

**POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ
İÇİN KATOT ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met.Müh. Didar ESER
(506041206)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. İ.Servet TİMUR
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. İ.Yılmaz TAPTIK (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç.Dr. Işıl KERTİ (Y.T.Ü.)**

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince maddi manevi her türlü desteği sağlayan, kendini iyi mühendisler yetiştirmeye adanmış ve üzerimde büyük emeği olan değerli Hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Servet TİMUR'a, beni her konuda destekleyen ve asistanı olmaktan mutluluk duyduğum değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Cüneyt ARSLAN'a, emek ve katkıları için değerli jüri üyelerim Sayın Prof.Dr. Yılmaz TAPTIK'a ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Işıl KERTİ'ye, ilgi ve destekleri için değerli Hocalarım Sayın Prof.Dr. İsmail Duman'a, Sayın Prof.Dr. Süheyla AYDIN'a, Sayın Prof.Dr. Fatma ARSLAN'a, Sayın Doç.Dr. Sebahattin GÜRMEN'e ve Sayın Doç.Dr. Gökhan ORHAN'a, yüksek lisans tez çalışmam süresince bana her alanda destek olan değerli meslektaşlarım Ar.Gör. Aybars GÜVEN'e ve Ar.Gör. Selim ERTÜRK'e, değerli arkadaşlarım Ar.Gör. Gülsu ŞİMŞEK'e ve Ar.Gör. İpek AKIN'a, tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan Ar.Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU'na, Ar.Gör. Güldem KARTAL'a ve Ar.Gör. Duygu BOZKURT'a, deneysel çalışmalarımın kimyasal analizlerine yardımcı olan Kimya Mühendisi İnci KOL'a ve Kimya Mühendisi Müberra ARSLAN'a, tüm diğer bölüm hocalarına, araştırma görevlilerine ve fakülte çalışanlarına, tez çalışmamın araştırma giderlerini destekleyen Devlet Planlama Teşkilatı'na ve İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne;

Tez çalışmam süresince bana destek olan çalışma arkadaşım ve yakın dostum Yük.Müh. Buket Yılmaz'a ve tüm eğitim hayatım boyunca beni içtenlikle destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yapılan deneylerin sonuçları tarafıma aittir.

Ocak 2007

Didar ESER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. YAKIT PİLLERİ	2
2.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi	2
2.2. Yakıt Pillerinin Yapısı	3
2.3. Yakıt Pillerinin Özellikleri	4
2.4. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması	5
2.4.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili	5
2.4.2. Direk metanol yakıt pili	6
2.4.3. Alkali yakıt pili	7
2.4.4. Fosforik asit yakıt pili	7
2.4.5. Ergimiş karbonat yakıt pili	8
2.4.6. Katı oksitli yakıt pili	8
2.5. Yakıt Pillerinin Kullanım Alanları	10
3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ	13
3.1. Membran	15
3.2. Elektrot	16
3.3. Gaz Dağıtım Tabakası ve Bipolar Plaka	17
4. ELEKTROAKTİF ELEKTROTLAR	20
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	24
5.1. Deneysel Çalışmanın Amacı	24
5.2. Deney Düzeneği	24
5.3. Kobalt Oksit Kaplama Deneyleri	26
5.4. Kobalt Oksit Kaplı Elektrotlara Uygulanan Elektroaktivite Deneyleri	32
5.5. Rodyum Oksit Kaplama Deneyleri	36
5.6. Rodyum Oksit Kaplı Elektrotlara Uygulanan Elektroaktivite Deneyleri	40
5.7. Gümüş Oksit Kaplama Deneyleri	43
5.8. Gümüş Oksit Kaplı Elektrotlara Uygulanan Elektroaktivite Deneyleri	46
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	48
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55

KISALTMALAR

PEMYP	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
KPYP	: Katı Polimer Yakıt Pili
PDMYP	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
İDMYP	: İyon Değişim Membranlı Yakıt Pili
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
DMYP	: Direk Metanol Yakıt Pili
AYP	: Alkali Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
EKYP	: Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
KOYP	: Katı Oksitli Yakıt Pili
MEB	: Membran-Elektrot Birimi
PTFE	: Politetrafloroetilen
EMK	: Elektro-Motor Kuvveti
U	: Hücre Voltajı
E	: Potansiyel
H	: Fazla Voltaj
I	: Akım
R	: Direnç
W	: Enerji Sarfıyatı
T	: Zaman
M	: Eşdeğer Kütle
E°	: Standard Elektrot Potansiyeli
i	: Akım Yoğunluğu
R	: Gaz Sabiti
T	: Sıcaklık
N	: İyon değeri
F	: Faraday Sabiti
Me	: Metal

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Yakıt pili Yapısı.....	3
Şekil 2.2 : Yakıt pili türlerinin çalışma sıcaklıkları ve gerçekleşen reaksiyonlar.....	9
Şekil 3.1 : Gemini 7 uzay aracına yerleştirilen PEMYP.....	13
Şekil 3.2 : PEM yakıt pilinin yapısı.....	14
Şekil 3.3 : PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	14
Şekil 3.4 : PEM yakıt pilinde kullanılan Nafion membranının kimyasal yapısı.....	15
Şekil 3.5 : PEM yakıt pilinde kullanılan membran, katalizör ve grafit fiber tabakaları.....	17
Şekil 3.6 : Gaz dağıtım plakaları.....	18
Şekil 3.7 : PEM yakıt pilinin katmanları.....	19
Şekil 4.1 : Çözünmeyen bir anot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	21
Şekil 5.1 : Metal oksit kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 5.2 : Elektroaktivite deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 5.3 : Deney düzeneği.....	26
Şekil 5.4 : Metal oksit kaplama deney düzeneği.....	26
Şekil 5.5 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği.....	28
Şekil 5.6 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği.....	28
Şekil 5.7 : Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği.....	29
Şekil 5.8 : Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği.....	30
Şekil 5.9 : Kobalt oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750.....	31
Şekil 5.10 : Kobalt oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750.....	31
Şekil 5.11 : Kobalt oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X3500.....	31
Şekil 5.12 : Elektroaktivite deney düzeneği.....	32
Şekil 5.13 : Farklı sıcaklıklarda kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği.....	33
Şekil 5.14 : Farklı sıcaklıklarda kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği.....	33
Şekil 5.15 : Farklı pH değerlerinde kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	34

Şekil 5.16	: Farklı pH değerlerinde kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	34
Şekil 5.17	: Kobalt oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	35
Şekil 5.18	: Kobalt oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	36
Şekil 5.19	: Farklı konsantrasyon değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	37
Şekil 5.20	: Farklı konsantrasyon değerlerinde gerçekleştirilen rodyum oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	38
Şekil 5.21	: Rodyum oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750	39
Şekil 5.22	: Rodyum oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X1500	39
Şekil 5.23	: Rodyum oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X3500	39
Şekil 5.24	: Farklı konsantrasyon değerlerinde rodyum oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi	40
Şekil 5.25	: Farklı konsantrasyon değerlerinde rodyum oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	41
Şekil 5.26	: Rodyum oksit kaplı elektrotların bazik ortam ve asidik ortamdaki katot polarizasyonu değerlerinin karşılaştırılması	42
Şekil 5.27	: Rodyum oksit kaplı elektrotların bazik ortam ve asidik ortamdaki hücre voltajı değerlerinin karşılaştırılması	42
Şekil 5.28	: Gümüş oksit kaplama deneylerine ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	44
Şekil 5.29	: Gümüş oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	44
Şekil 5.30	: Gümüş oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750	45
Şekil 5.31	: Gümüş oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X1500	45
Şekil 5.32	: Gümüş oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X3500	45
Şekil 5.33	: Gümüş oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	46
Şekil 5.34	: Gümüş oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	47
Şekil 6.1	: Metal oksit kaplama deneylerinden elde edilen anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	48
Şekil 6.2	: Metal oksit kaplama deneylerinden elde edilen hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	49
Şekil 6.3	: Metal oksit kaplamalara uygulanan elektroaktivite deneylerinden elde edilen katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği	49
Şekil 6.4	: Metal oksit kaplamalara uygulanan elektroaktivite deneylerinden elde edilen hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği	50

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ İÇİN KATOT ÜRETİMİ

ÖZET

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm sistemleri olmaları sebebiyle alternatif enerji üretim yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptirler. Yakıttaki kimyasal enerjiyi herhangi bir dönüşüm gerekmeksizin elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştürürler ve çevre kirliliğine neden olmazlar.

Katı oksitli yakıt pillerinde elektrot olarak pek çok oksit filmi (Ni-YSZ, Ni-GDC, LSM, (La,Sr)CoO₃ gibi) kullanılabilir. Ayrıca bu elektrotlar sol-jel, PVD, katı hal sinterlemesi, şerit döküm gibi birçok farklı üretim tekniğiyle üretilirler. Buna rağmen, polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde elektrotlar sadece platin ve karbon ile sınırlandırılmıştır.

Bu çalışmada hedef katı oksitli yakıt pillerinde kullanılan oksit tipli elektrotların polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde kullanılmak üzere üretilmesidir. Bu elektrotlar d-orbital metal iyonlarından (Co²⁺, Rh³⁺, Ag⁺) elektrokimyasal biriktirme yoluyla üretilmiştir. Yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olması beklenen bu metal oksit yapıların katodik yükleme altındaki davranışları incelenmiştir. Anodik oksidasyon yöntemiyle elde edilen ve stokiometrik yapıda olmayan kobalt oksit, rodyum oksit ve gümüş oksit kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ derişimine sahip çözeltide altlık metal kurşundan daha elektronegatif katot polarizasyonu değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.

- Kobalt oksit kaplı elektrot ile kurşun elektrot arasındaki katot polarizasyonu farkının yaklaşık 200 mV olduğu gözlenmiştir.
- Rodyum oksit kaplı elektrot ile kurşun elektrot arasındaki katot polarizasyonu farkının yaklaşık 350 mV olduğu gözlenmiştir.
- Gümüş oksit kaplı elektrot ile kurşun elektrot arasındaki katot polarizasyonu farkının yaklaşık 160 mV olduğu gözlenmiştir.

CATHODE PRODUCTION FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS

SUMMARY

Fuel cells have an important place among alternative energy production methods since they produce clean, emission free energy with high efficiency. They convert chemical energy of fuels directly into electrical energy with high efficiency and without causing any air pollution.

In solid oxide fuel cells many kinds of oxide films such as Ni-YSZ (Ni- Yttria stabilized zirconia), Ni-GDC (Ni- Gadolinium-doped ceria), LSM (Lanthanum strontium manganite), (La,Sr)CoO₃ and etc. can be used as electrodes of the system. Also, there is a variety in production methods of these electrodes such as sol-gel, tape casting, solid-state reaction, PVD, etc. On the other hand, the electrodes of polymer electrolyte membrane fuel cells are limited only with platinum and carbon.

In this study, the aim is to try to produce and use suitable oxide-type electrodes, which are generally used in SOFCs, in PEM fuel cells. The electrodes are produced by electrochemical deposition techniques, via the deposition of the oxide form of d-orbital type metal ions (Co²⁺, Rh³⁺, Ag⁺) from the electrolyte to the anode surface. These electrodes, aimed to be having high electrocatalytic properties are tested under cathodic polarization. Results are compared with values obtained from substrate metal lead and platinum under same conditions. It is obtained that nonstoichiometric cobalt oxide, rhodium oxide and silver oxide electrodes deposited by anodic oxidation method have more electronegative cathode polarization values than the substrate metal lead in 0,1 M H₂SO₄ solution.

- The difference between cathode polarization values of cobalt oxide deposited electrode and lead electrode is 200 mV.
- The difference between cathode polarization values of rhodium oxide deposited electrode and lead electrode is 350 mV.
- The difference between cathode polarization values of silver oxide deposited electrode and lead electrode is 160 mV.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji tüketimin büyük bir hızla artması ve fosil yakıtların artan talebi karşılayamamakla beraber çevre kirliliği ve global ısınma gibi ciddi sorunlara yol açması, alternatif enerji üretim yöntemlerinin büyük önem kazanmasına neden olmaktadır. Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm sistemleri olmaları sebebiyle alternatif enerji üretim yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptirler. Yakıttaki kimyasal enerjiyi herhangi bir dönüşüm gerekmeksizin elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştürürler ve çevre kirliliğine neden olmazlar.

Yakıt pilleri yüksek verimle enerji üretebilmeleri, çevre kirliliğine neden olmamaları ve gürültüsüz çalışmaları sebebiyle uzay araçları, taşıt uygulamaları, taşınabilir araçlar, askeri uygulamalar, enerji üretim tesisleri gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Son yıllarda özellikle hidrojen ile çalışan taşıtların üretimi konusundaki çalışmalar hızla artmaktadır. Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri yüksek güç üretimine sahip olmalarının yanı sıra küçük boyutta uygulanabilirlikleri sebebiyle taşıt uygulamalarında büyük bir öneme sahiptirler. Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin geniş bir uygulama alanına sahip olabilmeleri için membran ve katalizör malzemelerinin pahalılığı gibi sorunların giderilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada temel amaç klasik anlamdaki polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılan platinin yerini alabilecek ve uygun katalitik özelliklerin yanı sıra porozite gibi diğer avantajları da içerebilecek metal oksit yapılarının oluşturulmasıdır. Bu elektrotlar d-orbital metal iyonlarından (Co^{2+} , Rh^{3+} , Ag^+) elektrokimyasal biriktirme yoluyla üretilcektir. Yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olması beklenen bu metal oksit yapıların katodik yükleme altındaki davranışları incelenecektir.

2. YAKIT PİLLERİ

Fosil yakıtların giderek azalması ve fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılmalarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler, yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir.

Yakıt pilleri, yakıt enerjisini bir yanma prosesine başvurmadan doğrudan akıma çeviren elektrokimyasal düzeneklerdir. Yakıt hücresinde kimyasal olarak depolanan enerji elektrokimyasal bir prosesle elektrik akımına çevrilir. Hidrojen ve oksijen arasındaki reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri %80'lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinir [1].

