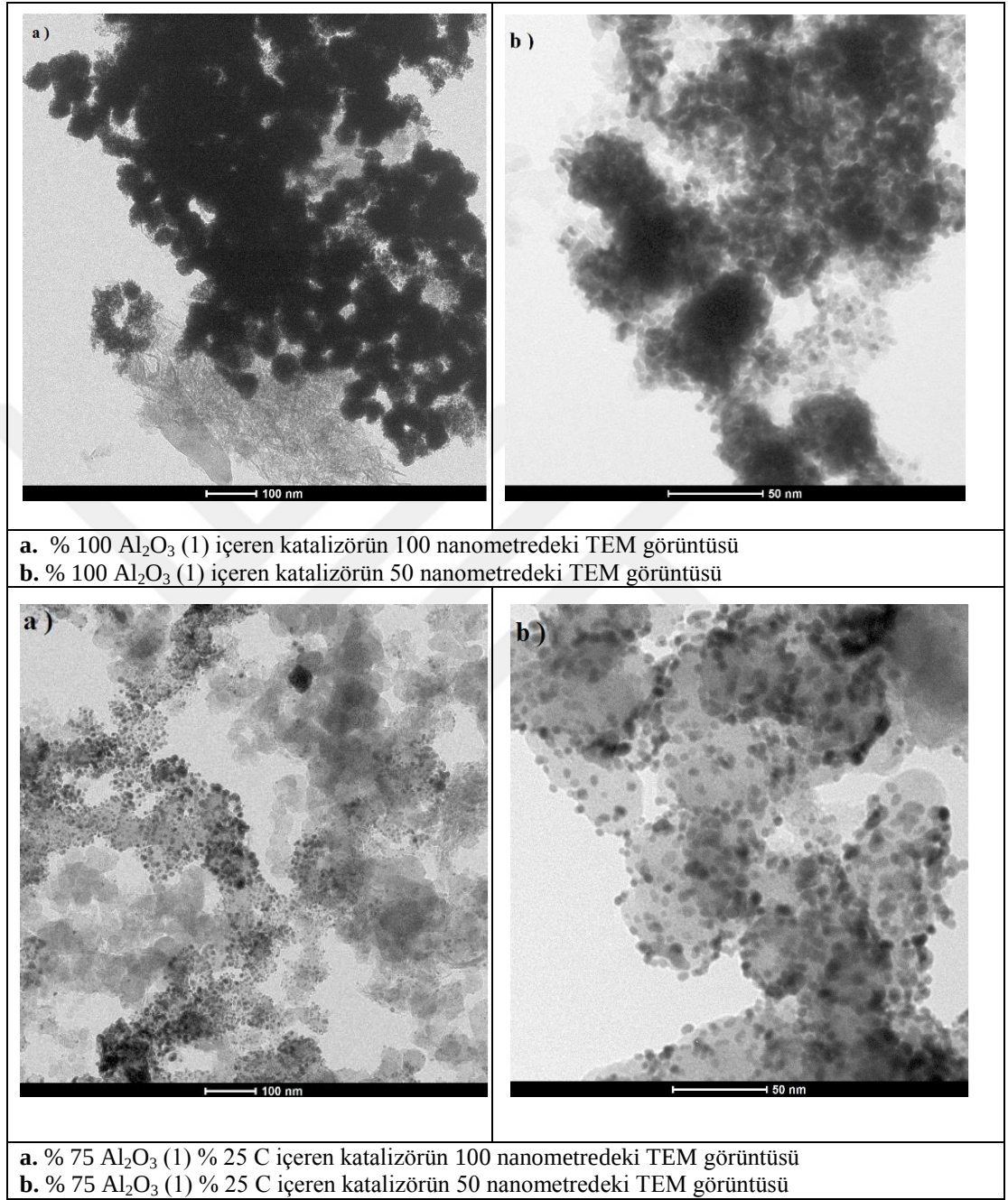
Şekil 4.4. (devam)



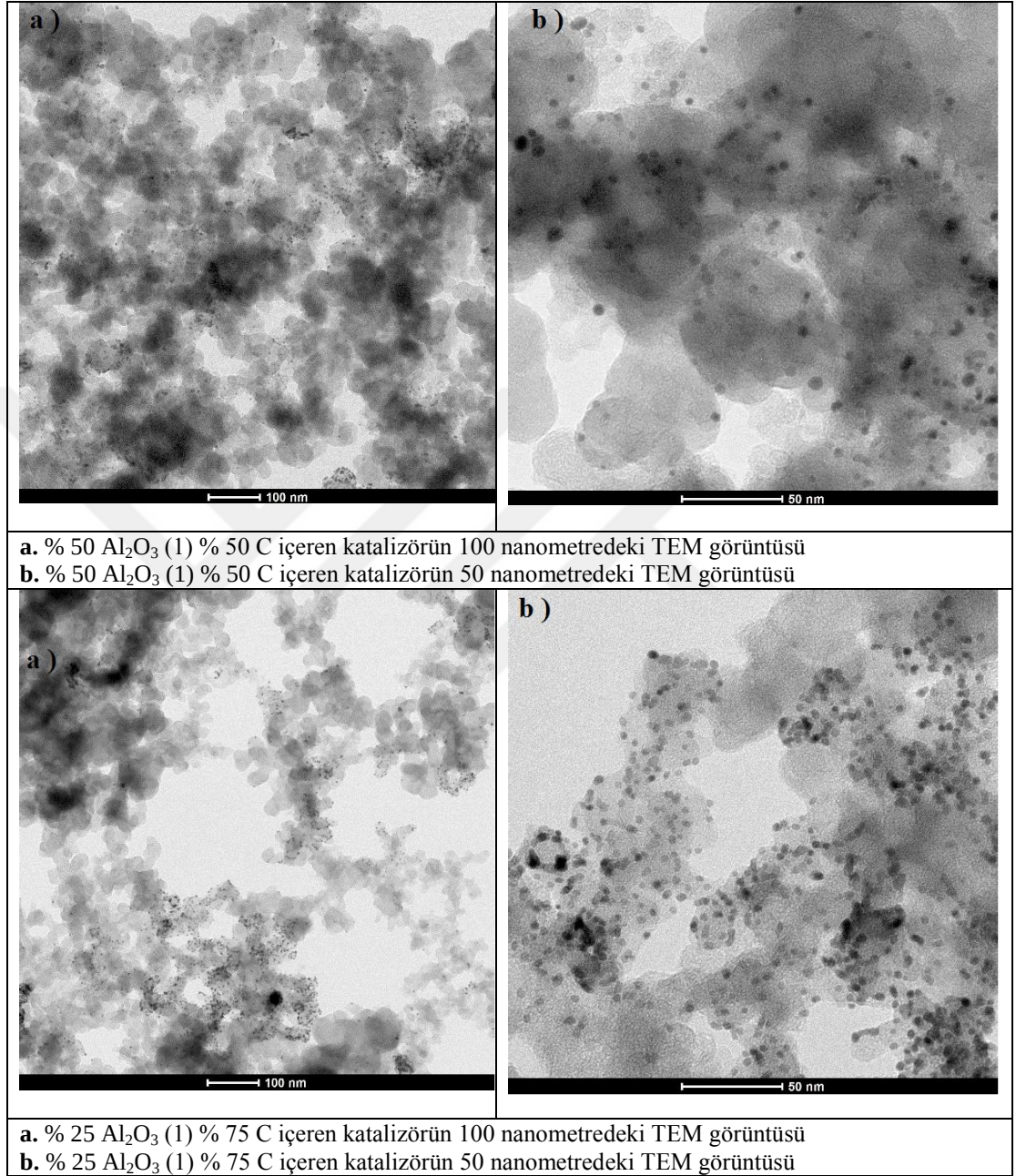
Şekil 4.4. (devam)



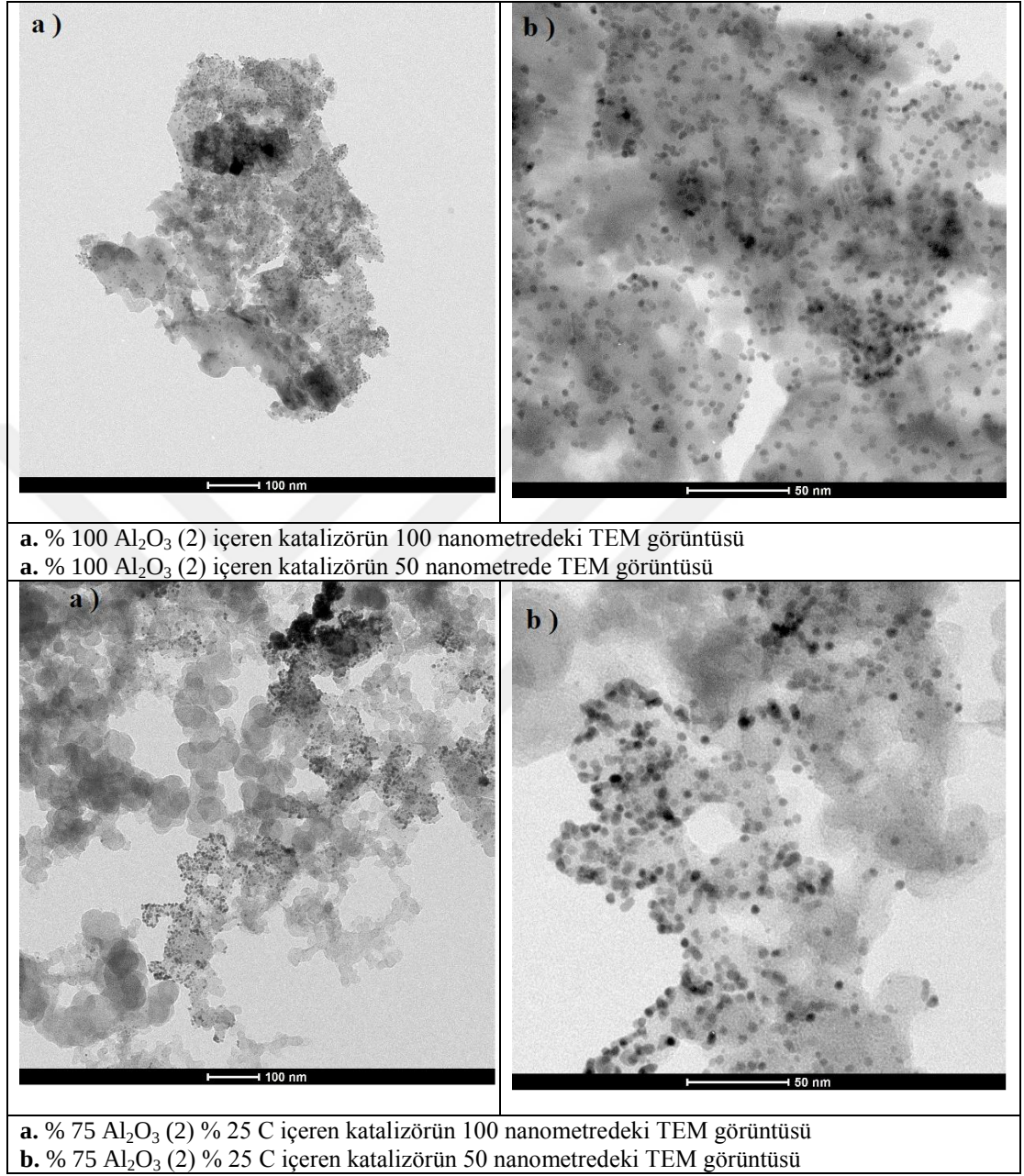
Şekil 4.4. (devam)



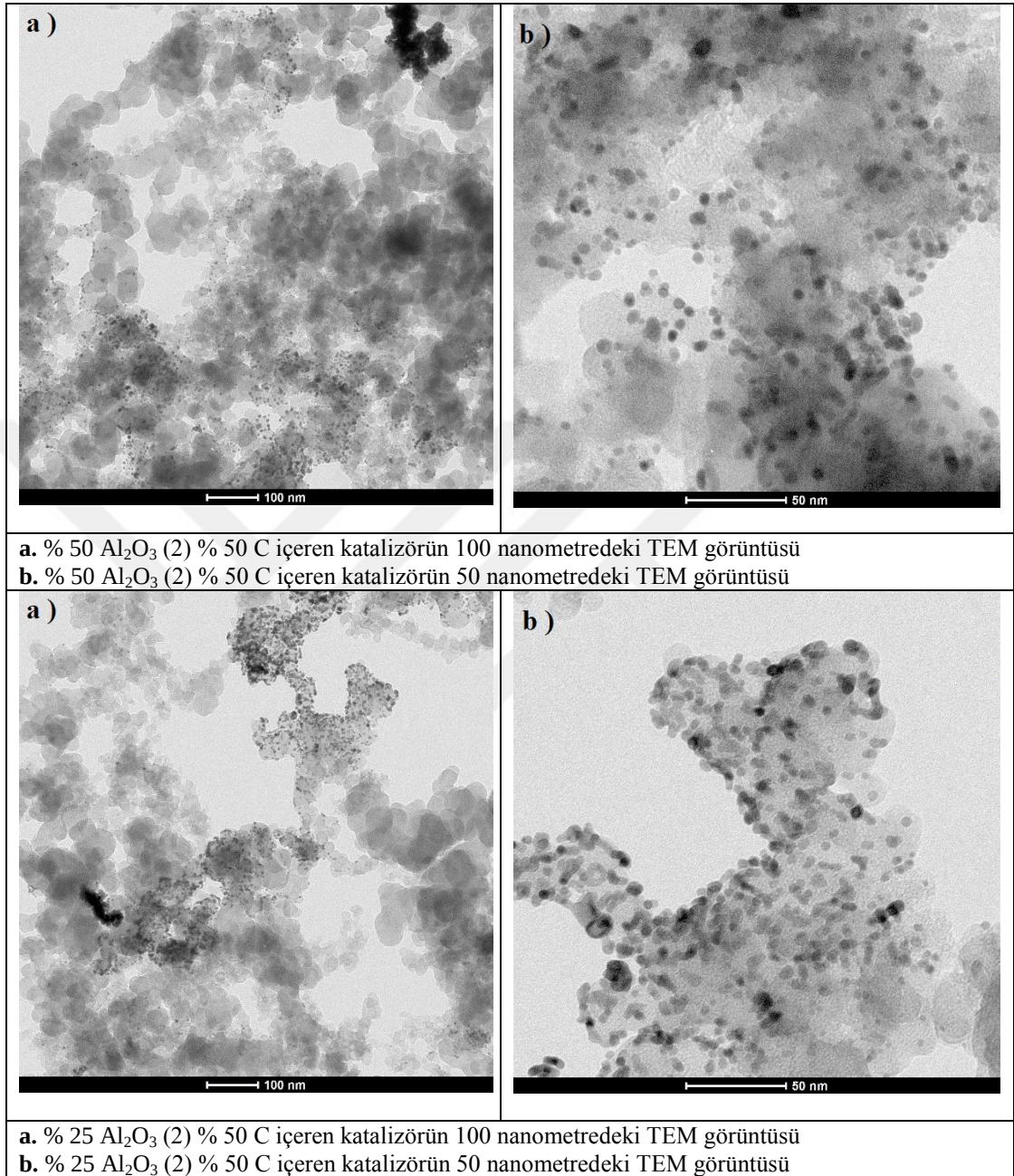
Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. Sentezlenen katalizörlerin TEM görüntüleri

4.2.3. Hazırlanan katalizörlerin ICP sonuçları

Farklı yüzey alanlarına sahip sade TiO₂, Al₂O₃ ve karbon siyahı ile olan hibritleri destekli Pt katalizörlerin destek malzemesi üzerindeki Pt yüklemesi ICP-MS ile ölçülmüş ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Nominal olarak destek malzemelerinde

katalizörlerin çoğunda hedeflenen nominal %20 değerine oldukça yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.2. TiO_2 , Al_2O_3 ve karbon siyahı ile olan hibritleri destekli Pt katalizörlerin destek malzemesi üzerindeki Pt yüklemesi

Malzeme	Pt yüklemesi (%)
TiO_2 (1)	16,4±0,2
TiO_2 (1) 75- C 25	14,6±0,04
TiO_2 (1) 50- C 50	12,9±0,02
TiO_2 (1) 25- C 75	14,6±0,01
TiO_2 (2)	15,6±0,2
TiO_2 (2) 75- C 25	10,14±0,01
TiO_2 (2) 50- C 50	15,6±0,2
TiO_2 (2) 25- C 75	15,3±0,2
Al_2O_3 (1)	19,9±0,3
Al_2O_3 (1) 75- C 25	14,5±0,3
Al_2O_3 (1) 50- C 50	19,0±0,4
Al_2O_3 (1) 25- C 75	14,7±0,3
Al_2O_3 (2)	16,4±0,2
Al_2O_3 (2) 75- C 25	12,6±0,2
Al_2O_3 (2) 50- C 50	20,8±0,2
Al_2O_3 (2) 25- C 75	16,2±0,2

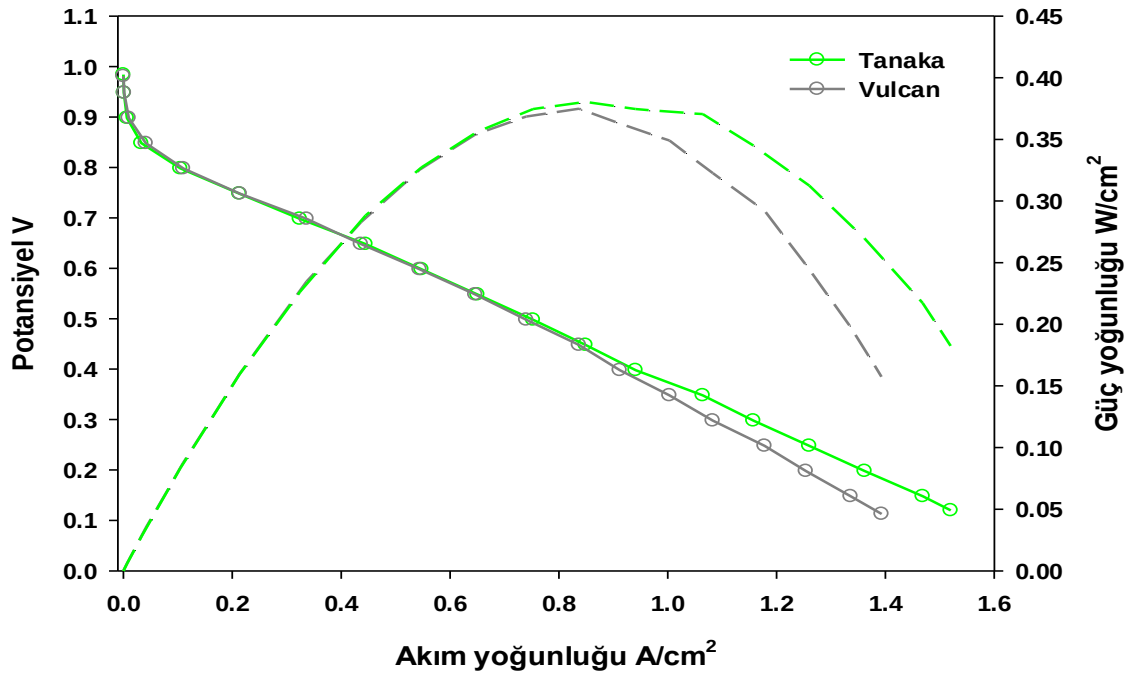
4.3. Hazırlanan Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Sonuçları

Hazırlanan MEA'ların yakıt pili performans ölçümleri tek hücreli yakıt pili ile test istasyonundan alınmıştır. Bütün piller için çalışma şartları aynı tutulmuştur ve anot elektrot için ticari olarak satın alınan Tanaka marka karbon destekli Platin katalizör kullanılmıştır. Oksijenin indirgenme reaksiyonu (ORR) yavaş kinetiğinden ötürü yakıt pilinde hız sınırlayıcı reaksiyon olduğu için hazırlanan katalizörlerin performansları katot elektrot üzerinde denenmiştir.