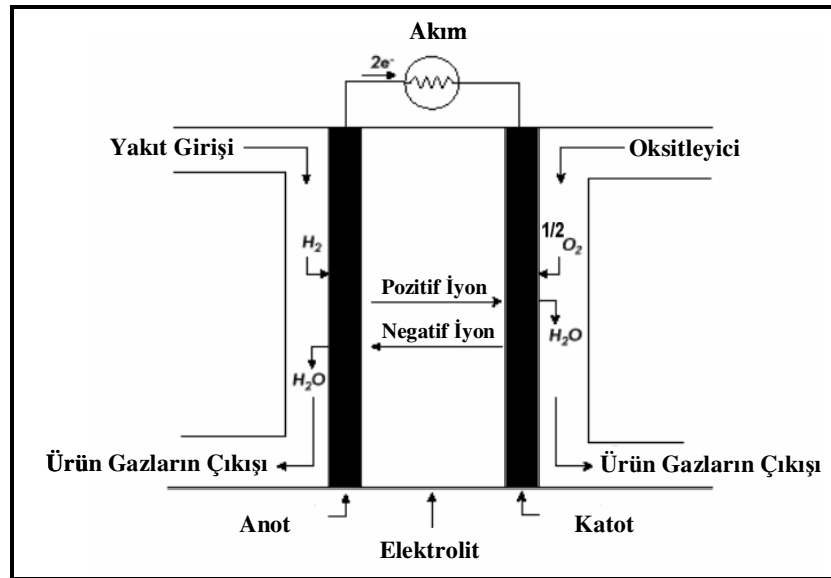
2.1 Yakıt Pillerinin Tarihçesi

Yakıt pili, çok eski bir buluş olmasına rağmen ilk kez 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. İlk yakıt pili çalışmaları 1838 yılında Sir William Grove tarafından H_2-O_2 pili üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın görevini ve etkisini araştırmıştır. William W. Jacques, 1896 yılında ergimiş elektrolitli yakıt pillerinin temelini atarak kömürün elektrokimyasal enerjisinden faydalanarak doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nernst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesini, Emil Baur 1937 yılında başarıya ulaştırmıştır. Yakıt pilinin günümüzdeki konumuna gelmesini sağlayan en önemli çalışma 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkalın yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalar olmuştur. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1950 Uzay çalışmalarındaki yarış ile yakıt

pillerine olan ilgi arttı ve 1958 yılında NASA H_2 - O_2 pilini uzay araçlarında kullanmaya başladı. 1980’de baş gösteren petrol krizleri sonrası hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri büyük önem kazandı. 2000’li yıllarda ise teknoloji geliştirme çalışmalarının yanı sıra, yaygın kullanıma geçilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir [1].

2.2 Yakıt Pillerinin Yapısı

Bir yakıt pilinin temel fiziksel yapısı, iki yüzünde gözenekli anot ve katotla temas halindeki elektrolit tabakasını içermektedir. Tipik bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşur. Elektrotlar, yüksek gaz geçirgenliğine sahip gözenekli yapıdadır. Tipik bir yakıt pilinde, yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) ise katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Katotta protonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı veya su buharı ve CO_2 oluşur. Tek bir yakıt hücresinin bileşenleri ve gerçekleşen reaksiyonlar şekil 2.1’de yer almaktadır [2,3].



Şekil 2.1 : Yakıt pili yapısı [4]

Yakıt pillerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir. Soy metal içeren katalizörlerle aktifleştirilmiş karbon yapıları elektrotlar ekonomik olup, az yer kaplarlar. Tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik

enerjisini üretmek için birden fazla yakıt pilini seri ve paralel bağlayarak kullanmak gereklidir. Bütün bir yakıt pili güç üretim sistemi, bir yakıt kaynağı, bir hava kaynağı, bir soğutma ünitesi ve bir de kontrol ünitesi içeren bir otomobil motoruna benzetilebilir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işleminden çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır [1].

2.3 Yakıt Pillerinin Özellikleri

Geleneksel enerji üretim sistemlerinde elektrik enerjisi eldesi üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada yakıtın yanması sonucunda ısı enerjisi elde edilmektedir. İkinci aşamada üretilen ısı mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Son aşamada ise mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Tüm bu dönüşüm kademeleri enerji kaybına neden olmaktadır. Özellikle ikinci aşamanın verimi oldukça düşüktür, modern sistemlerde dahi % 40'lık bir verim söz konusudur [2]. Yakıt pilleri konvansiyonel sistemlerden farklı olarak enerji dönüşüm aşamalarına gerek duymadan yakıttaki kimyasal enerjiyi %80'lere varan yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürebilme özelliğine sahiptirler [1]. Bu dönüşüm sırasında çevre kirliliğine neden olmazlar. Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı durumlarda atık yalnızca su iken yakıt olarak fosil yakıt kullanılması durumunda dahi açığa çıkan çevreye zararlı gazlar geleneksel yöntemlere oranla oldukça azdır. Yakıt pilleri kükürt dioksiti ve azot dioksiti sıfıra indirirken, CO₂ emisyonunu da oldukça azaltırlar. Yakıt pillerinin bir diğer önemli özelliği ise mekanik aksam içermemeleri sebebiyle oldukça gürültüsüz çalışmaları ve gürültü kirliliğine neden olmamalarıdır. Mekanik aksam içermemeleri aşınma ve yıpranma gibi sorunları ortadan kaldırmaktadır. Oldukça basit bir yapıya sahip dayanıklı sistemlerdir ve kolaylıkla pek çok alanda kullanılabilirler. Teorik olarak yakıt beslendiği sürece, bakım gerektirmeden sürekli elektrik üretebilme kapasitesine sahiptirler.

2.3.1 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

Yakıt pilleri kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, elektrolit türü, işletim sıcaklığı, yakıtın beslenme biçimi, yakıtın pilin içinde veya dışında işlenişi gibi farklı özelliklerine bağlı olarak değişik şekilde sınıflandırılabilmektedir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırılması hücrenin içinde kullanılan elektrolit türüne göre yapılan sınıflandırmadır. Bunların yanı sıra biyolojik yakıt pilleri, redoks yakıt pilleri ve metal/hava hücreleri gibi geliştirilmekte olan birçok yakıt pili türü bulunmaktadır. İşletim sıcaklıklarına göre yapılan sınıflandırmaya göre 6 yakıt pili türü bulunmaktadır [3].

- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEYP)
- Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMYP)
- Alkali Yakıt Pilleri (AYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)
- Ergimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)
- Katı Oksitli Yakıt Pilleri (KOYP)

2.3.2 Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)

Polimer elektrolit membranlı yakıt pili ABD’de ulaşım uygulamaları için geliştirilmiş bir yakıt pili türüdür. Katı polimer yakıt pili (KPYP), proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP), iyon değişim membranlı yakıt pili (İDMYP) olarak da isimlendirilmektedir. İlk önemli uygulama 1950’li yıllarda General Electric tarafından 1 kW’lık güç üretebilen PEMYP’nin Gemini uzay araçlarında kullanılmasıdır [3].

PEM yakıt pillerinde, elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. Bu membran, poli[perflorosulfonik] asit veya NafionTM,dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlarına ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektrotlar dış devreden geçerek güç oluştururlar. Havadan sağlanan oksijen katot üzerinde hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlar [1].

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:

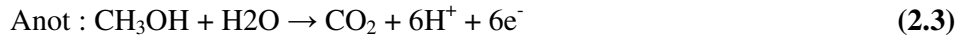


Özellikle taşıt uygulamalarında yaygın olarak kullanılan PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen kullanılan platin katalizörler yardımıyla yüksek güç üretimine sahiptirler. PEM yakıt pillerinin daha yaygın kullanımlarını sağlamak için katalizör ve membran malzemelerinin maliyetini düşürmeye yönelik çalışmalar sürmektedir. Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri bölüm 3’de daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

2.3.3 Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMYP)

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), PEM yakıt pillerinin bir çeşidi olmakla beraber, bir ön reformlamaya ihtiyaç duyulmadan metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan bir yapıya sahiptir. Metanol, anotta CO_2 ve hidrojen iyonlarına dönüştürülür. Bu aşamadan sonra hidrojen iyonları standart PEM yakıt pillerinde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer.

Doğrudan metanol yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



Bu hücreler, PEM yakıt pillerinden daha yüksek bir çalışma sıcaklığına sahip olup, 120°C civarında çalışabilmektedirler. Verimleri ise % 40 civarındadır. Metanolün düşük sıcaklıkta CO_2 ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt pillerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMYP için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkan sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olması ise önemli avantajlarıdır. Geliştirme aşamasında olan DMYP teknolojisi, gelecekte cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynakları için potansiyel bir güç kaynağı olarak görülmekte ve bu tip yakıt pilleri üzerindeki çalışmalar son hızıyla devam etmektedir [1].

2.3.4 Alkali Yakıt Pilleri (AYP)

Alkali yakıt pilleri ilk geliştirilen yakıt pili teknolojilerinden biridir ve Apollo uzay aracında kullanılmıştır. Sabit elektrolitli ve çevrimli elektrolitli olmak üzere iki türü bulunmaktadır. AYP’de yüksek sıcaklık uygulamalarında (250°C) ağırlıkça % 85 KOH, düşük sıcaklık uygulamalarında ise (<120°C) ağırlıkça %35-50 KOH kullanılmaktadır [5]. Düşük sıcaklıklı alkali sistemler oda sıcaklığında da çalışabilirler ve diğer yakıt pillerinden daha yüksek voltaj verimine sahiptirler. Elektrotlarda karbon ve plastik kullanılabildiğinden düşük maliyetlidirler ve birçok malzemeye iyi uyum sağlayabildikleri için uzun işletim ömrüne (15000 saat) sahiptirler. Üretim ve kullanımlarında bazı sıkıntılar bulunmaktadır. Anot olarak kullanılan Ni ve katot olarak kullanılan Ag katalizörler ile güç üretimi düşüktür. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlı olmaları nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildirler [1,3].

Alkali yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



2.3.5 Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)

Fosforik asit yakıt pilleri 1990’lı yıllarda ticarileşen sistemlerdir ve günümüzde güç santrali uygulamalarında kullanımları hedeflenmektedir. Fosforik asit yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 150-220°C ’dir ve elektrolit olarak derişik (~%100) fosforik asit çözeltisi kullanılmaktadır. Fosforik asidi tutan matris SiC esaslı olup elektrotlarda katalizör olarak platin kullanılmaktadır. Gözenekli yapıdaki grafit katalizör tabakasını desteklemek amacıyla kullanılmaktadır. Günümüzde 200 kW’lık güç üretim kapasitesine sahip FAYP’ler bulunmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda fosforik asidin iletkenliği düşük olduğundan bu sistemler yüksek sıcaklıkta çalıştırılmaktadır. Platin katalizörün CO zehirlenmesi önemli bir sorundur bu nedenle genellikle doğal gaz, LPG benzeri temiz yakıtlar kullanılmaktadır. Oksijen indirgeme reaksiyonunun kinetiği asidik elektrolitlerde alkali elektrolitlere göre daha yavaş olduğundan elektrokatalizör olarak soy metal kullanımı zorunluluk arz etmektedir ve bu durum sistem maliyetini yükseltmektedir [3,5].

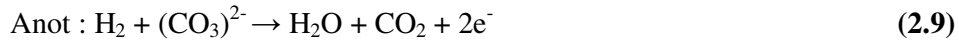
Fosforik asit yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



2.3.6 Ergimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)

Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri, polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri ve fosforik asit yakıt Pillerinin sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş sistemlerdir. Elektrolit olarak alkali karbonatların karışımı (Na, K, Li) veya Li_2CO_3 - K_2CO_3 kullanılmaktadır. Elektrolit destek malzemesi olarak LiAlO_2 seramik matrisi kullanılmaktadır [1,5]. Çalışma sıcaklığı 600-700°C olup bu yüksek sıcaklık oldukça iletken bir ergimiş karbonat tabakasının oluşumuna ve karbonat iyonlarının iyonik iletkenliği sağlamasına yol açmaktadır. Anot malzemesi olarak önceleri Pt, Pd veya Ni kullanılırken günümüzde yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle anot olarak Ni-Cr, katot olarak da Li-Ni oksit kullanılır. Yüksek verime sahip olan bu sistemlerden açığa çıkan ısı buhar türbinlerinde kullanılabilir. Yüksek çalışma sıcaklığı sebebiyle hidrokarbonların hidrojene dönüşümü sağlanmaktadır. Ergimiş karbonatlı yakıt pillerinde meydana gelen sorunların temelinde termal yalıtıkanlığa sahip olan malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunarak karbonlaşmaları ve yakıt pili yığınları arasında kısa devre oluşturmalarıdır [2,3].

Ergimiş karbonatlı yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



2.3.7 Katı Oksitli Yakıt Pilleri (KOYP)

Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru iletkenlik kavramı henüz tam olarak anlaşılamamıştı. Daha sonraları Nernst, Göttingen Üniversitesindeki araştırmalarının sonucunda, Ca, Mg, Y ile doplanarak stabilize edilen zirkonyanın (ZrO_2), oda sıcaklığında yalıtkanlık, 600-1000°C sıcaklıkları arasında iyonik iletkenlik ve 1500 °C sıcaklığında hem iyonik hem elektrik iletkenlik özelliklerine sahip olduğunu tespit etmiştir. Böylelikle katı oksitli yakıt pillerinin temelleri atılmıştır. 1950’li yıllara gelindiğinde basit ve ucuz bir sistem olan tabaka tasarımlı katı oksitli yakıt pili geliştirilmiştir. Özellikle endüstriyel uygulamalar için oldukça büyük öneme sahip olan katı oksitli yakıt pillerinde elektrolit olarak %8-10 mol Y_2O_3 ile stabilize edilen ZrO_2 (YSZ) kullanılmaktadır. ZrO_2 ’ye Y_2O_3 ilavesi iletkenliği artırırken,

ZrO₂ yerine CeO₂ kullanımı işletim sıcaklığını düşürmektedir. Katı oksitli yakıt pillerinde gözenekli gaz difüzyon elektrotları ve gözeneksiz metal oksit elektrolit kullanılmaktadır. Anot ve katot olarak önceleri gözenekli Pt kullanılmaktayken son dönemlerde anot olarak Y₂O₃ içeren Ni- ZrO₂ veya Co-ZrO₂, katot olarak ise Sr yüklenmiş LaMnO₃ kullanılmaktadır [2,3].