Bu çalışmada, öncelikle ticari olarak satın alınan Tanaka katalizörü ile destek olarak Vulcan karbon kullanılan ve üzerine mikrodalga yöntemiyle platin yüklenen katalizörün performans ölçümleri alınmıştır. Daha sonra ticari olarak satın alınan, kendi içerisinde farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 ve Al_2O_3 destek malzemesi olarak kullanılmak üzere, bu malzemelerin ağırlıkça farklı oranlarda Vulcan ile hibritleri yapılmıştır ve bu hibrit yapıların üzerine platin yüklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan katalizörler hem kendi aralarında hem de Tanaka ve Vulcan katalizörleri ile kıyaslanmıştır.

4.3.1. Tanaka ve Vulcan katalizörleri ile hazırlanan pillerin performans ölçümleri

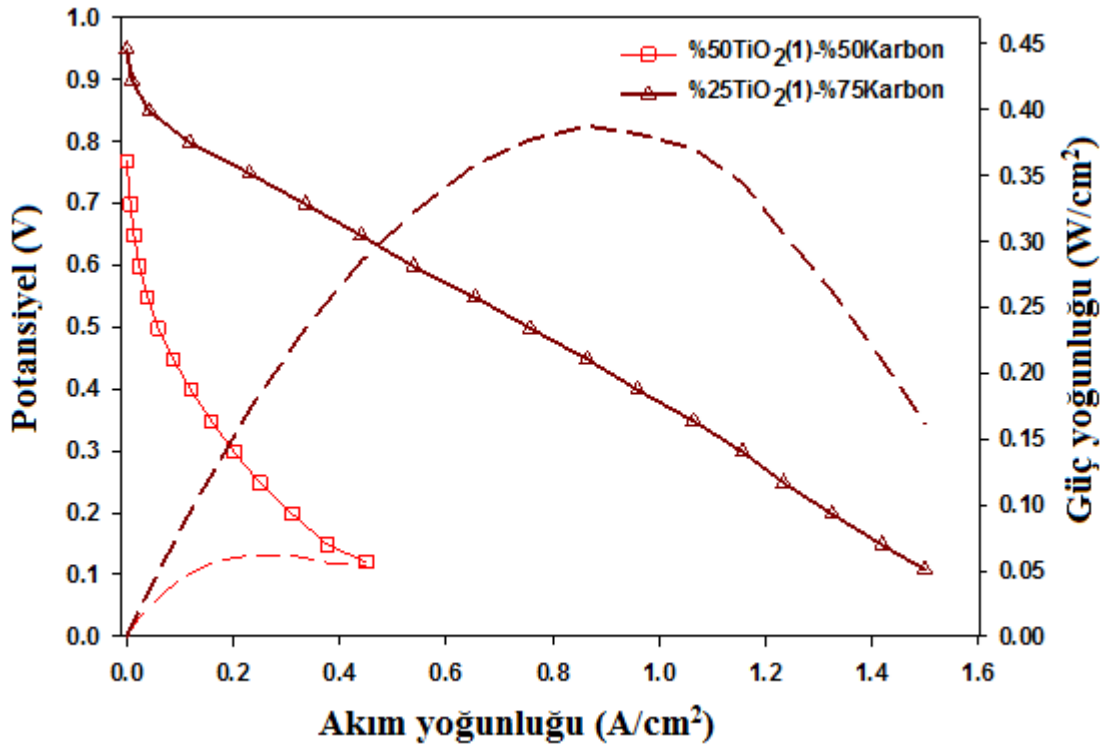
Hazırlanan Tanaka ve Vulcan katalizörlerin pil performans ölçümleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, Tanaka ve Vulcan pillerinin yaklaşık olarak aynı sonuçları verdiği fakat yüksek akım yoğunluğu bölgesinde Tanaka’nın Vulcan’dan performans olarak çok az da olsa daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.



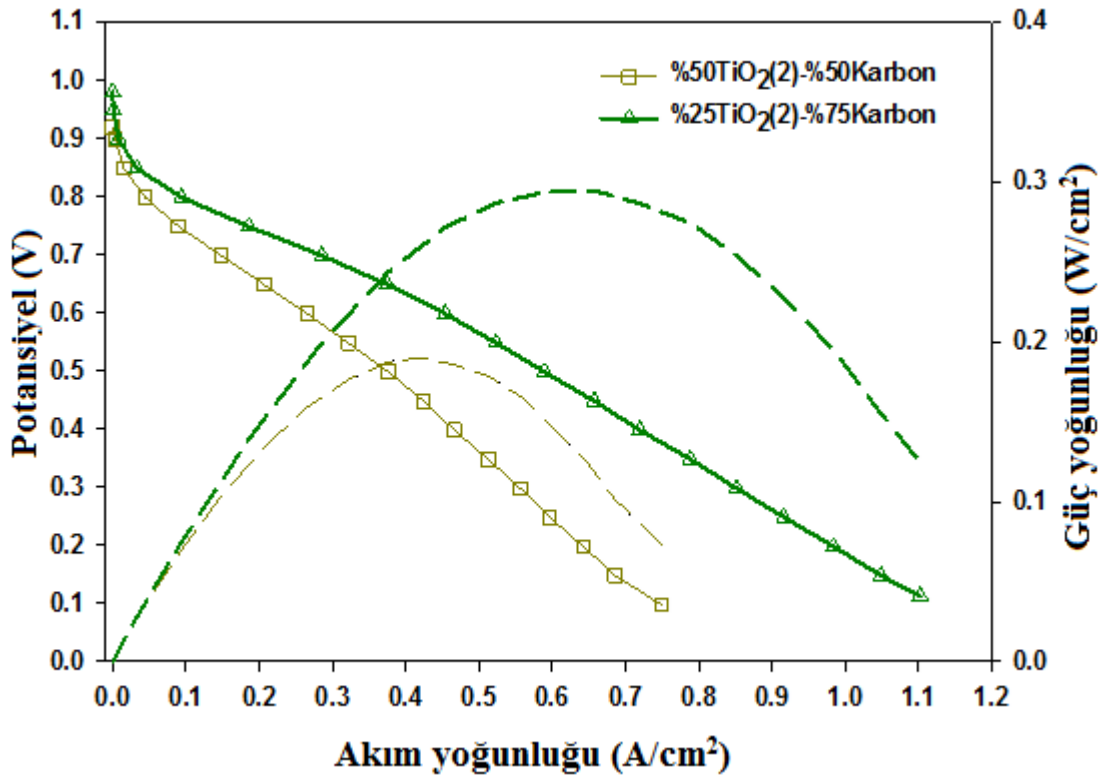
Şekil 4.5. Tanaka ve Vulcan katalizörlerin pil performans ölçümleri

4.3.2. Ağırlıkça farklı oranlarda TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

Ağırlıkça farklı oranlarda TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde TiO_2 (1) ve TiO_2 (2)’nin her ikisi için; karbon oranı fazla olan pillerin performansı karbon oranı düşük olanlara göre daha iyi olmuştur. Karbonun elektriksel iletkenliği TiO_2 ’ye göre daha yüksek olduğu için karbon oranının artması özellikle TiO_2 (1) içeren pilde hem açık devre voltajına hem de performansa olumlu yansımıştır. Farklı oranlarda yüksek yüzey alanlı TiO_2 (1) içeren pillerin performansları arasındaki fark daha fazla iken, farklı oranlarda düşük yüzey alanlı TiO_2 (2) içeren pillerin performansları arasındaki fark daha az olmuştur. %50 TiO_2 (1) ve %50 karbon içeren pilin OCV değerinin oldukça düşük olduğu ve performansının oldukça erken düşmeye başladığı göze çarpmaktadır. Yüksek yüzey alanına karşın karbon miktarının düşük olması TiO_2 (1) pilinin böyle bir sonuç vermesinde etkili olduğu düşünülmektedir.



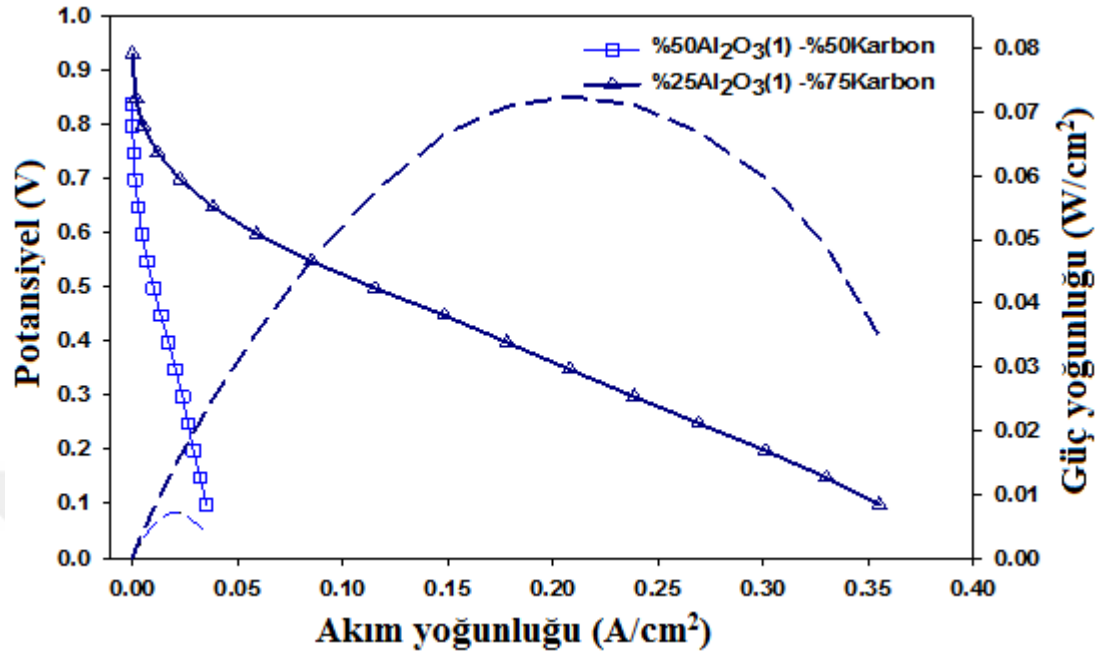
Şekil 4.6. Ağırlıkça farklı TiO_2 (1) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri