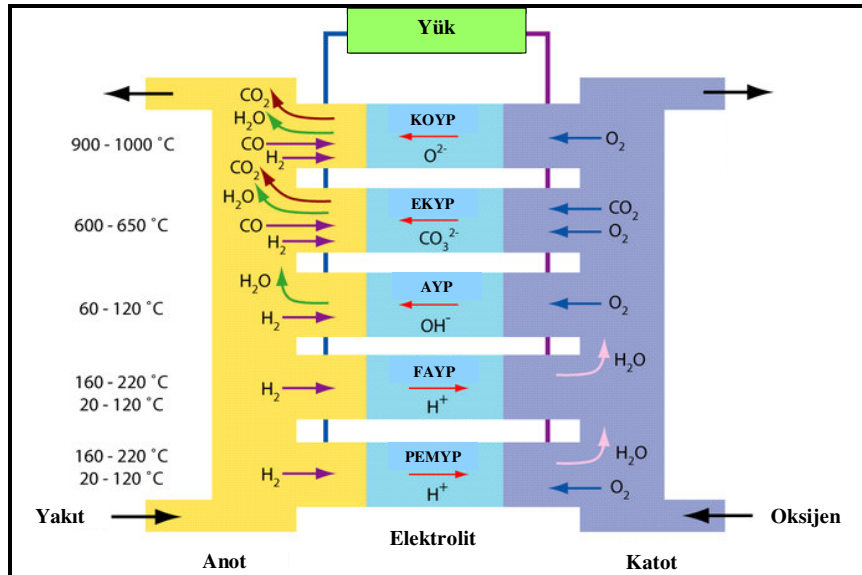
Katı oksitli yakıt pillerinde çalışma sıcaklığı 800-1000°C aralığındadır ve iyonik iletkenlik oksijen iyonları ile sağlanmaktadır. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle yakıt dönüştürme sistemine gerek duyulmadan farklı yakıtlar kullanılabilir. Bu sistemlerde yüksek maliyetli soy metal katalizör kullanımına gerek kalmamakla beraber sistemin ürettiği ısı da değerlendirilebilir.

Günümüzde 100 kW güç üretimine sahip sistemler üretilmiş olup katı oksitli yakıt pilleri yığınları oluşturularak 250 kW ve üzerinde güç üretim kapasitesine sahip yüksek performanslı ve düşük maliyetli sistemlerin geliştirilmesine yönelik olarak çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [1,5].

Katı oksitli yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



Yakıt pili türlerinin çalışma sıcaklıkları ve gerçekleşen reaksiyonlar şekil 2.2’de yer almaktadır. Farklı yakıt pillerinin özellikleri tablo 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.2: Yakıt pili türlerinin çalışma sıcaklıkları ve gerçekleşen reaksiyonlar [2]

Tablo 2.1: Yakıt Pili Türlerinin Özellikleri

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili	Katı Oksitli Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik asit	Karbonat	Polimer İyon Değişim Filmi	Potasyum Hidroksit	Yittria Stabilized Zirconia (YSZ)
Yük Taşıyıcı	H ⁺	CO ₃ ²⁻	H ⁺	OH ⁻	O ²⁻
Hücre Materyali	Karbon	Ni, Paslanmaz Çelik	Karbon	Karbon	Seramik
Yakıt Türü	H ₂ , Hidro- karbonlar, Fosil yakıtlar	H ₂ , Hidro- karbonlar	H ₂ , Hidro- karbonlar	H ₂	H ₂ , Hidro- karbonlar
Çalışma Sıcaklığı	200° C	600-700° C	80° C	80° C	1000° C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 45-60	% 60	% 42-73	% 60-70
Uygulama Alanları	Ticari Uygulamalar, (Hastaneler Oteller vb.)	Elektrik Santralleri	Ulaşım araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik santralleri

2.4 Yakıt Pillerinin Kullanım Alanları

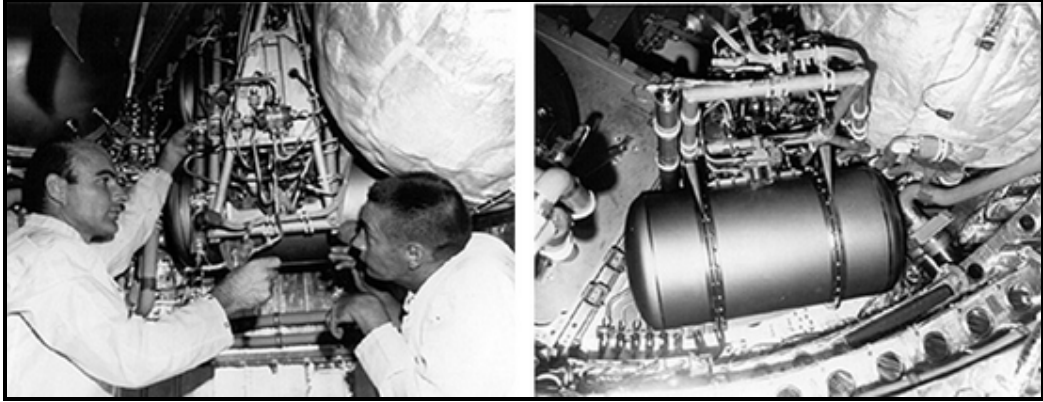
- Uzay Çalışmaları-Askeri Uygulamalar: Yakıt pillerinin ilk uygulanma alanı, uzay çalışmalarıdır. ABD’de NASA’nın çalışmaları kapsamında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde H₂-O₂ yakıt pili birbirine bağlı 3 ünite olarak kullanılmıştır. Toplamda 93 adet olmak üzere her üniteye 31 adet yakıt pili kullanılmıştır. Toplam üretilen güç 1.4 kW ve voltaj 27-31 Volt’tur. Pillerin ağırlığı 111 kg’dır. 1995 saatlik uçuş süresince 450 kg su ve 325 kW/h’lik enerji üretilmiştir. Gemini gemisinde ise, farklı olarak PEM tipi yakıt pili kullanılmıştır. Her üniteye 32 adet pil bulunmakta ve 1 kW güç sağlanmaktadır. Bugün uzay mekiği elektriği 12 kW’lık yakıt pilleri ile üretilmektedir. Stratejik bir önemi olan enerji kaynakları, ülkelerin politikalarında önemli bir yer tutmaktadır. Yakıt çeşitliliği ve veriminden dolayı, askeri amaçla kullanılabilecek en iyi sistemlerden biri yakıt pilidir. Gerek askeri araçlarda, gerek ısı ve elektrik ihtiyacı durumunda kolay kullanımıyla askeri yönden yakıt pilleri iyi bir alternatiftir.

- Evsel Uygulamalar: Sessiz çalışan yakıt pilleri, evlerde veya apartmanlarda ısıtma ve elektrik ihtiyacını sağlamak için kullanılabilecek bir alternatiftir. Bu tipte kullanılabilecek yakıt pilleri, propan ve doğalgazdan üretimi sağlayarak elektrik üretebilir ve oluşan ısı geri kazanılarak ısıtma sistemlerinde kullanılabilir. 3–5 kW’lık yakıt pilleri evsel tüketim için uygundur.
- Sabit Güç Üretim Sistemi: Dünyada şu anda yüzlerce sabit güç kaynağı olarak kurulmuş yakıt pili istasyonu bulunmaktadır. Bu enerji üreteçleri; hastanelerde, otellerde, iş yerlerinde, okullarda, güç istasyonlarında, havaalanlarında gerek elektrik gerek ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu sistemleri kullanan şirketlerin enerji harcamalarında %20–40 arasında bir düşüş görülmektedir. Proton değişim membranlı yakıt pili (PEM) santrallerinde verim %55 civarındadır. Üretimde açığa çıkan karbon dioksit ve su buharı ek bir elektrik üretiminde değerlendirilirse, enerji verimi %80’e çıkmaktadır. Yakıt pilli güç üretim sistemleri az yer kaplamaktadır. 2 MW’lık bir santral 20 m²’den az bir alanda kurulabilmektedir. Minibüs büyüklüğündeki bir santral ile 20 kW güç üretilabilmektedir.
- Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları: Telekomünikasyon alanında, bilgisayar dünyasında, görüntü teknolojisinde, alarm sistemlerinde yakıt pili taşınabilir güç kaynağı uygulamaları söz konusudur. Bu tip uygulamalar üzerinde çalışmalar sürmektedir. Minyatür yakıt pilleri pazara çıktıkları zaman, cep telefonu sahipleri cep telefonlarını bir ay şarj etmeden kullanabileceklerdir. Bu tip yakıt pilleri metanol ile çalışabilen, çok küçük boyutta üretilen pillerdir.
- Taşıt Uygulamaları: Elektrikli taşıtlar 2000’li yılların yeni-temiz alternatif uygulamaları arasında ön sırada yer almaktadır. Elektrikli taşıtlar; enerjiyi doğrudan hattan alarak (tren, trolleybüs, tramvay, metro gibi), enerjiyi depolanmış bir sistemden kullanarak (akülü taşıtlar, ultra kapasitörlü taşıtlar), taşınabilir bir sistemden anında enerji üreterek (yakıt pilli taşıtlar, güneş pilli fotovoltaiik pilli taşıtlar), hibrit elektrikli taşıtlar (benzin-yakıt pili, motorin-yakıt pili taşıtları) şeklinde uygulamadadır. Bu uygulamalar içinde yakıt pilli elektrikli taşıtlar pek çok avantaj ile öndedir ve geleceğin otomotiv teknolojisi içinde hidrojen kullanan yakıt pilli elektrikli taşıt uygulaması çok büyük alan kaplayacaktır. Yakıt pilli araçlar, benzin ve motorin ile çalışan

araçlara göre daha temiz ve enerji bakımından daha verimli bir uygulamadır. Günümüzde taşıt emisyonlarının çevre kirliliği üzerindeki etkileri düşünüldüğünde, yakıt pili ile çalışan araçlar çevre dostu ve karlı bir seçimdir. Elektrikli araçlar içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimlidir. Kullanılan yakıtın enerji içeriğine bağlı olarak yakıt pili ile çalışan araçlarda güç üretimi %40–70 arasındadır. Hareketli parçası olmayan yakıt pilleri kullanımında taşıtın gürültü kirliliği de görülür düzeyde azalmaktadır. Bir diğer avantaj ise, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında araçlarda emisyon olarak sadece su oluşmasıdır [1].

3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ

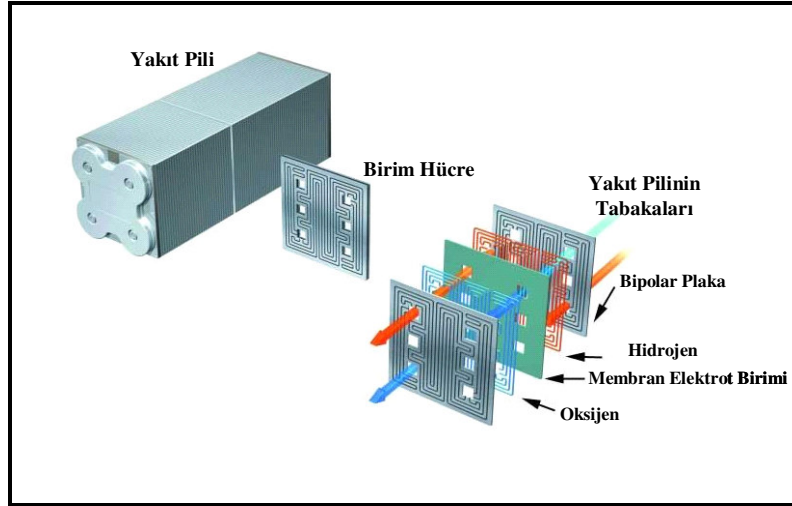
Pek çok teknolojik buluşta olduğu gibi polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri de uzay araştırmaları ve askeri araştırmalar sonucu geliştirilmiştir. İlk olarak 1950’li yıllarda General Electric firmasının laboratuvarlarında geliştirilen PEM teknolojisi Amerikan Donanmasına ait projelerde ve NASA’nın Gemini uzay aracı programında kullanılmıştır. Bu proje NASA’nın Apollo uçuşu için gerekli teknolojik altyapıyı sağlamasına yönelikti ancak polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri uzun süreli ay yolculuğu için yeterli performansa sahip değildiler. Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin 500 saatlik ömürleri, sızdırma ve kirlenme, su yönetimi ile ilgili problemleri nedeniyle tasarımcılar Apollo uçuşunda gerekli performansa sahip alkali yakıt pillerini kullanmaya karar verdiler. PEM teknolojisi ile ilgili çalışmalar katalizörlerinin 28 mg/cm^2 ’lik platin ihtiyacından kaynaklanan maliyet kaygılarıyla 1970’li yıllara kadar askıya alındı [2].



Şekil 3.1 : Gemini 7 uzay aracına yerleştirilen PEMYP [2]

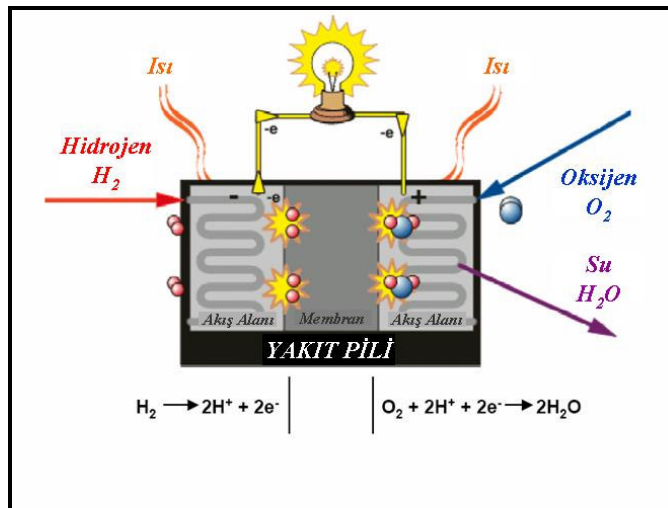
Sonraki dönemlerde enerji krizleri ve çevresel kaygılar, alternatif enerji üretim yöntemleri ile ilgili çalışmaların sayısını ve çeşitliliğini arttırmıştır. Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin önemli avantajları sebebiyle taşıt uygulamalarında özellikle de otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmesi ve kullanılması gündeme gelmiştir. Bu teknolojinin taşıt uygulamalarında kullanımını kısıtlayan en temel sorunlar membran ve katalizör malzemelerinin pahalılığıdır.

Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri birim hücrelerin yığınlar halinde bir araya getirilmesi ile oluşturulmaktadır. PEM yakıt piline ait birim hücre, membran elektrot birimini (MEB) ve bipolar plakaları içermektedir. Membran elektrot birimi ise sırasıyla; gaz dağıtım tabakası/ anot, katalizör/ elektrolit (membran)/ katot, katalizör / gaz dağıtım tabakası katmanlarını içermektedir. Şekil 3.2’de bir polimer elektrolit membranlı yakıt pili yığını, birim hücre ve birim hücrenin katmanları görülmektedir.



Şekil 3.2 : PEM yakıt pilinin yapısı [6]

PEMYP’de gaz geçirgenliği yüksek ve elektrolit ile temasta olan elektrotlar kullanılır. Şekil 3.3’de görüldüğü üzere gaz yakıt anottan, oksitleyici gaz da katottan sürekli olarak beslenmektedir. Yakıttan gelen H_2 anotta H^+ iyonlarına dönüştürülür. Protonlar polimer elektrolit membrandan geçerek katotta O_2 ile birleşir ve su üretilir.

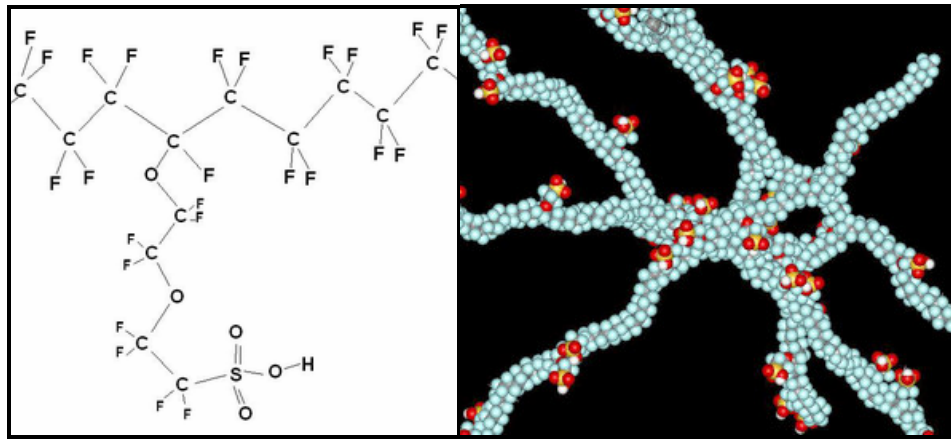


Şekil 3.3 : PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar [7]

3.1 Membran

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde elektrolit olarak, 1960'ların ortasında DuPont firması tarafından uzay uygulamaları için üretilen ve teflon kökenli bir polimer malzeme olan Nafion™ kullanılmaktadır. PEM yakıt pili üretiminde bulunan tüm firmalar membran üretiminde Nafion'un farklı varyasyonlarını kullanmaktadırlar ancak temel yapı sülfonik asit grupları eklenmiş floropolimer yapısıdır ve Nafion bu alanda bir endüstri standardı halini almıştır. Nafion temelde pandantif sülfonik asit gruplarını içeren politetrafloroetilen (PTFE) yapısıdır. Sülfonik asit grubu ile dissosiyeye olmamış SO_3H grubu kastedilmektedir. Membranların iyon içeren fraksiyonu genellikle eşdeğer ağırlık cinsinden ifade edilmektedir ve bu değer Nafion için 800-1500 g/mol'dur. Tipik bir PEM yakıt pilinin iletkenlik değeri 80 °C'de 0,01-0,1 S cm^{-1} 'dir [2].

Farklı polimer türlerinde bağların uzunluğu ve yapısı farklılık göstermekle beraber teflon (PTFE) bazlı florokarbon iskelet, olumlu özellikleri nedeniyle en temel yapıdır. PTFE su sevmeyen yapıdadır bu nedenle de su seven sülfonik asit grupları bağlar tarafından itilerek bir araya gelmeye ve gruplaşmaya zorlanırlar. PTFE kimyasal kararlılığa sahiptir ve membranın asidik yapısına dayanıklıdır. Yüksek mekanik kararlılığa sahip bir termoplastik oluşu oldukça ince membranların oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. İnce membranların üretilmesi yakıt hücresinin güç yoğunluğunu arttırmaktadır. Şekil 3.4'de solda Nafion'un kimyasal yapısı, sağda ise floropolimer yapısı görülmektedir.



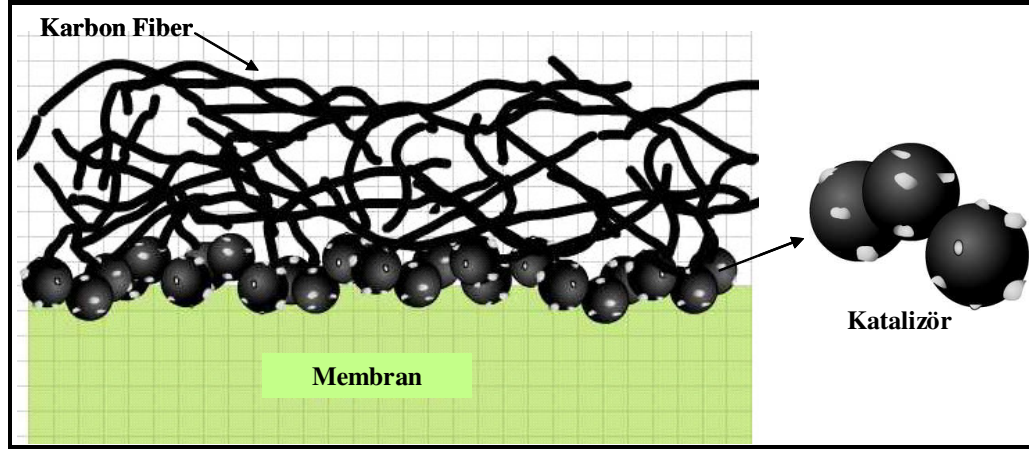
Şekil 3.4 : PEM yakıt pilinde kullanılan Nafion membranının kimyasal yapısı [2]

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde elektrolit iyonik iletişimi sağlamalı ve reaksiyona giren gazları birbirinden ayırmalıdır, yüksek mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olmalı ve verimli yakıt pili işletimi için yeterli proton ve su aktarım özelliklerine sahip olmalıdır. Membranın kurumaması veya su fazlasının gözenekleri tıkanması gibi olası sorunlar uygun su ve ısı yönetimi ile engellenmelidir. PEM yakıt pillerinde kullanılan Nafion 115 ve 117 tipi elektrolitler beklenen özelliklerin çoğunu karşılamakla beraber oldukça pahalıdır ve sistem maliyetini arttıran önemli bileşendirler. Gerekli performans değerlerine sahip düşük maliyetli membranların geliştirilmesi polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin yaygınlaşabilmesi için büyük önem taşımaktadır [2,3].

3.2 Elektrot

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde kullanılan elektrotlar gaz difüzyon tabakası ve membran arasında yer alan katalizör tabakasından oluşmaktadır. Katalizör tabakası 5-50 μm kalınlığında ve 2-4 nm çapında Pt mikrokristaller içermektedir. 30 nm çapındaki gözenekli karbonun üzerine hidrofobik kaplama yapılarak, gözenekli karbon tanecikleri arasındaki boşluklar elektrolit çözeltisi Nafion ve PTFE ile doldurulmaktadır. Daha sonra bu tanecikler % 20-40 Pt/C olacak şekilde Pt ile yüklenmektedir. Katalizör tabakası elektrolit ile birleştirilmeden önce elektrolitin çözünmüş formu ile kaplanmaktadır. Bu durum platin ile elektrolit arasında yeterli temasın olmasına ve gaz, katalizör ve membran arasındaki üç-faz etkileşiminin gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. PEM yakıt pillerinde anot üzerinde hidrojenin yükseltgenmesi Pt bazlı katalizörde gerçekleşir. Bu reaksiyonun kinetiği Pt katalizör tabakasında çok hızlıdır ve hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu yüksek akım yoğunluklarında kütle transferi kontrolünde gerçekleşir [2,3,8].

Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Ancak pahalı bir metal olduğundan mümkün olan en az miktarda kullanılmaya çalışılmaktadır. İlk PEM yakıt pili uygulamalarında 28 mg cm^{-2} olan Pt katalizör miktarı yaklaşık 0,2-0,3 mg cm^{-2} mertebesine düşürülmüştür. Bu durum geniş yüzey alanına sahip nano boyutlu platin partiküllerinin kullanılması ile sağlanmıştır. Şekil 3.5’de elektrolit membranlı yakıt pillerinde kullanılan membran, katalizör ve karbon fiber yapıları görülmektedir [2].



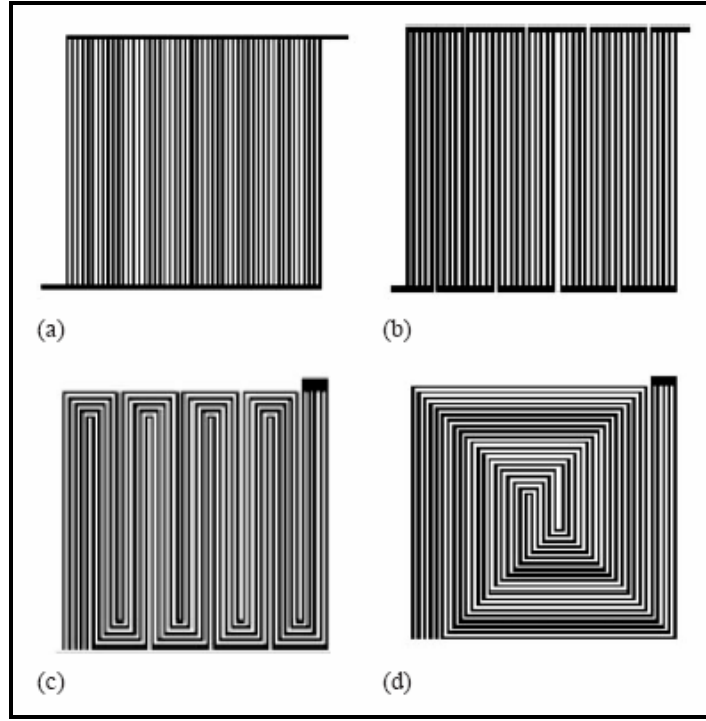
Şekil 3.5 : PEM yakıt pilinde kullanılan membran, katalizör ve grafit fiber tabakaları

PEM yakıt pillerinde kullanılan katalizör için birincil zehirleyiciler CO, CO₂ ve yakıt hidrokarbonun kendisidir. Dönüştürülmüş hidrokarbon yakıtlar tipik olarak en az % 1 CO içermektedir. En küçük miktardaki CO bile Pt katalizörün yüzeyine tercihli olarak tutunmakta ve hidrojenin katalizörle temasını engellemektedir. Yapılan testlerde CO miktarının 10 ppm ve üzerinde olması halinde hücre performansına etki ettiği gözlenmiştir. Pt/Ru katalizörlerin CO toleransını artırma çalışmaları devam etmektedir. Bu elektrotların 200 ppm CO'ı tolere ettiği gözlenmiştir. CO zehirlenmesinden daha az belirgin olmasına rağmen CO₂ de anot performansını etkilemektedir. CO₂ platinin üzerine tutunmuş hidrojenle reaksiyona girmektedir. Katalizör tabakasının CO toleransını arttırmak amacıyla platini Ru, Sn, Co, Cr, Fe, Ni, Pd, Os, Mo, Mn, vb. metallerle alaşımlandırma yolu geliştirilmiştir. Bu ikili sistemlerden en çok tercih edileni PtRu/C katalizörüdür. PtRu katalizörü CO toleransını arttırsa da Pt katalizöre oranla 250 mV potansiyel kaybına neden olmaktadır [2,3].

3.3 Gaz Dağıtım Tabakası ve Bipolar Plaka

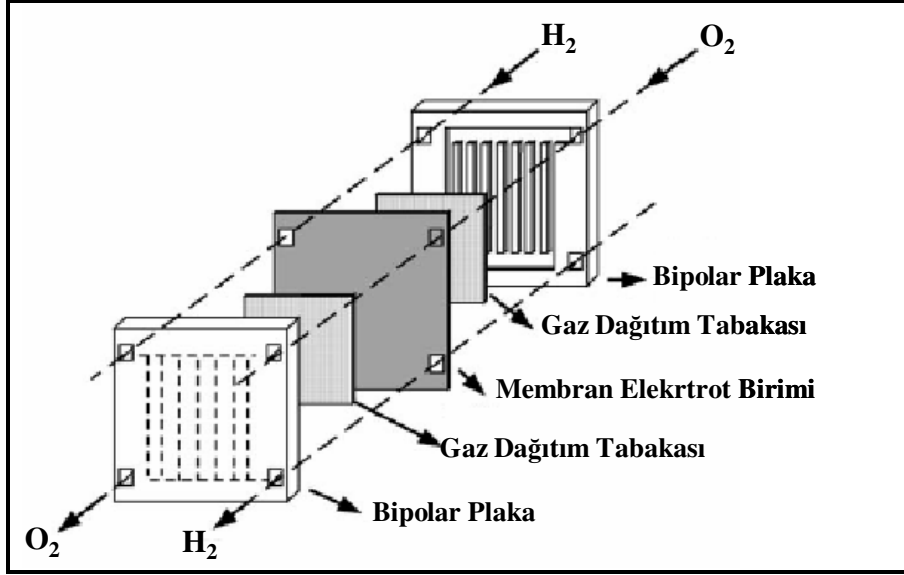
Güç üretimini arttırmak amacıyla polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri seri bağlanır ve yakıt hücresi yığınları oluşturulur. Hava ile çalışan bir PEM yakıt pili birim hücresi yaklaşık 0,7 V EMK üretmektedir. Bu nedenle birim hücrelerin elektrotlarının tüm akım kayıplarını minimize edecek şekilde bir araya getirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra reaktan gazların seri bağlanan tüm hücrelere sağlıklı bir biçimde iletilmesi gerekmektedir.

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde akımın toplanması ve iletilmesi, gaz dağıtımı, reaktan gazların ve soğutucu sıvıların birbirlerine karışmaması, membran-elektrot biriminin mekanik olarak desteklenmesi ve ısıl yönetimin sağlanması amacıyla gaz dağıtım kanalları ve bipolar plakalar kullanılmaktadır. Şekil 3.6’da paralel, süreksiz, şerit ve spiral yapıdaki gaz dağıtım kanalları görülmektedir.