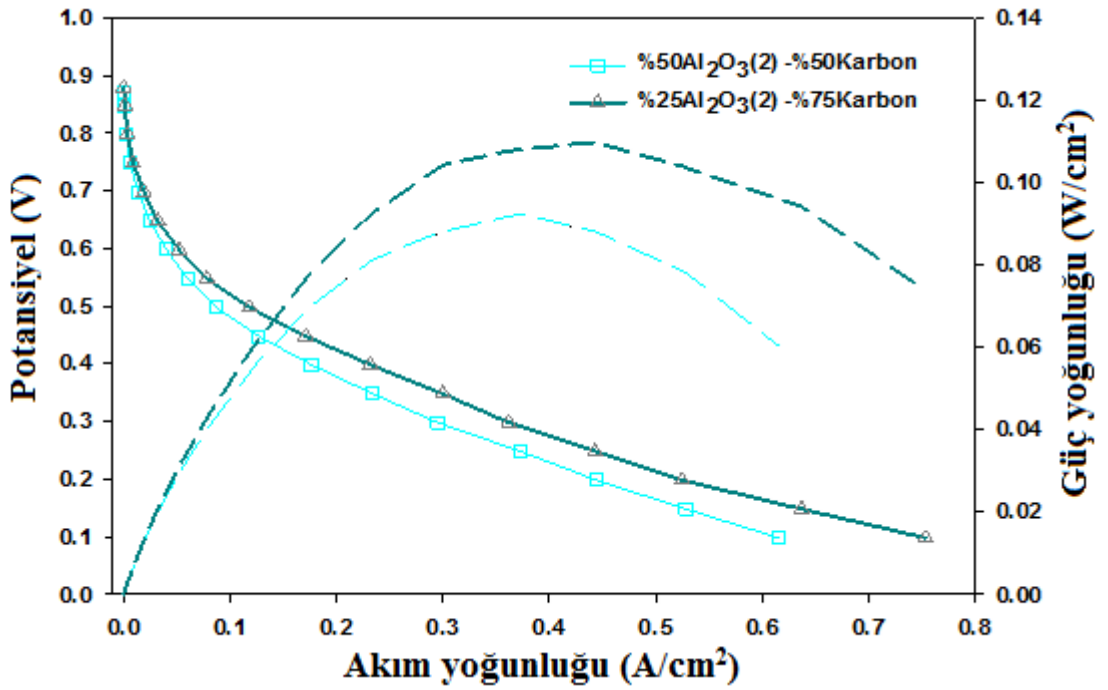
Şekil 4.7. Ağırlıkça farklı TiO₂(2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

4.3.3. Ağırlıkça farklı oranlarda Al₂O₃ (1) ve Al₂O₃ (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

Ağırlıkça farklı oranlarda Al₂O₃ (1) ve Al₂O₃ (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir. TiO₂ (1) ve (2) içeren pillerde olduğu gibi Al₂O₃ (1) ve Al₂O₃ (2) bulunan pillerde de karbon miktarının artması pil performansını artırmıştır. Elektriksel iletkenliğin artan karbon miktarıyla artması performans üzerinde olumlu etki yapmıştır. Katalizör tabakasında %50 karbon ve %50 Al₂O₃ (1) bulunduran pilin performans açısından oldukça kötü olduğu görülmektedir. Bu durum katalizör tabakasındaki iç direncin fazla olması ve aktivasyon polarizasyonunun buna bağlı olarak yüksek olmasından dolayı olabilir. Yüzey alanı yüksek olan Al₂O₃ (1) pillerinde performans sonuçları arasındaki fark daha belirgin iken, yüzey alanı düşük olan Al₂O₃ (2) pillerinde performans sonuçları nispeten birbirine daha yakındır.



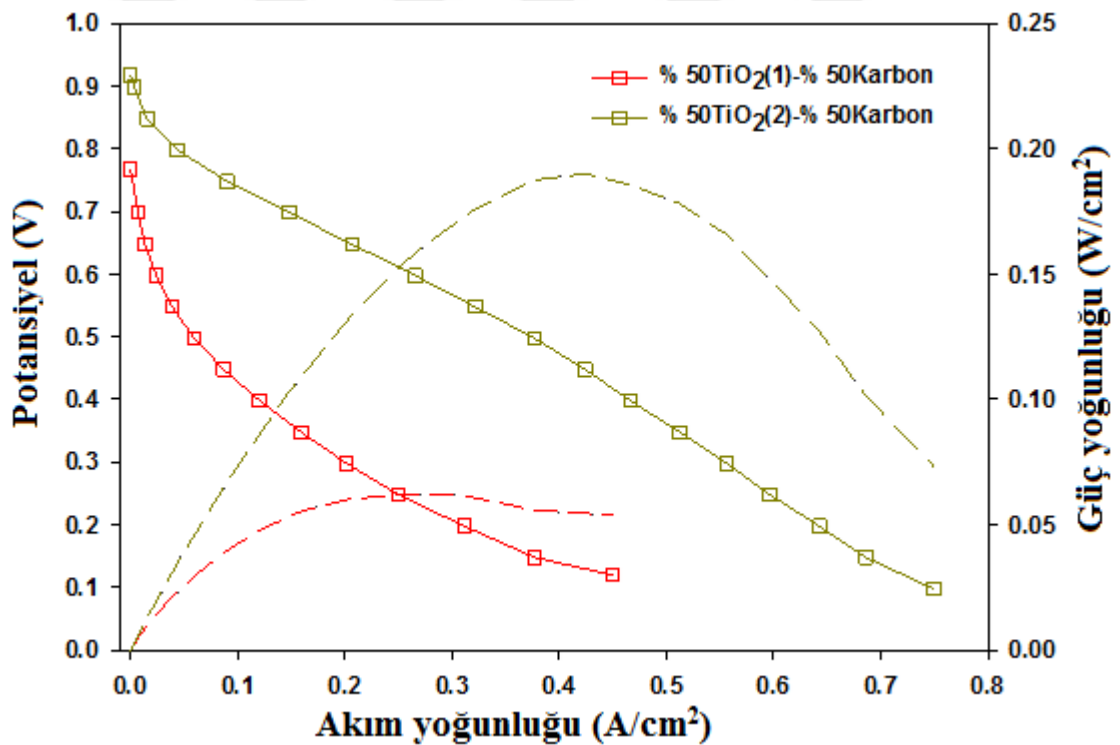
Şekil 4.8. Ağırlıkça farklı Al₂O₃(1) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri



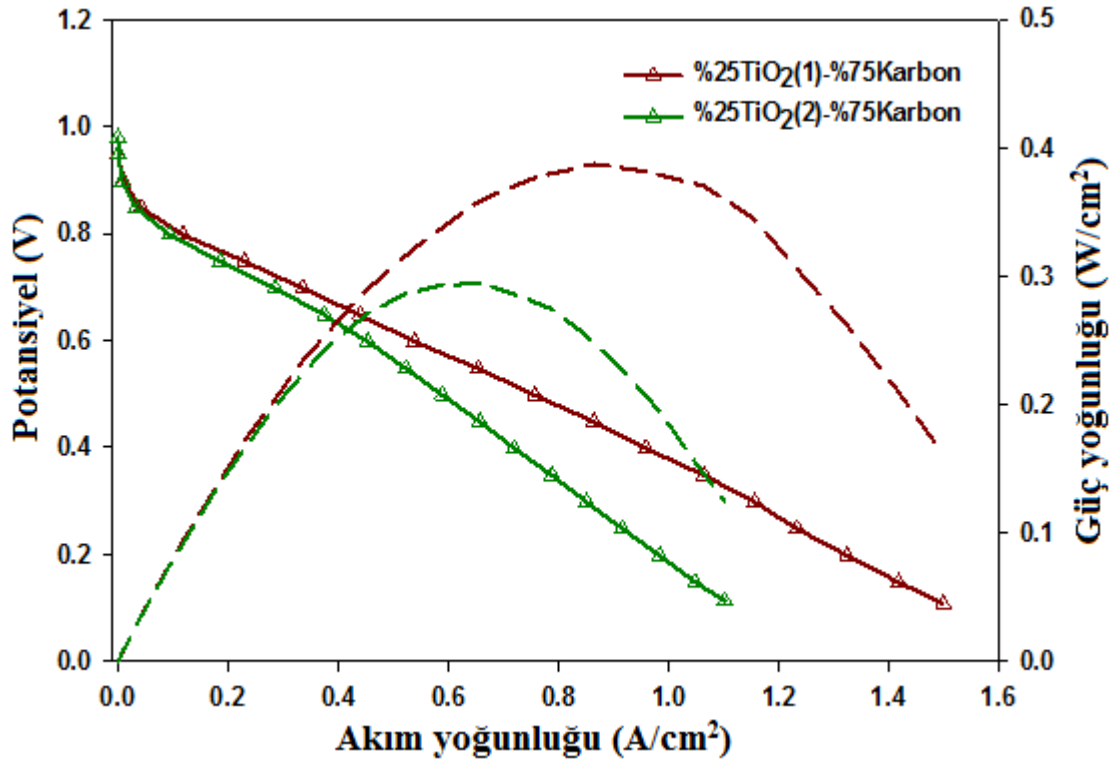
Şekil 4.9. Ağırlıkça farklı Al₂O₃(2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

4.3.4. Karbon miktarı aynı olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

Çalışmanın bu kısmında, aynı karbon yükleme miktarında farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2)'nin katalizör yapısında bulunmasının pil performansına nasıl etki ettiği incelenmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 ilgili performans grafiklerini göstermektedir. Katalizör tabakasında karbon miktarı her iki pilde ağırlıkça %50 iken, düşük yüzey alanlı TiO_2 (2) içeren pilin performansı, yüksek yüzey alanlı TiO_2 (1) içeren pile göre daha iyi sonuç vermiştir. Yüksek yüzey alanlı TiO_2 (1) pilinin %50 karbon oranında düşük OCV değeri yine göze çarpmaktadır. Karbon oranı %50'den %75'e çıkarılınca sonuç bir önceki duruma göre değişmiş ve bu sefer yüksek yüzey alanlı TiO_2 (1) içeren pilin performansı, düşük yüzey alanlı TiO_2 (2) içeren pilin performansından daha iyi olmuştur.