Şekil 3.6 : Gaz dağıtım plakaları: a) paralel b) süreksiz c) şerit d) spiral kanallar [9]

Bu tabakaların gaz dağıtımına olanak verebilecek gözeneklilik değerlerine sahip olması, yüksek ısıl ve termal iletkenlik değerlerine sahip olması, oluşan direnci minimize edebilecek şekilde olabildiğince ince üretilmesi ve elektrik iletim noktalarının geniş ve stabil olması büyük önem taşımaktadır. Bu amaca yönelik olarak %70-80 oranında gözenekli karbon veya grafit ve çeşitli kompozit yapılar kullanılmaktadır. Şekil 3.7’de PEM yakıt pili birim hücresinin tüm tabakalarının şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.7 : PEM yakıt pilinin katmanları [10]

4. ELEKTROAKTİF ELEKTROTLAR

Tüm elektrokataliz çalışmaları aşırı fazla voltajların sebep olduğu enerji kayıplarının azaltılmasına yönelik gerçekleştirilmektedir [11,12]. Endüstriyel uygulamada temel hedef, bir elektroliz sisteminde oluşan potansiyel farkını azaltmak (ΔV) düşürmek (veya sabit potansiyel değerinde sistemden geçen akımı arttırmaktır) ve minimumda tutmaktır. ΔV değerini doğrudan etkileyen faktörler bir redüksiyon elektroliz sistemi dikkate alındığında ve kurulu bir sistemde IR dirençlerine bağlı potansiyel değişiminin sabit olduğu noktasından hareketle, denklem 1 uyarınca anodik ve katodik fazla-voltajlar (η_a ve η_k) toplamıdır.

$$U_H = E_A + E_K + \eta_A + \eta_K + (I.R) + \Delta V_t \quad (5.1)$$

Temel olarak η_A ve η_K (anodik ve katodik fazla voltajlar), elektrokatalizi doğrudan ölçmeye yardım eden terimlerdir. Fazla voltaj (η) değerinin azalması, verilen bir malzeme için elektrokatalitik aktivite anlamı taşır. Elektrokatalizin amacı reaksiyon hızını etkileyen birincil değişkenlerin saptanması olmasına rağmen pratikte en önemli avantajı teknolojik uygulamada enerji maliyetlerin düşmesidir [11].

Çözünmeyen anotların kullanıldığı elektroliz sistemlerinde spesifik enerji tüketimini aşağıdaki denklemle hesaplamak mümkündür;

$$W_s [kWh/kg] = \frac{U_H \cdot I \cdot t}{m_{eff.}} \cdot 1000 \quad (5.2)$$

Spesifik enerji tüketimini (W_s) belirleyen hücre voltajının (U_H) sistemden geçen akım (I) miktarından bağımsız olarak her 100 mV'unun yaklaşık 100 kWh/t_{Me}'e karşılık geldiği ve fazla voltajın enerji tüketimi ve enerji maliyetini direkt olarak belirlediği açıkça görülmektedir. [13]

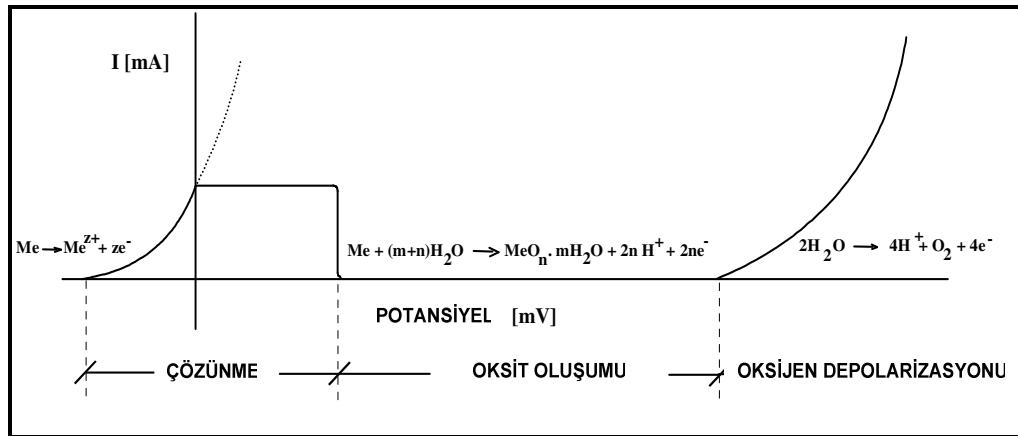
Günümüzde elektroliz sistemlerinde gerekli enerji ihtiyacını azaltmaya yönelik olarak yapılan araştırmalar, elektroaktif elektrotların üretimine ve özellikle anotlar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar çok çeşitlilik göstermekle beraber temel prensip iki veya daha fazla bileşenden oluşan karışık oksit sistemleri kullanılarak

elektrot aktivitesini geliřtirmek yani suyun anodik oksidasyon reaksiyonun elektrot yzeyinde gerçekleřmesini aktive etmek uzzerinedir.



Anot uzzerinde termodinamik olarak 1,23 Voltta gerçekleşen suyun oksidasyon reaksiyonu, pratikte birçok metal veya metal oksit uzzerinde kinetiksel engelli olduğundan reaksiyonun gerçekleşmesi ancak elektropozitif polarizasyonlarda mümkün olmaktadır.

Metal bir anot uzzerinde anodik polarizasyon koşullarında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda şekil 1 de şematik olarak gösterilmiştir. Oksijen depolarizasyonunun başladığı potansiyel değeri ve depolarizasyon eğrisinin eğimi bir elektrodun oksijen fazla voltajını belirler. Diğer bir ifade ile termodinamik potansiyel ile pratikte ölçülen potansiyel farkı oksijen fazla voltajı olarak adlandırılır ve ampirik olarak Tafel denklemi ile gösterilir.



şekil 4.1: znmeyen bir anot uzzerinde gerçekleşen reaksiyonlar [15]

$$\eta = a + b \log i \quad (5.4)$$

a: Malzeme Sabiti

$$b = 2,303 RT/nF$$

R : Gaz Sabiti

T: Sıcaklık

n : Elektron Sayısı

F : Faraday Sabiti

Karışık oksitlerin hazırlama prosedürüne ve kullanılan metal oksit türüne bağlı olarak öncelikle malzeme sabiti a değerinin azalmasına ve oksijen deşarjında reaksiyon mekanizmasını ve dolayısı ile b değerinin değişimine bağlı olarak fazla voltaj değeri azaltılmaya çalışılır. Bu nedenle genellikle katalitik özellik gösteren metal oksit karışımları ile anot üzerine kaplama yapılması veya bu metallerin alaşımlarının kullanılması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Anotların sadece elektroaktif özellik taşıması teknolojik açıdan yeterli değildir. Endüstriyel olarak kullanılacak bir anodun sahip olması gereken temel özellikler mutlaka sağlanmak durumundadır. İdeal bir anotta:

- Matriks metal mekanik ve kimyasal olarak elektroliz koşullarına dayanıklı olmalı,
- Anodik oksit tabakası oksijen depolarizasyonu üzerinde elektrokatalitik etki gösterecek maddelerle kaplı olmalı,
- Anodik oksit tabakası ucuz metallerin oksitlerinden oluşmalı veya tabaka kalınlığı maliyeti azaltacak boyutta olmalı,
- Elektroaktif tabaka anodik polarizasyon koşullarında çözünmemeli ve mekanik etkilere karşı dayanıklı olmalıdır.

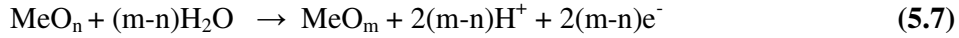
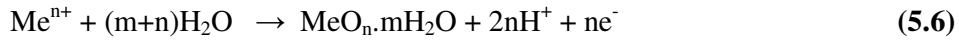
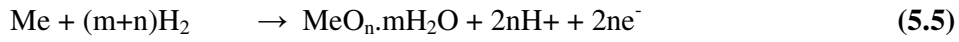
Kimyasal proses endüstrisinde mühendislerin karşılaştıkları en büyük problemlerden olan zor işlem koşulları ve korozyon kimyasal ortamlara karşı yüksek dayanım ömrüne sahip, enerji tüketimini aza indiren ve konstrüksiyonu kolay malzeme arayışları sonucunda geliştirilen elektroaktif elektrotlar günümüzde yakıt pilleri dahil olmak üzere elektrokazanım, elektrog galvanizleme ve kaplama gibi birçok endüstri alanında özellikle düşük fazla voltaj gösterme özelliği sebebiyle kullanılmaktadır [11,14].

- Elektroaktif tabaka anodik polarizasyon koşullarında çözünmemeli ve mekanik etkilere karşı dayanıklı olmalıdır.
- Me^{n+}/MeO_m veya $Me^{n+}/MeO_n/MeO_m$ denge potansiyelinin ana matriksin denge potansiyelinden daha elektronegatif ve H_2O/O_2 denge potansiyelinden de daha pozitif olması gereklidir.
- Üst değerlikli oksit (MeO_m) labil olmalıdır.
- MeO_n/MeO_m dengesi nedeniyle karışım oksit stokiometrik olmamalıdır.
- Sulu sistemlerde $Me^{n+}/MeO_n/MeO_m$ üçlü denge noktası olmalıdır [13].

Hedeflenen elektroaktivite değerleri yalnızca d-grubu elementler tarafından gerçekleştirilebilir. Bu nedenle bu tez kapsamında incelenen ve anodik oksidasyon yöntemiyle kurşun anot yüzeyinde birikmesi sağlanan metaller bu gruptan seçilmiştir. Söz konusu metallerin varlığında oksijen depolarizasyon reaksiyonu asidik çözeltiler için aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.

Olası Anodik Oksit Oluşum Mekanizmaları yukarıda verilen suyun direkt oksidasyonu yerine aşağıda verilen elektroaktif mekanizma ile gerçekleştirilebilir [13].

$m > n$



Reaksiyonlardan da görüldüğü üzere oksijen depolarizasyonun ara reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesi sağlandığından dolayı hem Tafel denkleminde a değerini belirleyen reaksiyon hem de b değerini belirleyen reaksiyonda alınan elektron sayısı (paralel gerçekleşen reaksiyon adımlarında 1'er elektron) azaltılmaktadır. Bunların sonucunda da anot polarizasyonu ve hücre voltajı azaltılmasını sağlamak mümkün olmaktadır. Bu tez kapsamında geçiş grubu metallerinden elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle anot üzerinde stokiometrik olmayan oksit yapılar oluşturularak elektrotların elektroaktif özellik kazanması incelenmiştir [15,16].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

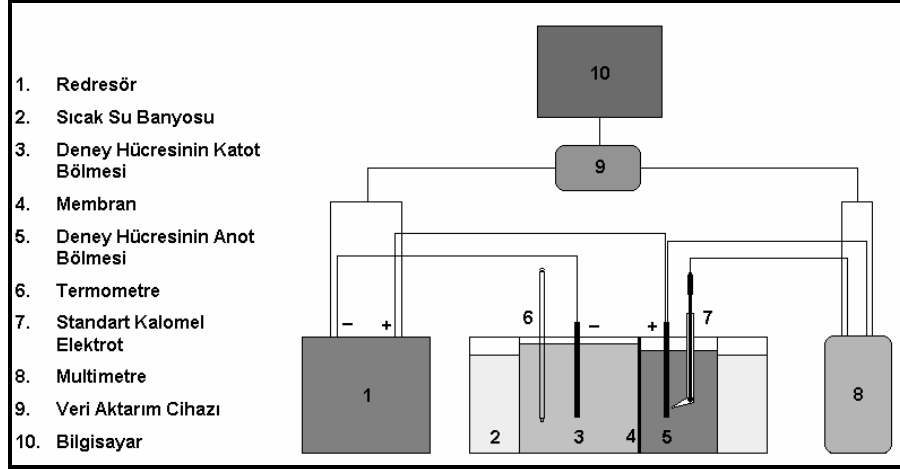
5.1 Deneyisel Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılan platin elektrotların yerine geçebilecek ve gerekli katalitik özelliklere ek olarak porozite ve gaz geçirgenliği gibi diğer özellikleri de bünyesinde barındırabilecek bir metal oksit yapısı elde etmek amaçlanmaktadır. Temelde uygun elektroaktif özelliklere sahip bir metal oksit yapısını elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle elde etmek ve elde edilen bu yapının dayanıklılığını test etmek hedeflenmektedir. Bu amaçla anodik oksidasyon yöntemi ile Co^{2+} , Rh^{3+} , Ag^+ gibi geçiş grubu elementleri kurşun anotlar yüzeyinde biriktirilecek ve elde edilen bu kaplamalar elektrokimyasal dayanıklılıkları açısından test edilecektir. Elde edilecek olan metal oksit kaplamanın stabil olması gerekmektedir. Termal, kimyasal ve mekanik etkilere karşı dayanım göstermeli ve yeterli iletkenlik ve porozite değerlerine sahip olmalıdır. Bunun yanı sıra altlık metalin dayanıklılığı, elde edilecek tabakanın kalınlığı ve kaplamalarda kullanılacak olan metalin maliyeti de göz önünde bulundurulması gereken parametrelerdir.