Şekil 4.10. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

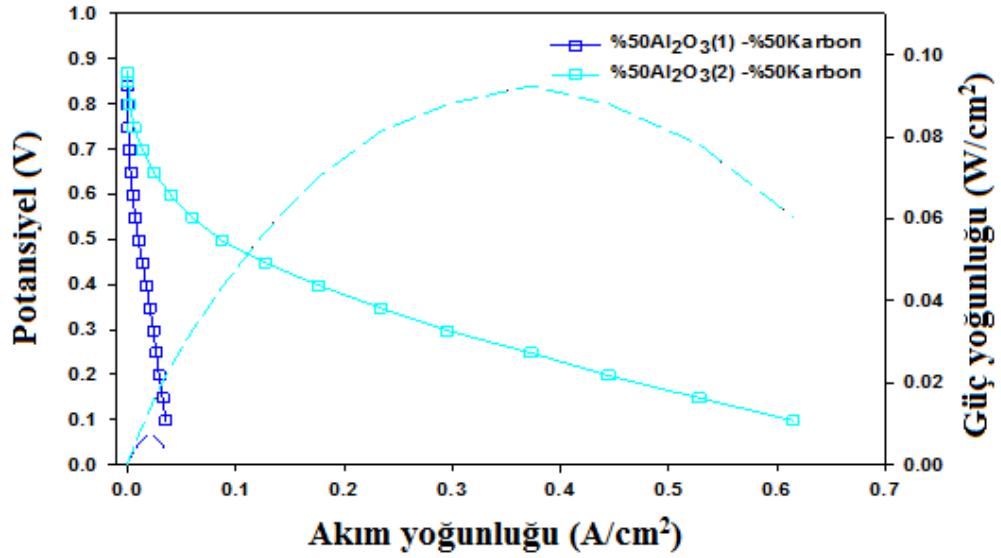


Şekil 4.11. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

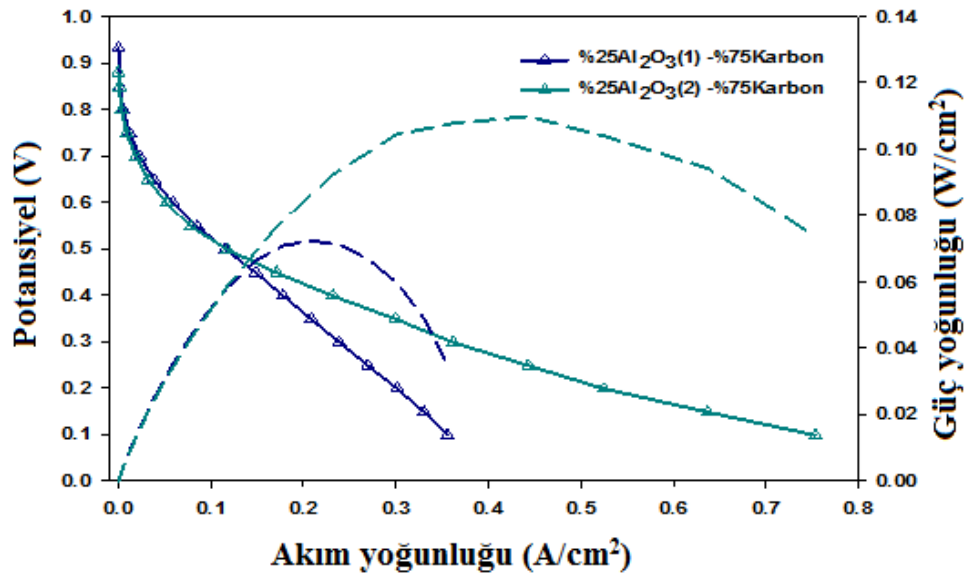
4.3.5. Karbon miktarı aynı olan farklı yüzey alanlarına sahip Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

Aynı karbon oranında Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2)'ün farklı yüzey alanı değerlerinin pil performansını nasıl etkileyeceği sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'deki grafiklerle incelenmiştir. Katalizör tabakasında ağırlıkça %50 karbon ve düşük yüzey alanlı Al_2O_3 (2) bulunduran pil, karbon miktarı yönünden aynı durumdaki yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 (1) piline göre daha iyi sonuç vermiştir. OCV değerinin düşük olması ağırlıkça %50 yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 (1) ve %50 karbon içeren pil için de geçerli olmuştur. Şu ana kadar olan performans grafikleri göz önüne alındığında yüksek yüzey alanlı her iki destek malzemesi için karbon miktarının düşük olması performans açısından pili oldukça geriye götürmüştür. Katalizör tabakasında karbon miktarı ağırlıkça %50 değerinden %75 değerine çıkarılıp Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) için farklı yüzey alanlarının

pil performansına etkisi tekrar incelendiğinde, bir önceki durumda elde edilen sonuç burada da değişmemiştir ve yüksek akım yoğunluğu bölgesinde düşük yüzey alanlı Al_2O_3 (2) bulunduran pilin, yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 (1) piline göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.



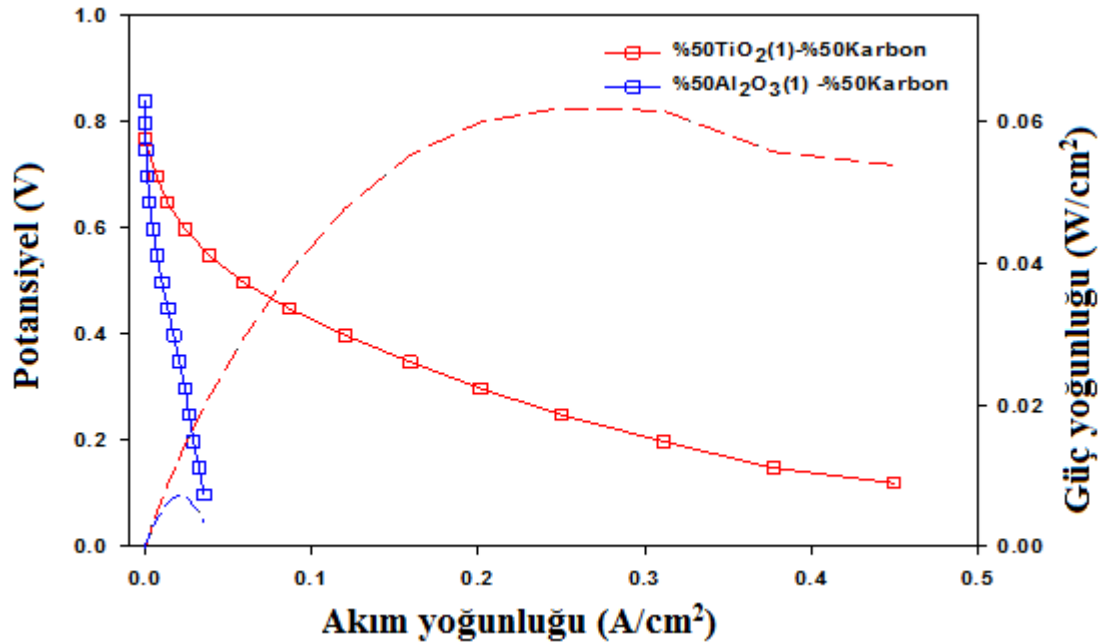
Şekil 4.12. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan farklı yüzey alanlarına sahip Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri



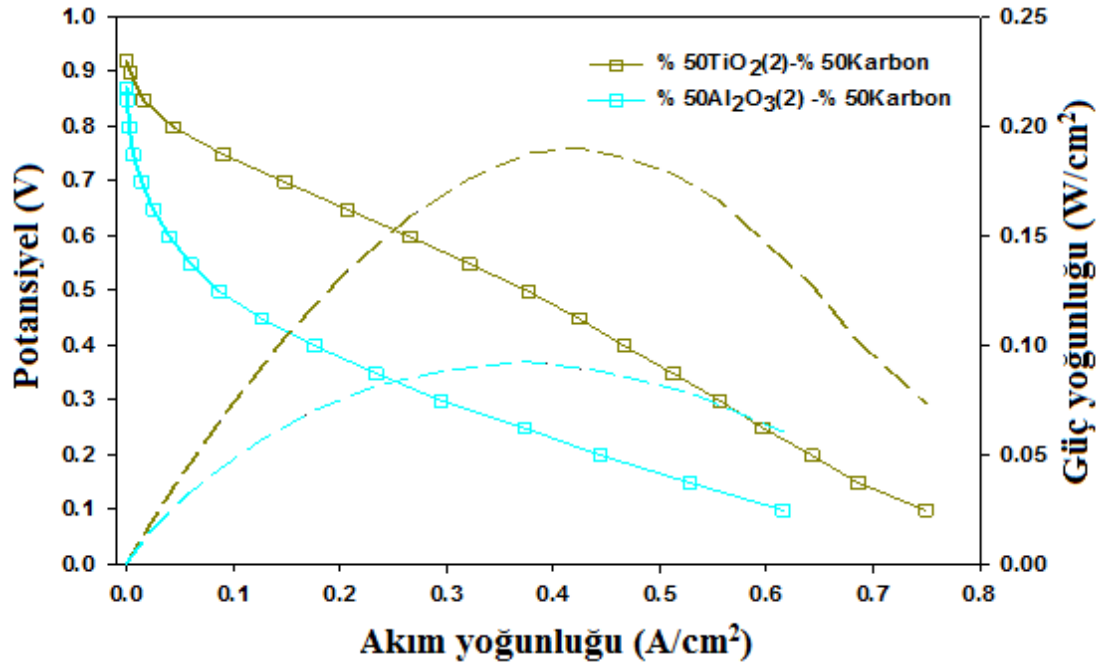
Şekil 4.13. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı yüzey alanlarına sahip Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

4.3.6. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan yüksek ve düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

Destek malzemeleri olarak kullanılan yüksek ve düşük yüzey alanlı TiO_2 (1) ve Al_2O_3 (1) maddelerinin katalizör tabakasında bulunmalarının pil performansına etkisi incelenmiş ve iki madde performans açısından kıyaslanmıştır. Şekil 4.14'de TiO_2 (1)'in destek malzemesi olarak Al_2O_3 (1)'e kıyasla belirgin olarak daha iyi performans sonucu verdiği görülmektedir. Özellikle yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında bu etki daha açık bir şekilde kendini göstermiştir. Aynı karbon oranında düşük yüzey alanlı TiO_2 (2) ve Al_2O_3 (2) için de pil performansı kıyaslaması yapılmıştır ve ilgili grafik Şekil 4.15'de verilmiştir. Düşük yüzey alanlı TiO_2 (2)'de Al_2O_3 (2)'den daha iyi performans göstermiştir. Omik polarizasyon bölgesinde 0.6 V değerinde elde edilen akım değerlerine bakıldığında TiO_2 (2) ile daha iyi sonuç alınırken yüksek akım yoğunluğuna çıkıldıkça Al_2O_3 (2) pili ile TiO_2 (2) pili arasındaki farkın yaklaşık olarak kapandığı görülmektedir.



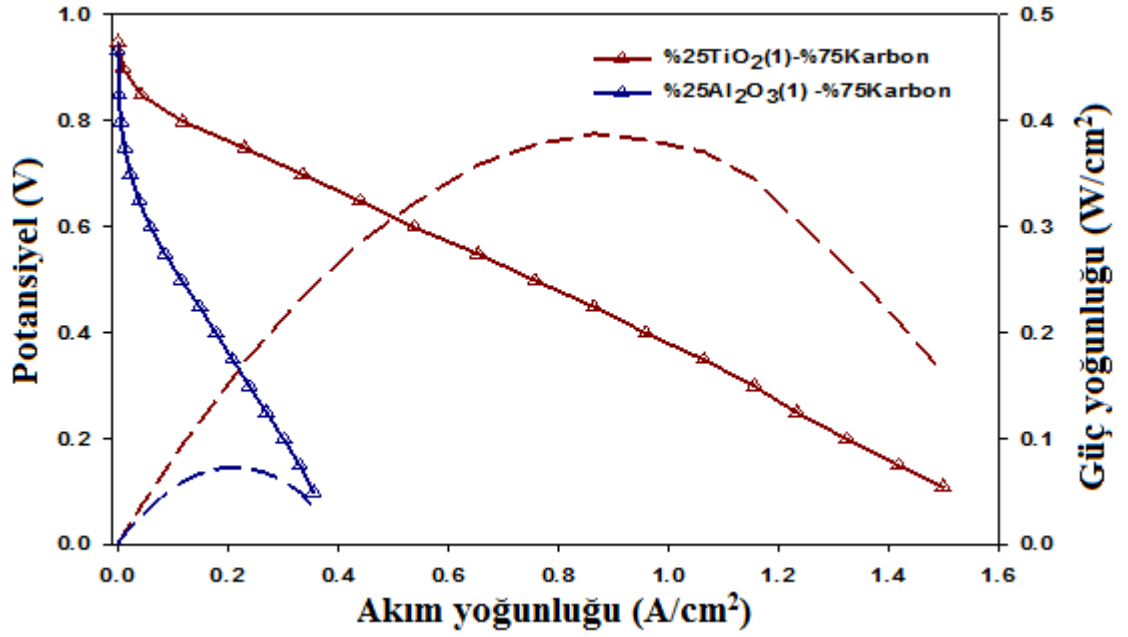
Şekil 4.14. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan yüksek yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri



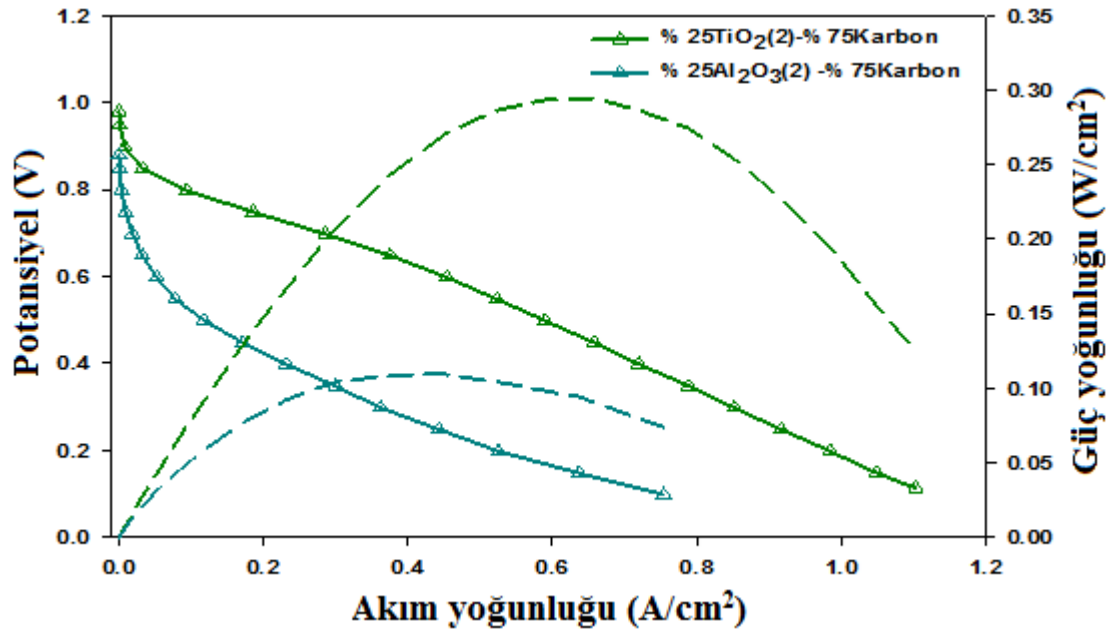
Şekil 4.15. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

4.3.7. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan yüksek ve düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

Katalizör tabakasına yüklenen karbon miktarı, yüksek yüzey alanlı TiO₂ (1), Al₂O₃ (1) ve düşük yüzey alanlı TiO₂ (2), Al₂O₃ (2) ile hazırlanmış pillerde ağırlıkça %75 oranına çıkarılmış olup; farklı iki malzeme için pil performansı kıyaslaması sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 aracılığı ile gösterilen polarizasyon grafikleri ile yapılmıştır. Karbon oranı daha fazla iken yüksek yüzey alanlı TiO₂ (1) ve Al₂O₃ (1) içeren pillerden performans açısından en iyi olan TiO₂ (1) olmuştur. Al₂O₃ (1) pili karbon miktarının arttırılmış olmasına rağmen kısa vadede etkisini kaybeden bir pil performans profili çizmiştir. Düşük yüzey alanlı TiO₂ (2) ve Al₂O₃ (2) içeren pillerin performanslarına bakıldığında ikisi arasındaki performans farkı yüksek yüzey alanlı olanlarınkine kıyasla daha az olmuştur. TiO₂ (1) ve TiO₂ (2)'nin katalizör destek malzemesi olma yönünden Al₂O₃ (1) ve Al₂O₃ (2)'ye göre daha uygun olduğu, her iki karbon yükleme miktarında hazırlanan piller için söylenebilir.



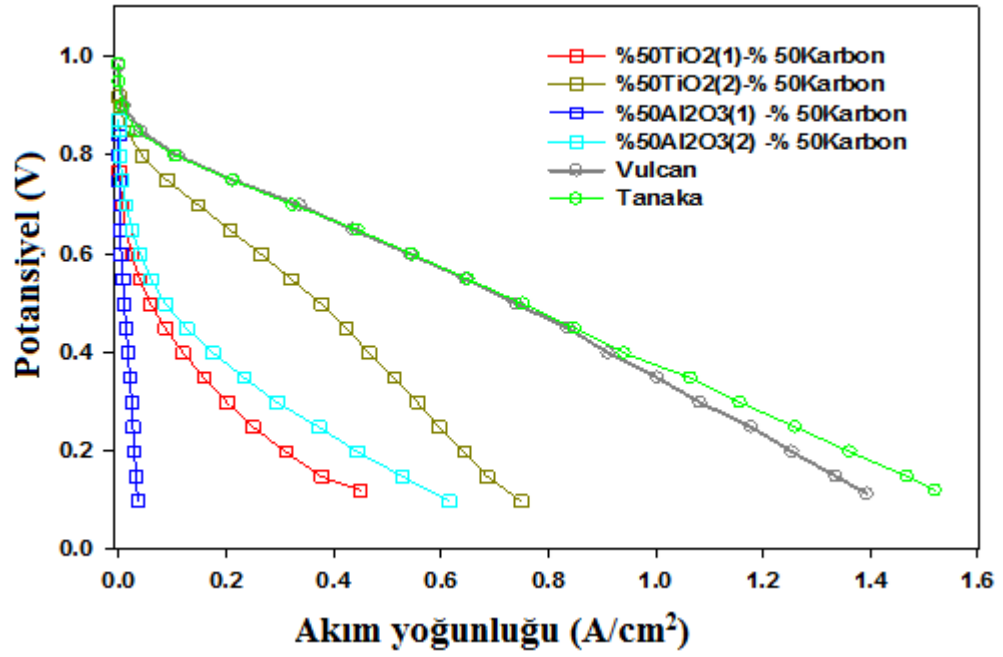
Şekil 4.16. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri



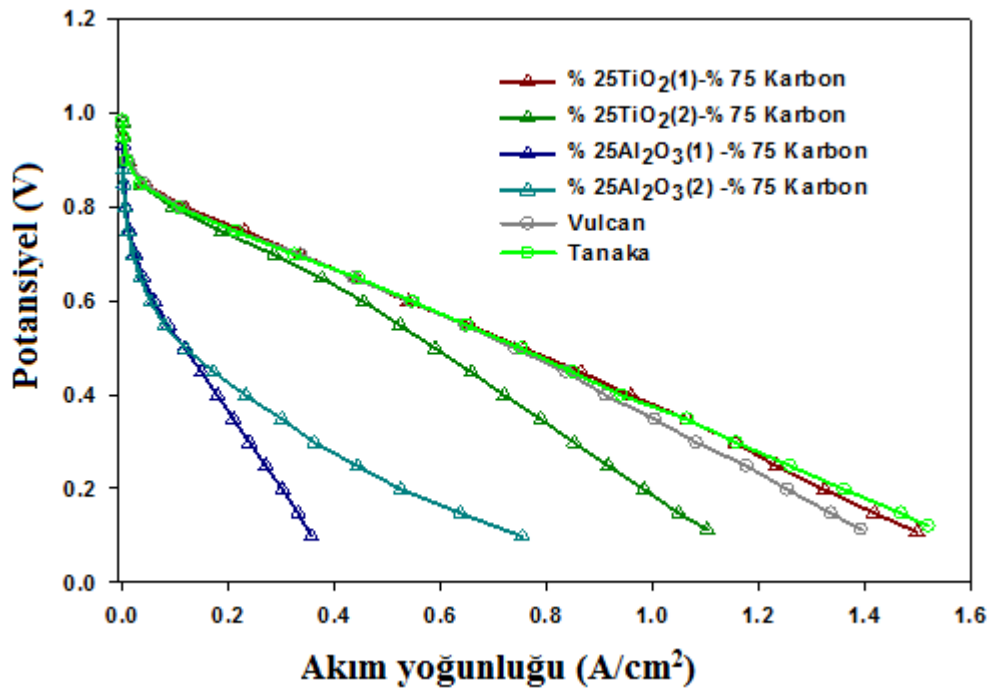
Şekil 4.17. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performans ölçümleri

4.3.8. Karbon miktarı aynı olan yüksek ve düşük yüzey alanlı farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performanslarının Vulcan ve Tanaka pillerinin performansları ile kıyaslanması

Genel bir kıyaslama yapmak açısından TiO_2 ve Al_2O_3 ile hazırlanan piller, ticari olarak satın alınan Tanaka katalizörü ve Vulcan karbon destekli katalizör ile hazırlanan piller ile kıyaslanmıştır. Pil performans sonuçları aynı karbon miktarı için Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da bütün piller toplu olarak görülebilecek şekilde grafikte düzenlenmiştir. Ticari Tanaka katalizörünün ve Vulcan destekli katalizörün sağladığı pil performansına yakın bir performansı TiO_2 ve Al_2O_3 içeren dört pil de gösterememiştir. Dört pil arasında en yüksek performans ağırlıkça %50 karbon yüklemesi için düşük yüzey alanlı TiO_2 (2)’ye ait olmuştur. TiO_2 ve Al_2O_3 ile hazırlanan bütün pillerde karbon miktarı ağırlıkça %75 oranına çıkartıldığında durum değişmektedir. Şekil 4.19’daki grafikten görüldüğü üzere Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) içeren piller, Tanaka ve Vulcan pillerinin performansına yaklaşılamazken, TiO_2 (1) ve TiO_2 (2) içeren pillerin performansı %50 karbon yüklenen duruma göre ilerleme kaydederek performans açısından Vulcan ve Tanaka pilleri ile neredeyse rekabet edebilir duruma gelmiştir. Özellikle yüksek yüzey alanına sahip TiO_2 (1) ile katalizör tabakası hazırlanan pil, Tanaka ve Vulcan pilleri ile başabaş bir performans göstermiş ancak yüksek akım yoğunluğu bölgesinde Tanaka pilinin biraz gerisinde kalmış fakat yine bu bölgede Vulcan pilden daha iyi sonuç vermiştir. Hem performans değerleri hem stabilitesi açısından, ağırlıkça %75 oranında karbon ve %25 oranında TiO_2 (1) içeren pilin performansı, yüksek yüzey alanlı TiO_2 (1)’nin katalizör destek malzemesi olarak değerlendirilebileceği yönünde olumlu bir izlenim sunmuştur.



Şekil 4.18. Karbon miktarı ağırlıkça %50 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performanslarının Vulcan ve Tanaka pillerinin performansları ile kıyaslanması



Şekil 4.19. Karbon miktarı ağırlıkça %75 olan farklı destek malzemeleri içeren katalizörlerin pil performanslarının Vulcan ve Tanaka pillerinin performansları ile kıyaslanması

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yakıt pilleri, alternatif enerji kaynağı olarak geliştirilen, hidrojen kökenli elektrokimyasal dönüştürücülerdir. Günümüzde temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç günden güne artmaktadır. PEM yakıt pillinin bu enerji ihtiyacını karşılayacağını göz önüne aldığımızda uzun yıllar gündemde kalacağı ve gelişime daima açık olacağı aşıkardır.

Bu çalışmada PEM yakıt pili hakkında teorik bilgiler verilmiş ve yakıt pillerinde kullanılan katalizörlerin karakteristiği ortaya konulmuştur. Genel olarak bakıldığında yakıt pili pil performanslarının en iyi şekilde yürümesi için sentezlenen katalizörlerde kullanılan destek malzemesinin önemi yapılan çalışmada gösterilmiştir. Mikrodalga ısıtma yönteminin oldukça umut vadeden bir katalizör hazırlama yöntemi olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada farklı yüzey alanlarına sahip TiO_2 ve Al_2O_3 destek malzemeleri farklı oranlarda Vulcan ile karıştırılarak üzerine %20 Pt yüklenmiştir. Sentezlenen bu katalizörlerin;

- XRD sonuçlarına bakıldığında hem yüklenmiş olan platin hem de destek malzemelerinin kristal yapıları belirgin bir şekilde gözlenmiştir.
- SEM sonuçlarına bakıldığında farklı oranlarda hazırlanan TiO_2 – Vulcan ve Al_2O_3 – Vulcan'ın morfolojik yapıları gözlenmiştir.
- TEM sonuçlarına bakıldığında mikrodalga yöntemi ile farklı destek malzemeleri üzerine sentezlenen platine ait küresel nanoparçacıklar gözlenmiştir.
- ICP-MS sonuçlarına bakıldığında farklı destek malzemeleri üzerine hedeflediğimiz kütlece %20 platin miktarına yakın değerler elde edilmiştir.
- BET sonuçlarına bakıldığında özellikle düşük yüzey alanına sahip TiO_2 (1) ve Al_2O_3 (1) malzemelerinin hibritlerinde karbon miktarının artması ile yüzey alanlarında artış gözlenmiştir.

PEM yakıt pili performans sonuçlarına bakıldığında ise;

- Katalizör tabakasında bulunan karbon miktarı uygun elektriksel iletkenliğin sağlanması açısından önemlidir. Karbon miktarı düşük tutulan piller daha düşük pil performansı sonuçları vermişlerdir.
- Katalizörde kullanılan karbon miktarı ağırlıkça %75 olan ve yüksek yüzey alanlı TiO_2 (1) içeren pilin performansı ile ticari olarak satın alınan kütlece %47,7 Pt Tanaka katalizörü içeren pilin performansı kıyaslandığında yakın sonuçlar elde edilmiştir.
- Al_2O_3 'ün destek malzemesi olarak kullanıldığı pillerde düşük yüzey alanlı Al_2O_3 (2) ile hazırlanan piller, yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 (1) içeren pillerden daha iyi performans sonucu vermiştir.
- Kıyaslama yapılan bütün şartlarda TiO_2 'nin Al_2O_3 'ten daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür ve yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak TiO_2 'nin değerlendirilebileceği kanısına varılmıştır.

Önemi her geçen gün artan yakıt pilleri üzerine çalışmaların artarak devam etmesi ve pratik uygulamalar yapılarak üretim teknolojisinin ülkemize kazandırılması önemli bir hedef olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak üzerinde durulması gereken konu, su yönetiminin daha iyi sağlanması, pil performansının artırılması, destekli katalizörlerin bozunmasının minimize edilmesi ve daha verimli yapılar oluşturulması olmalıdır.

KAYNAKLAR

- Alas, T., Güler, M.S, 2001. Mikrodalga enerji gücü ve kimyada kullanımı. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Bitirme Ödevi Tezi, Erzurum.
- Alberti, G., Casciola M., 2003. Composite membranes for medium temperature Pem fuel cells. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 129–54.
- An, H., Wang, Y., Wang, X., Zheng, L., Wang, X., Yi, L., Bai, L. and Zhang, X., 2010. Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 195, 6964-6969.
- Anonim, 2013. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> (5.12.2013)
- Antolini, E., 2009. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ*, 88 (1–2), 1–24.
- Antolini, E., 2012. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 52-68.
- Antolini, E., E. R. Gonzalez, *Solid State Ionics* **180** (2009) 746
- Ashry, E. S. H. E., and Kassem A. A., 2006. Account of microwave irradiation for accelerating organic reactions. 1424-6376.
- Bae, H. B., Ryu, J. H., Byun, B. S., Jung, S. H. and Choi, S. H., 2010. Facile synthesis of novel Pt-Ru@PPy/MWNT electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Current Applied Physics*, 10, 44-50.
- Ball, S. C., Hudson, S. L., Thompsett, D., Theobald, B., 2007. An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2 V potentiostatic regimes at a range of temperatures. *Journal of Power Sources*, 171, 18-25.
- Ballard, J., 1990. Enhancement of proton exchange membrane fuel cell system by use of radial placement and integrated structural support system'', *Journal of Power Sources*, 29, 239-250.
- Bayrakçeken, A., 2008. Platinum and platinum-ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for PEM fuel cell applications. Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bayrakçeken, A., Kitkamthorn, U., Aindow, M., Erkey, C., 2007. Decoration of multi-wall carbon nanotubes with platinum nanoparticles using supercritical deposition with thermodynamic control of metal loading. *Scripta Materialia*, 56 (2), 101-103.
- Bıyıkoglu, A., 2003. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16, 523-542.
- Biesdorf, J., Forner-Cuenca, A., Schmidt, T. J., Boillat, P., 2015. Impact of hydrophobic coating on mass transport losses in PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society* 162, 1243-1252.
- Blanco, M., Wilkinson, D. P., 2014. Investigation of the effect of microporous layers on water management in a proton exchange membrane fuel cell using novel diagnostic methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 16390-16404.