5.2 Deney Düzenegi

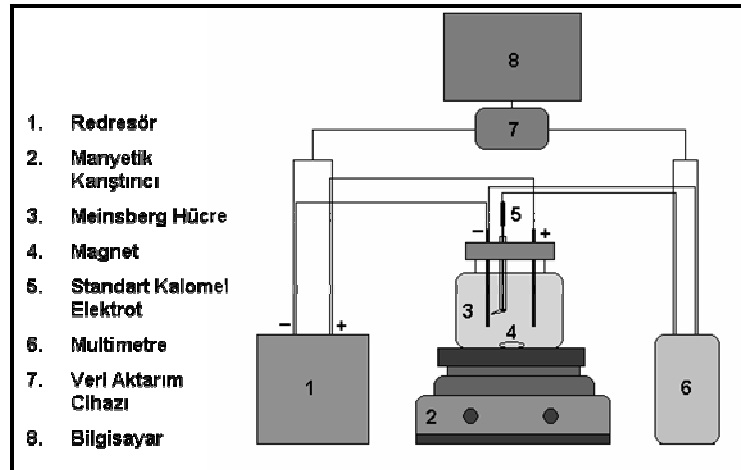
Bu çalışmada iki farklı deney düzenegi kullanılmıştır. Birinci deney düzenegi 22 saatlik metal oksit kaplama deneylerinin gerçekleştirildiği kobalt oksit kaplama deneylerine ait düzenektir. Metal oksit kaplama deneylerinde kullanılan elektroliz hücresi plexiglass malzemeden yapılmıştır ve bir teflon membran yardımıyla birbirinden ayrılmış olan anot ve katot bölmelerine sahiptir. Anot bölgesi 60 ml, katot bölgesi ise 140 ml çözelti hacmine sahiptir. Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda metal oksit kaplama deneyleri yapılacağından elektroliz hücresi yine plexiglass malzemeden yapılmış olan 25 cm x 25 cm x 8 cm boyutlarına sahip bir sıcak su havuzuna yerleştirilmiştir. Elektroliz sistemini ısıtmak için 600 W'lık bir ısıtıcı ve sıcaklık kontrolünü sağlayacak bir termostat kullanılmıştır. Isı kaybını minimize etmek için sıcak su havuzu bir plexiglass kapak yardımıyla kapatılmıştır. Metal oksit

kaplama deneylerinden elde edilen hücre voltajı ve anot polarizasyonu değerleri CODA veri aktarım cihazları vasıtasıyla 10 dakikalık aralıklarla bilgisayara gönderilmiş ve kaydedilmiştir. Metal oksit kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi şekil 5.1’de yer almaktadır.



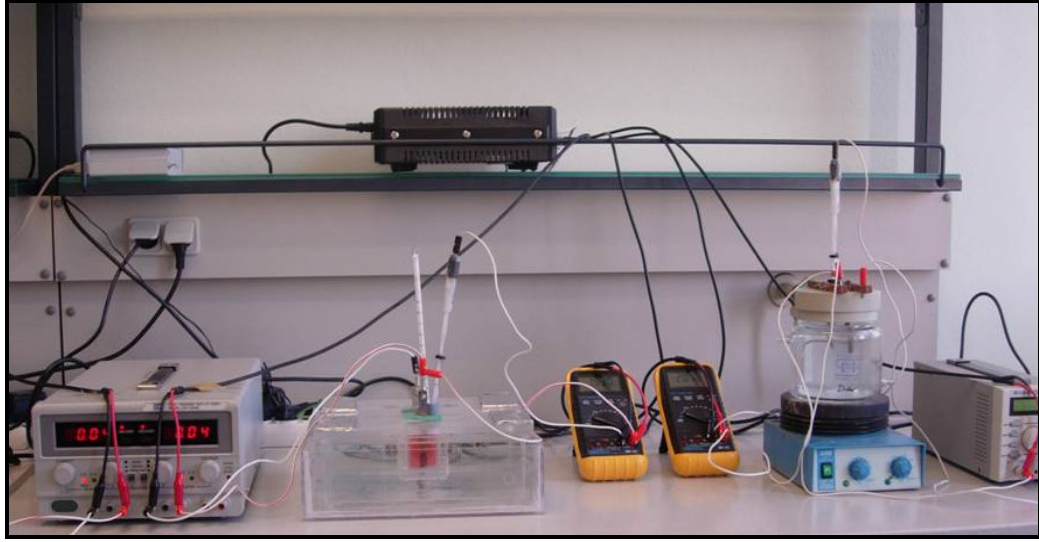
Şekil 5.1 : Metal oksit kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi

İkinci deney düzeneği ise metal oksit kaplanan elektrotların dayanıklılığını test etmeye yönelik olarak kullanılan elektroaktivite deneylerine ait düzenektir. Elektroaktivite deneylerinde Meinsberg hücre kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve manyetik karıştırma ile yapılmıştır. Hücre voltajı ve anot polarizasyonu değerleri CODA veri aktarım cihazları vasıtasıyla 10 dakikalık aralıklarla bilgisayara gönderilmiş ve kaydedilmiştir. Elektroaktivite deney düzeneğinin şematik gösterimi şekil 5.2’de yer almaktadır.



Şekil 5.2 : Elektroaktivite deney düzeneğinin şematik gösterimi

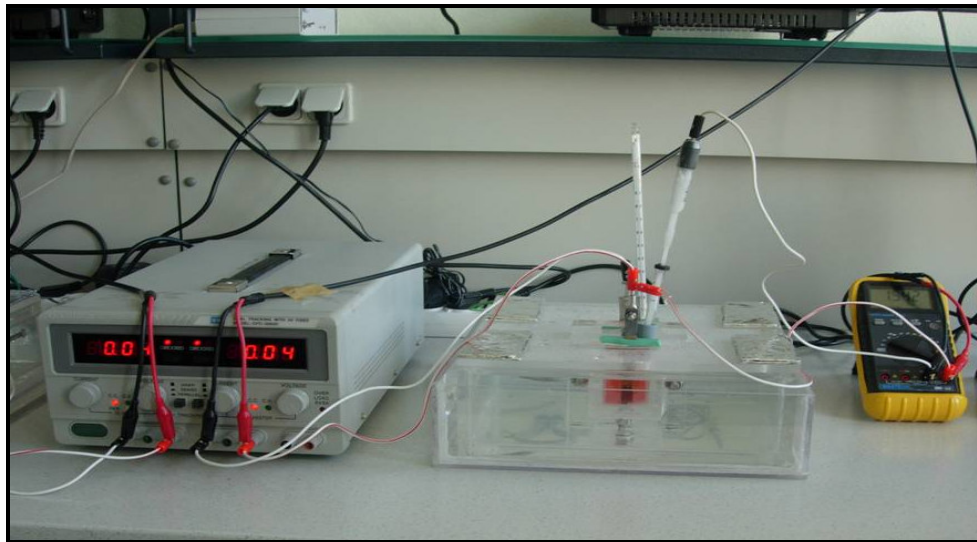
Her iki deney düzeneğinin de yer aldığı fotoğraf şekil 5.3’de görülmektedir.



Şekil 5.3 : Deney düzeneği

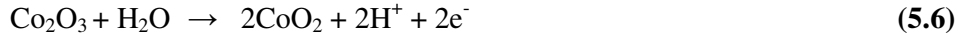
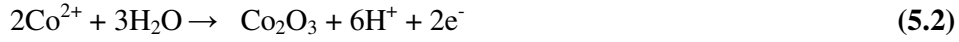
5.3 Kobalt Oksit Kaplama Deneyleri

Kobalt oksit kaplama deneylerinde temel amaç membranlı elektroliz hücresinin anot bölgesinde yer alan CoSO_4 çözeltisinden hücrede gerçekleşen anodik oksidasyon reaksiyonları sonucunda anot olarak kullanılan kurşun elektrot yüzeyinde elektroaktif kobalt oksit yapısının biriktirilmesidir. Kobalt iyonlarının anot bölgesinde kalmalarını sağlamak için teflon membranın yanı sıra anolit ve katolit çözeltileri arasındaki seviye farkından doğan hidrostatik basınç etkisinden yararlanılmıştır. Metal oksit kaplama deney düzeneğine ait fotoğraf şekil 5.4’de görülmektedir.



Şekil 5.4 : Metal oksit kaplama deney düzeneği

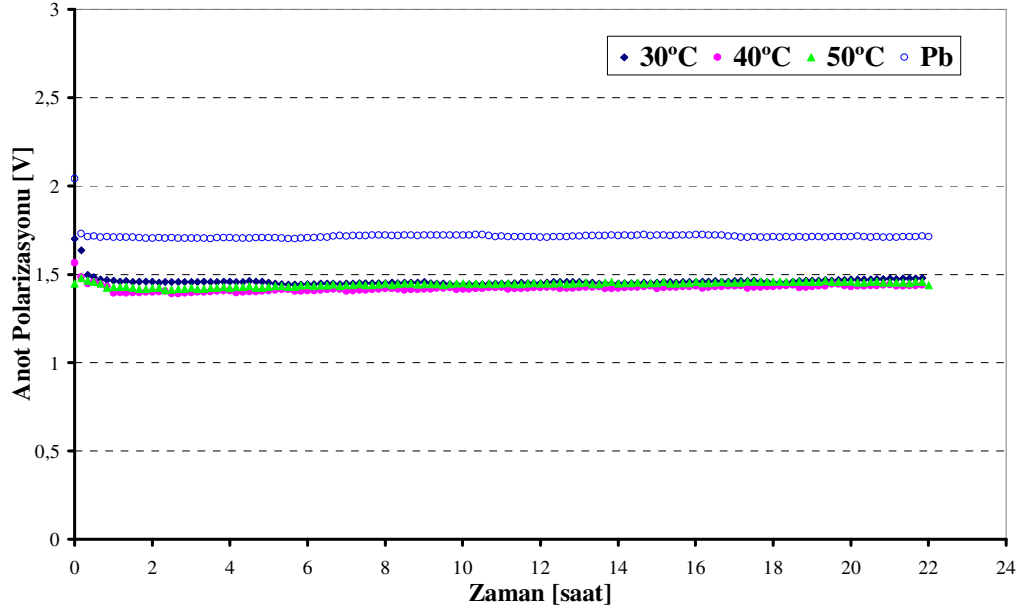
Hücrenin anot bölmesinde gerçekleşen anodik oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



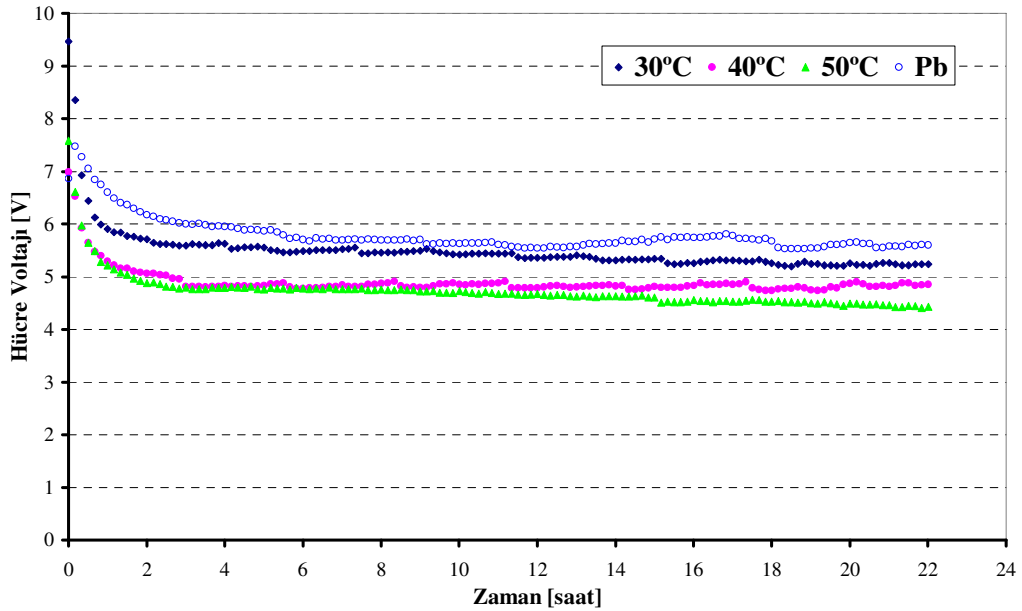
Bilindiği gibi, kurşun bazlı alaşımların anodik polarizasyonunu takiben geçen ilk 16 saatlik sürede yüzeyde oluşmuş olan yalıtkan PbSO_4 tabakası Pavlov-Rüetchi Modeli uyarınca iletken α - β PbO_2 fazına dönüşümünü tamamlanmaktadır. Bu süre anodun formasyonu olarak bilinmektedir. Kinetiksel incelemelerin tekrarlanabilir sonuçlar vermesi için anotların en az 20 saatlik ön polarizasyonu zorunluluk arz etmektedir [17].

Kobalt oksit kaplama deneylerinde 200 A/m^2 anodik akım yoğunluğunda çalışılmıştır ve deneyler membranlı hücrede gerçekleştirilmiştir. Anot olarak 2 cm^2 yüzey alanına sahip kurşun levha, katot olarak ise 8 cm^2 yüzey alanına sahip paslanmaz çelik levha kullanılmıştır. Anolit olarak 5 g/l Co^{2+} konsantrasyonuna ve $\text{pH}=3$ değerine sahip CoSO_4 çözeltisi, katolit olarak ise sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümlerde Standard Kalomel Elektrot kullanılmıştır. Deney süresi 22 saattir ve elde edilen veriler 10 dakikalık aralıklarla veri aktarım cihazları ile bilgisayara aktarılmış ve kaydedilmiştir. Kobalt oksit kaplama deneylerinde sıcaklık ve pH parametreleri incelenmiştir. İlk olarak sıcaklık parametresini inceleyebilmek amacıyla çözelti pH'ı 3 değerinde sabit tutularak kaplama işlemi 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

Bu üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait hücre anot polarizasyonu-zaman ve voltajı-zaman grafikleri Şekil 5.5 ve 5.6'da belirtilmiştir.