- Borup, R. L., Davey, J.R., Garzon, F. H, Wood, D. L., Inbody, M. A., 2006. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, 163, 76-81
- Carton, J. G., Lawlor, V., Olabi, A. G., Hochenauer, C., Zauner, G., 2012. Water droplet accumulation and motion in PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cell mini-channels. *Energy*, 39, 63-73.
- Chen, J., Matsuura T., Hori, M., 2004. Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC. *Journal of Power Sources* 131, 155-161.
- Chung, C. G., Kim, L., Sung, Y. W., Lee, J. and Chung, J. S., 2009. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8974-81.
- Chung, S., Choun, M., Jeong, B., Lee, J., Lee, J., 2015. Atomic layer deposition of ultrathin layered TiO₂ on Pt/C cathode catalyst for extended durability in polymer electrolyte fuel cells
- Costamagna, P. and Srinivasan, S., 2001. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*, 102, 242.
- Cowenden, R., Nahon, M., Rosen, M.A. (2001). Modeling and Analysis of a Solid Polymer Fuel Cell System for Transportations. *International Journal Hydrogen Energy*, 26:6, 615–623.
- Daş, E., 2014. Elif DAŞ. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Erzurum.
- Denizli, 2005. Yakıt pilleri ve taşıtlardaki uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fang, B., Kim, J. H., Lee, C., Yu, J. S., 2008. Hollow macroporous core/mesoporous shell carbon with a tailored structure as a cathode electrocatalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *J Physc Chem*, 112, 639–645.
- Fıçırcılar B., 2013. 113M205 nolu PEM Yakıt Pillerinde Su ve Isı Yönetiminin İyileştirilmesi için Hidrofobik Nanoparçacıklar ile Yüksek Performanslı ve Dayanıklı Yakıt Pili Bileşenlerinin Geliştirilmesi projesi
- Gloaguen F., Leger J. M., Lamy C., 1997. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. *J. Appl. Electrochem.* 27, 1052-1060.
- Haas, O.E., S. T. Briskeby, O. E. Kongstein, M. Tsypkin, R. Tunold, B. T. Børresen, J. New Mater. *Electrochem. Syst.* **11** (2008) 9.
- Haile, M. S., 2003. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51, 5981-6000.
- Hilali, İ., 2013. Yakıt pilleri ve uygulamaları.
- Hu, B., I.D. Gay, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 217.
- Jacobson, D., 2006. PEM fuel cells. NIST, National Institute of Standards and Technology, <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html> (30.10.2015).
- Jayasree, R., Chandrasekar, R., Cindrella, L., 2012. Synthesis and characterization of Polypyrrole-Platinum composite for use as electrode material. *Polymer Composites*.
- Joo, J., Choun, M., Kim, K., Uhm, S., Kim, Y. D., Lee, J., 2014. Controlled water flooding of polymer electrolyte fuel cells applying superhydrophobic gas diffusion layer. *Current Applied Physics* 14, 1374-1379.

- Joo, J., Choun, M., Kim, K., Uhm, S., Kim, Y. D., Lee, J., 2014. Controlled water flooding of polymer electrolyte fuel cells applying superhydrophobic gas diffusion layer. *Current Applied Physics* 14, 1374-1379.
- Kahraman, E., 2009. Tek hücreli proton değişim zarlı yakıt pilinin (PEMFC) ve tek hücreli doğrudan metanol yakıt pilinin (DMFC) performans verilerinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Kahveci, E. E., Taymaz, İ., 2014. Experimental investigation on water and heat management in a PEM fuel cell using response surface methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 10655-10663.
- Kandlikar, S.G., Lu, Z., 2009. Fundamental research needs in combined water and thermal management within a proton exchange membrane fuel cell stack under normal and cold-start conditions. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 6, 044001-1.
- Kappe, C. O., and Dallinger, D., 2009. Controlled microwave heating in modern organic synthesis: highlights from the 2004–2008 literature. 13,71–193.
- Kellegöz, M. ve Özkan, İ., 2004. PEM yakıt hücrelerinin; üretim aşamaları, performansa etkileri ve karşılaşılabilecek zorluklar ile diğer yakıt hücrelerine nazaran avantajları ve dezavantajları. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyum Bildiri Kitabı. Cilt:2, 809-818, İstanbul.
- Kılıçoğlu, A. E., Altun H. PEM yakıt pili simülasyon modeli. Niğde Üniversitesi, www.emo.org.tr/ekler/fc4264cb3d47970_ek.doc (05.12.2013).
- Kim, D.S., S.Y. Kwak, *Appl. Catal. A: Gen.* 323 (2007) 110–118.
- Kumbur, E. C., Mench, M. M., 2009. Water Management, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA.
- Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., 2002. Mikrodalgalar ile materyaller arasındaki termal olan ve olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikrodalga kimyası. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 3 (8), 395-405.
- Latorrata, S., Stampino, P.G., Cristiani, C., Dotelli, G., 2014. Novel superhydrophobic microporous layers for enhanced performance and efficient water management in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 5350-5357.
- Lee, N. W., Kim, S. I., Kim, Y. S., Kim, S. H., Ahn, B. K., Kim, M. S. 2015. An effective discharge method for condensed water inside the GDL using pressure gradient of a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85, 703-710.
- Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Fatih, K., Zhang, J., Wang, H., Liu, Z., Abouatallah, R., Mazza, A., 2008. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 178, 103-117.
- Lin, C-W., Chien, C-H., Tan, J., Chao, Y-J., Zee, J. W. V., 2011. Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 6756-6767.
- Litster, S., McLean, G., 2004. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130, 61-76.

- Liu, G., H.M. Zhang, H.X. Zhong, J.W. Hu, D.Y. Xu, Z.G. Shao, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5710.
- Liu, G., H.M. Zhang, Y.F. Zhai, Y. Zhang, D.Y. Xu, Z.G. Shao, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 135.
- Liu, X., Chen, J., Liu, G., Zhang, L., Zhang, H., Yi B., 2010. Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO₂/C catalysts
- Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J. and Pinar, F. J., 2010. Study of the influence of the amount of PBI-H₃PO₄ in the catalytic layer of a high temperature PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1347-55.
- Mehta, V., Cooper, J. S., 2003. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources* 114, 32-53.
- Mekhilef, S., Saidur, R., Safari, A., 2012. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 981-989.
- Memioğlu, F., 2012. PEM yakıt pili katalizörleri için destek malzemesi olarak iletken polimer/karbon kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Midilli, A., Ay, M. Ve Dinçer, İ. (2004). Hidrojenin Dünya Barışına Katkısının Parametrik Değerlendirilmesi. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı. Cilt:2, 681–691 İstanbul: Su Vakfı Yayınları
- Milosavljevic, B.H., J.K. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11907.
- Nakajima, H., Konomi, T., Kitahara, T., 2007. Direct water balance analysis on a polymer electrolyte fuel cell (PEFC): Effects of hydrophobic treatment and micro-porous layer addition to the gas diffusion layer of a PEFC on its performance during a simulated start-up operation. *Journal of Power Sources* 171, 457-463.
- Nam, J-H., Lee, K-J., Hwang, G-S., Kim, C-J., Kaviani, M., 2009. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 2779-2791.
- Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R. and Bligaard, T., 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 1786-92.
- Öztürk, A., 2016. Ayşenur ÖZTÜRK. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Erzurum.
- Park, K.-S. Seol, *Electrochem. Comm* 9 (2007) 2256.
- Park, S., Lee, J-W., Popov, B. N., 2012. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 5850-5865
- Qi Z., Lefebvre M.C. and Pickup P.G., 1998. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459, 9-14.
- Qi, Z., Kaufman, A., 2002. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 109, 38-46.
- Saha, M.S., R. Li, M. Cai, X. Sun, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (2007) B130.
- Sathiyarayanan, S, S. Syed Azim, G. Venkatachari, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2068.

- Schmittinger, W., Vahidi A., 2008. A review of main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180, 1-14.
- Sharma, R. K., Kishore, R. and Zhai, L., 2009. Multiwall carbon nanotube supported poly (3,4 ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 54, 7148-55
- Shim, J., C.R. Lee, H.K. Lee, J.S. Lee, E.J. Cairns, J. *Power Sources* 102 (2001) 172.
- Strauss, C.R. and Trainor, R. W., 1995. Invited review developments in microwave-assisted organic chemistry, *Aust. J. Chem.* 48, 1665-1692.
- Tekin, Ç. E., 2010. Kolemanitin mikrodalga ısıtma etkisinde kuvvetli asidik karakterli iyon değiştiricili ortamda su ve borik asit çözeltilerinde çözünürlüğün incelenmesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Thanpan, T., Malhotra, S., Zhang, J., Datta, R., 2001. PEM fuel cell as a membrane reactor. *Catalysis Today*, 67, 15-32.
- Tierney, J. P., Lidström P., 2005. Microwave assisted organic synthesis. CRC press. USA and Canada.
- Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M., Tsuji, T., 2005. Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution. *Chemistry European Journal*, 11, 440 – 452.
- Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., Adroher, X.C., 2011-a. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 88, 981-1007.
- Wang, Y., Shakhshir, S. A., Xianguo, L., 2011-b. Development and impact of sandwich wettability structure for gas distribution media on PEM fuel cell performance. *Applied Energy* 88, 2168-2175.
- Wang, Y., Wang, L., Advani, S. G., Prasad, A. K., 2015. Double-layer gas diffusion media for improved water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 292, 39-48.
- Wu, B., Zhao, M., Shi, W., Liu, W., Liu, J., Xing, D., Yao, Y., Hou, Z., Ming, P., Gu, J., Zou, Z., 2014. The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 14381-14390.
- Xiong, L., A. Manthiram, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4163.
- Xizhao, W., Junsheng, Z., Fu, R., Jianxin, M., 2011. Effect of microwave power and irradiation time on the performance of Pt/C catalysts synthesized by pulse-microwave assisted chemical reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 599–605.
- Yıldırım, Y., 2011. Yakıt pilleri ders notları. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendislik Bölümü.
- Yıldızbilir, F., 2006. Yakıt pili ile elektrik enerjisi üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Zhang, Y., Smirnova, A., Verma, A., Pitchumani, R., 2015. Design of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell with variable catalyst loading. *Journal of Power Sources*, 291, 46-57.

Zheng, J., Fu, R., Tian, T., Wang, X., Ma, J., 2012. Effect of the microwave thermal treatment condition on PteFe/C alloy catalyst performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1299-3000.



ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2008 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünden, 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nın Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı.