Şekil 5.5 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait anod polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

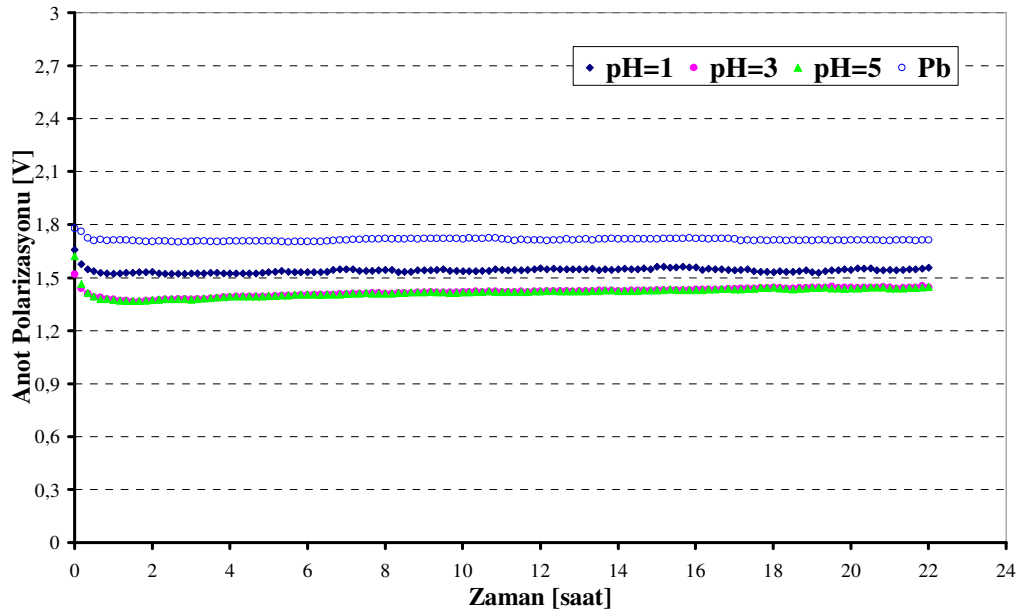


Şekil 5.6 : Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Gerçekleştirilen kaplama deneylerine ait grafikler incelendiğinde 50°C 'de gerçekleştirilen kaplama deneyine ait hücre voltajı değerlerinin diğer deneylere ait değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklık parametresinin elektroliz sistemlerine olan olumlu etkisini ortaya koymaktadır. En yüksek hücre

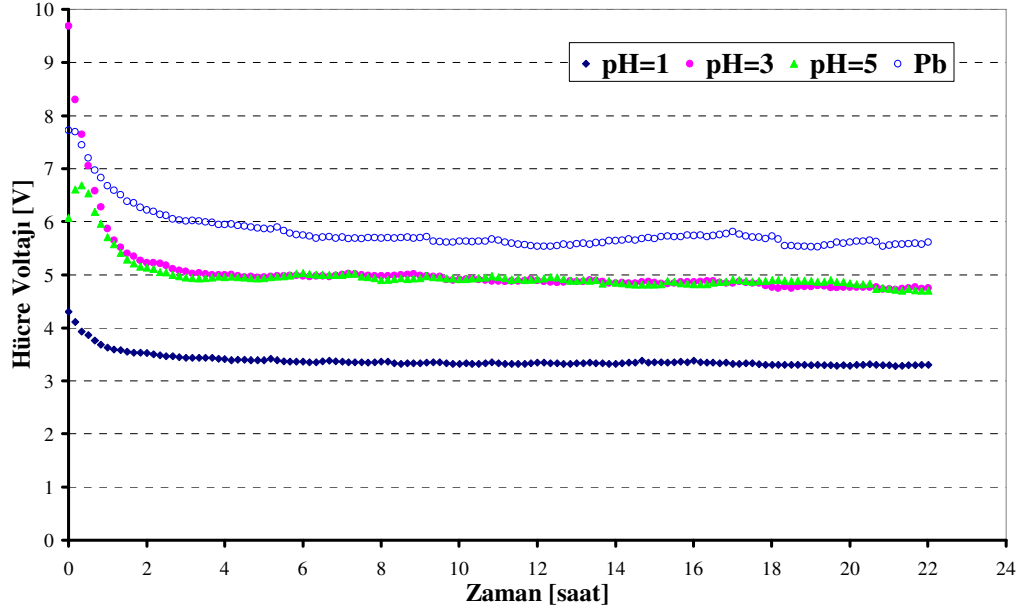
voltajı değerleri 30°C'deki kaplamaya aittir. Grafikte görüldüğü üzere 40°C ve 50°C'deki kaplamalara ait hücre voltajı değerleri birbirlerine çok yakın seyretmektedir ancak 40°C'de kaplanan elektroda ait eğri daha kararlı yapıdadır. Hücre potansiyellerinin yüksek oluşu ise membranın oluşturduğu dirençten kaynaklanmaktadır. Anot polarizasyonları incelendiğinde her üç eğrinin de birbirlerine oldukça yakın olduğu ancak 40°C'de kaplanan elektroda ait eğrinin daha stabil bir yapıda olduğu görülmektedir. Kaplama deneyleri için optimum çalışma sıcaklığının 40°C olduğu görülmektedir.

Kobalt oksit kaplama deneylerinde sıcaklık parametresinin yanı sıra pH parametresi de incelenmiş olup çözelti sıcaklığı 40°C değerinde sabit tutularak pH değerleri 1, 3 ve 5 olan çözeltilerle çalışılmıştır. Bu üç farklı pH değerinde yapılan deneylere ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman grafikleri Şekil 5.7 ve 5.8'de belirtilmiştir.



Şekil 5.7 : Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği

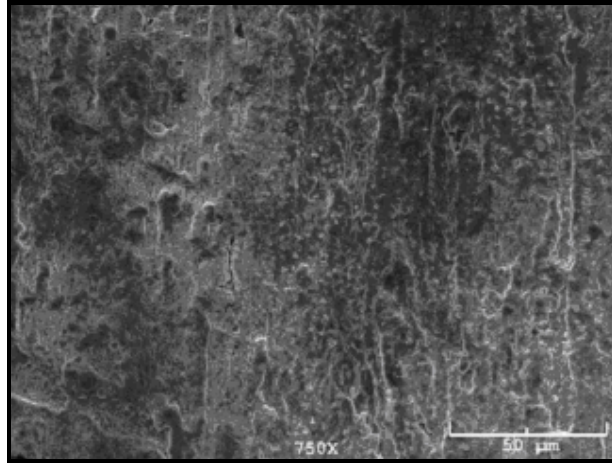
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , $T=40^\circ\text{C}$, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre



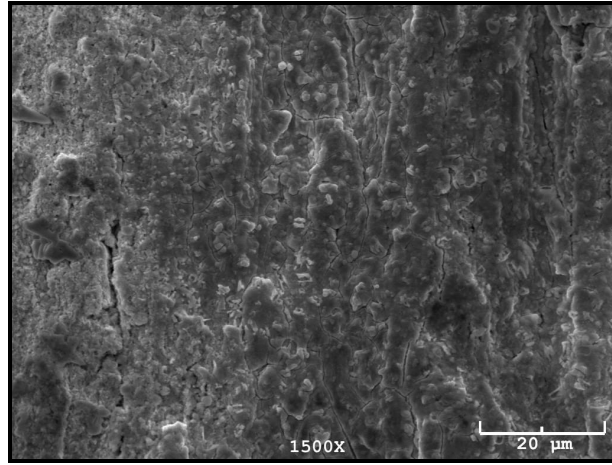
Şekil 5.8 : Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , $T=40^\circ\text{C}$, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Çözelti pH değerinin kaplamalara olan etkisinin incelendiği deney grubunda anolit ve katolit çözeltilerinin pH değerlerinin sabit tutulması mümkün olmamıştır. Bütün pH deneylerinde anot bölmesinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan H^+ iyonlarının ortamın pH değerini düşürdüğü görülmüştür. Üç farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen kobalt oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajı-zaman grafikleri incelendiğinde en düşük hücre voltajı değerinin pH=1 değerinde yapılan kaplamaya ait olduğu görülmektedir. Ortamdaki asit konsantrasyonunun yüksek oluşu hücre voltajı değerlerinin düşük olmasını sağlamıştır. Diğer iki deneye ait hücre voltajı değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Kaplamaların anot polarizasyonu-zaman grafiklerinde ise pH=3 ve pH=5 değerlerinde gerçekleştirilen kaplamaların anot polarizasyonu değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

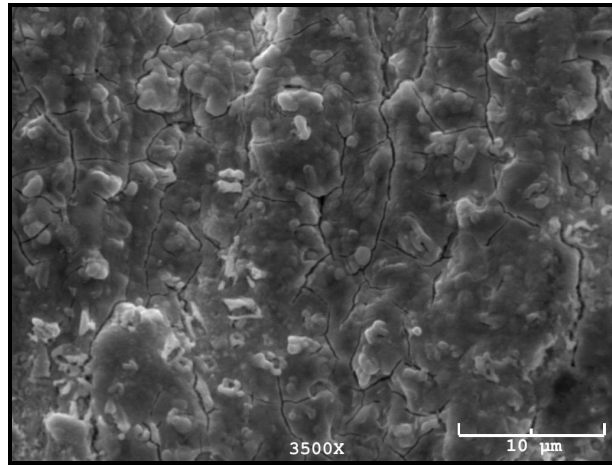
Gerçekleştirilen kobalt oksit kaplamaların yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için 40°C sıcaklığında ve 5 g/l Co^{2+} konsantrasyon değerinde kobalt oksit kaplanan kurşun elektrot taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. 750, 1500 ve 3500 büyütme sonucu elde edilen görüntüler şekil 5.9, şekil 5.10 ve şekil 5.11 de yer almaktadır. Kobalt oksit kaplamaların kompakt ve yoğun bir yapıda olduğu ve bazı bölgelerde çatlaklar içerdiği görülmektedir.



Şekil 5.9 : Kobalt oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre



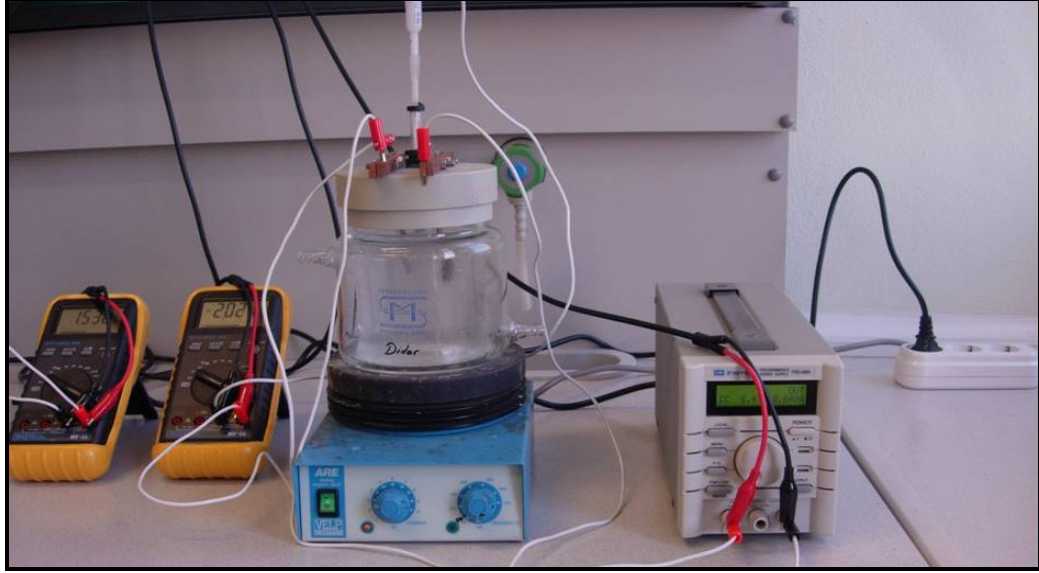
Şekil 5.10 : Kobalt oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X1500
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre



Şekil 5.11 : Kobalt oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X3500
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

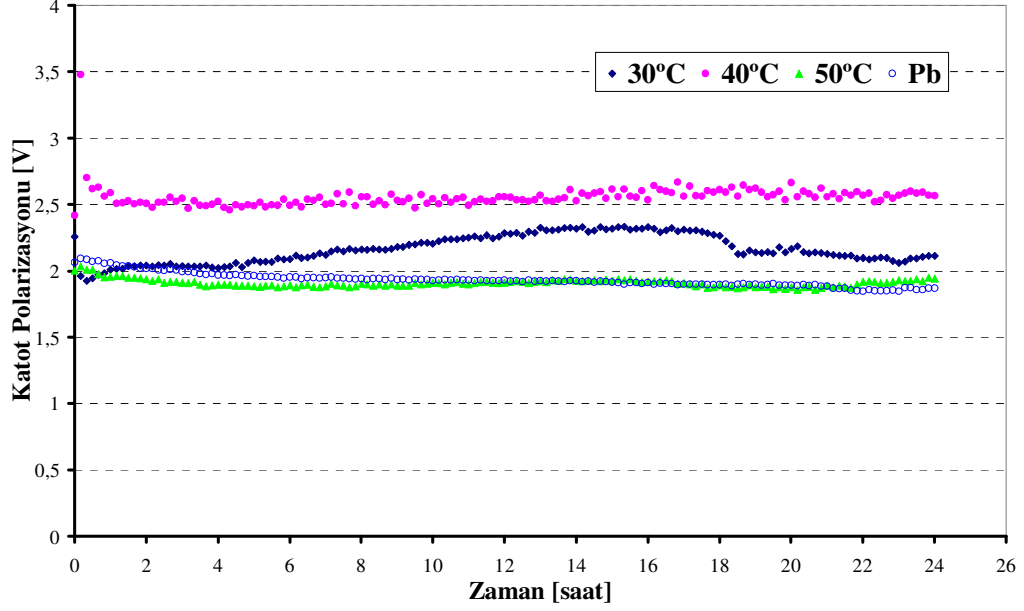
5.4 Kobalt Oksit Kaplı Elektrotlara Uygulanan Elektroaktivite Deneyleri

Elektroaktivite deneylerinde amaç farklı koşullarda metal oksit kaplanan elektrotların katodik yükleme altındaki davranışlarının incelenmesidir. Elektroaktivite deney düzeneğine ait fotoğraf Şekil 5.12’de görülmektedir.

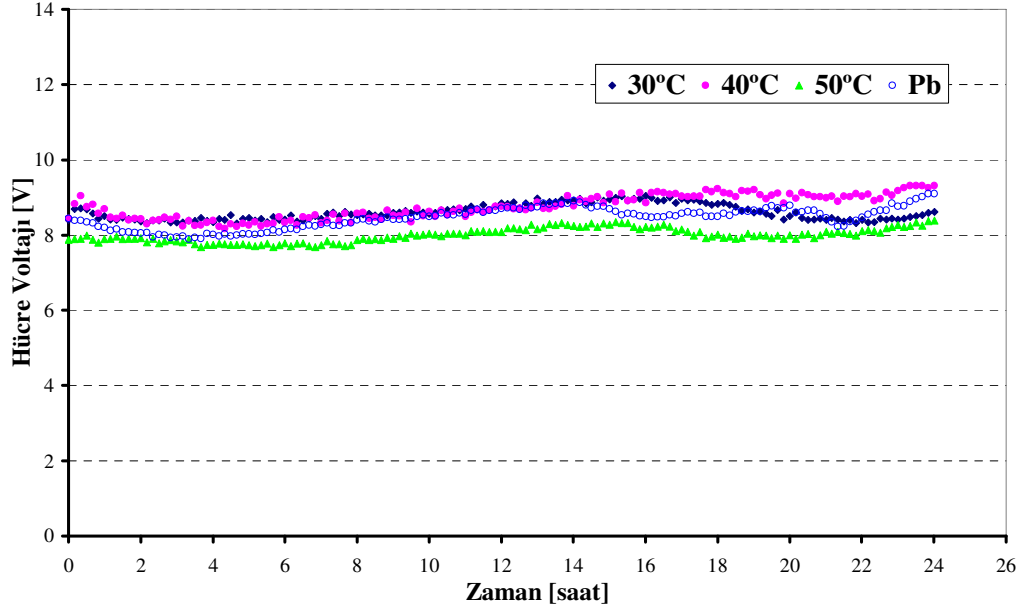


Şekil 5.12 : Elektroaktivite deney düzeneği

Elektroaktivite deneylerinde 200 A/m^2 ’lik katodik akım yoğunluğunda çalışılmıştır ve deneyler Meinsberg hücrede gerçekleştirilmiştir. Katot olarak 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklıklarında kobalt oksit kaplanan 2 cm^2 yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Anot olarak ise 8 cm^2 yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Kobalt oksit kaplı kurşun elektrotlar $0,01 \text{ M NaOH}$ çözeltisinde ve oda sıcaklığında test edilmiştir. Ölçümlerde Standard Kalomel Elektrot kullanılmıştır. Deney süresi 24 saattir ve ölçümler 10 dakikalık aralıklarla veri aktarım cihazları ile bilgisayara aktarılmış ve kaydedilmiştir. Üç farklı sıcaklık değerinde kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman grafikleri Şekil 5.13 ve 5.14’de belirtilmiştir.



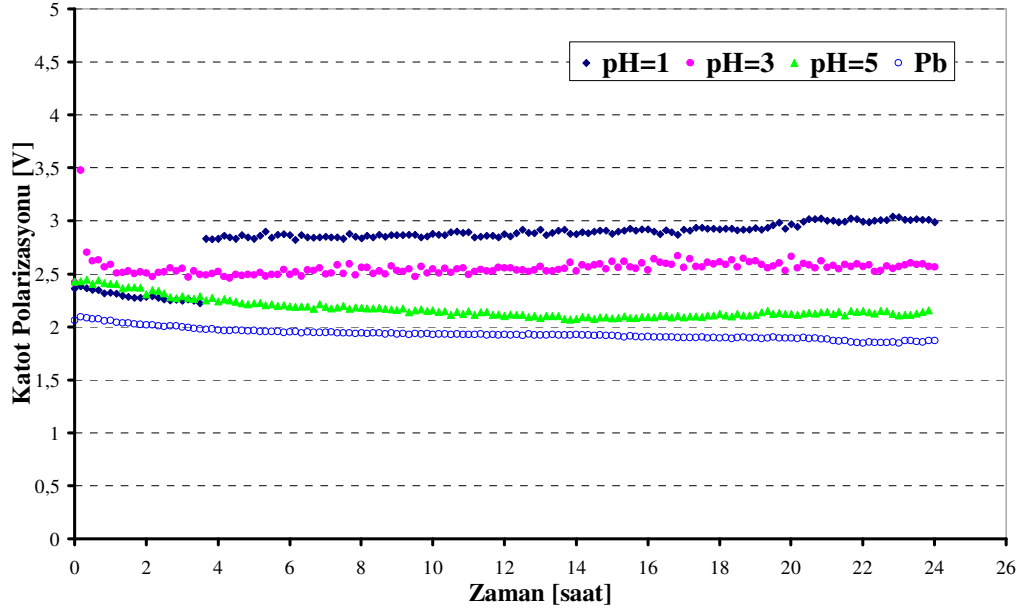
Şekil 5.13 : Farklı sıcaklıklarda kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği
 Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre
 Elektroaktivite Testi : 0,01 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma



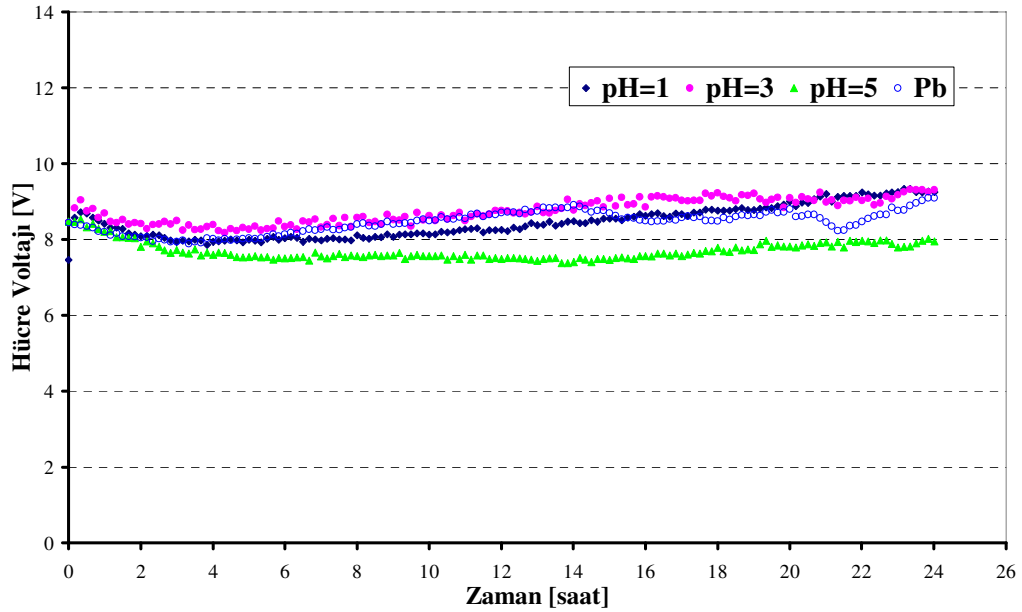
Şekil 5.14 : Farklı sıcaklıklarda kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği
 Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre
 Elektroaktivite Testi : 0,01 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Sıcaklık parametresinin yanı sıra pH parametresinin kobalt oksit kaplamaların dayanımına etkisinin incelenebilmesi amacıyla çözelti sıcaklığı 40°C değerinde sabit tutularak pH değerleri 1, 3 ve 5 olan kobalt sülfat çözeltilerinden kaplanan

elektrotların elektroaktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deney grubuna ait katot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman grafikleri Şekil 5.15 ve 5.16’da yer almaktadır.



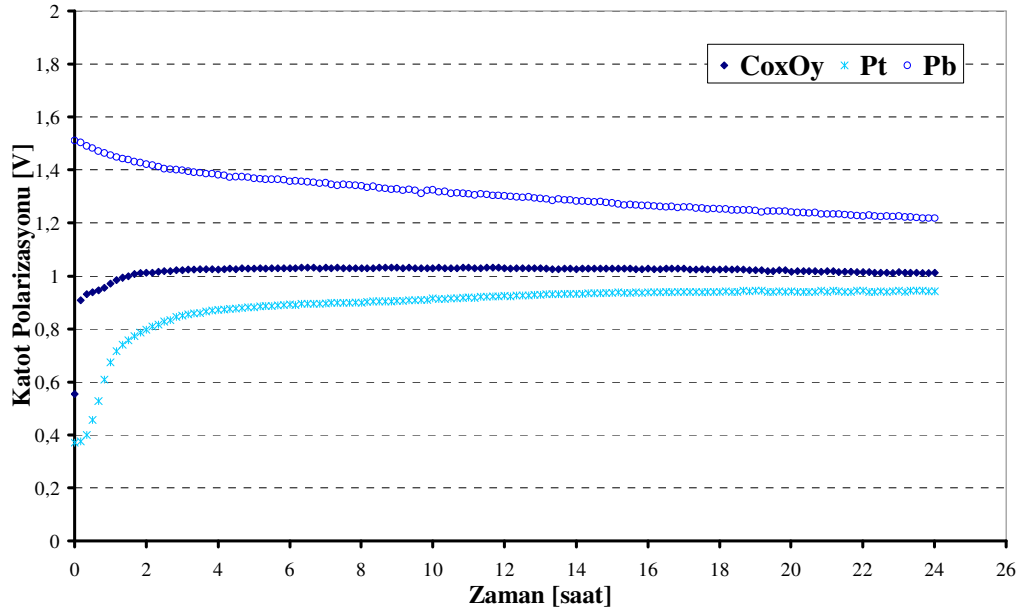
Şekil 5.15 : Farklı pH değerlerinde kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre
Elektroaktivite Testi : 0,01 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma



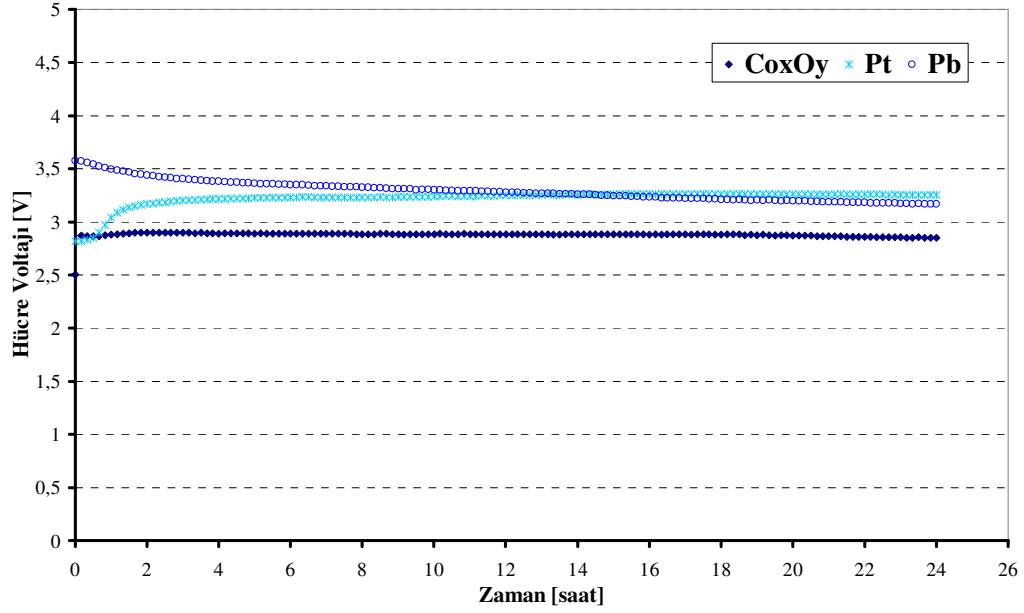
Şekil 5.16 : Farklı pH değerlerinde kobalt oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre
Elektroaktivite Testi : 0,01 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Bazik ortamda gerçekleştirilen elektroaktivite deneyleri sonucunda kaplamaların katodik yükleme altında dayanım gösteremediği ve çok kısa bir süre içerisinde çözündüğü gözlenmiştir. Kaplamaların çözünmesiyle birlikte matriks metal kurşunun da bazik ortamda dayanım göstermeyerek oksit metalat formunda çözeltiye geçmesi nedeniyle oldukça yüksek katot polarizasyonu ve hücre voltajı değerleri ölçülmüştür ve sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir.

Bu nedenle elektroaktivite deneyleri 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında, $200 A/m^2$ akım yoğunluğunda, manyetik karıştırma ile 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilen elektroaktivite deneyleri sonucunda elde edilen katot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman grafikleri şekil 5.17 ve şekil 5.18’de yer almaktadır.



Şekil 5.17 : Kobalt oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , $40^{\circ}C$, $i=200 A/m^2$, membranlı hücre
Elektroaktivite Testi : 0,1 M H_2SO_4 , $25^{\circ}C$, $i=200 A/m^2$, manyetik karıştırma



Şekil 5.18 : Kobalt oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği

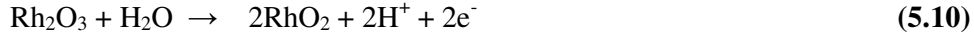
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre
Elektroaktivite Testi : 0,1 M H_2SO_4 , 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilen elektroaktivite deneylerinde herhangi bir çözünme gözlenmemiştir ve oldukça stabil eğriler elde edilmiştir. Grafiklerde görüldüğü üzere katot polarizasyonu ve hücre voltajı değerleri altlık metal kurşuna göre oldukça düşüktür. Katot Polarizasyonu değeri 1012 mV olup kurşun matriksten yaklaşık 200 mV daha düşüktür. Bu değer diğer bir referans olarak ele alınan platin elektrottan ise 70 mV daha yüksektir.

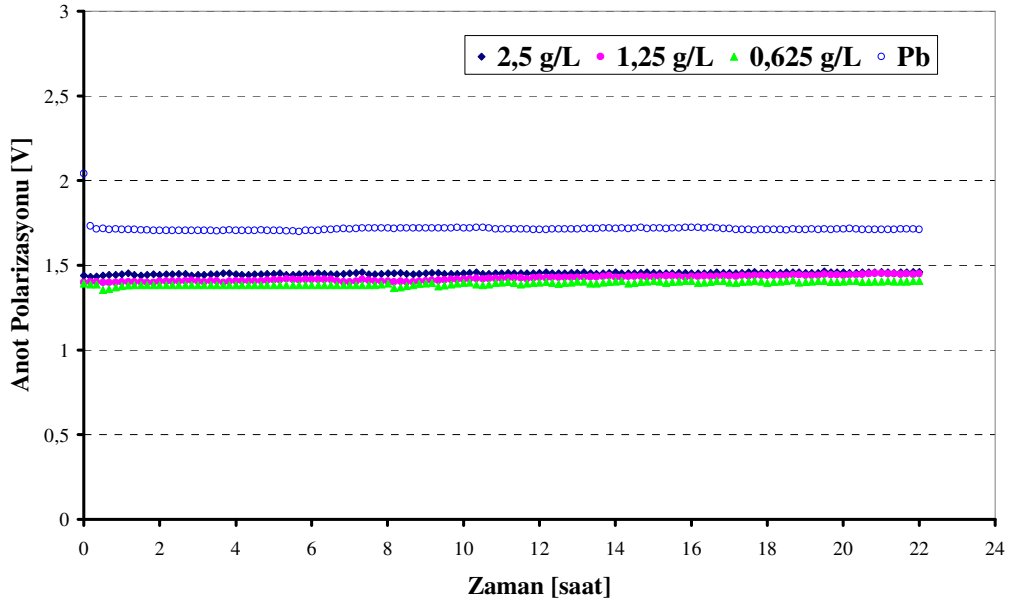
5.5 Rodyum Oksit Kaplama Deneyleri

Rodyum oksit kaplama deneylerinde amaç anolit olarak kullanılan $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisinden anot olarak kullanılan kurşun elektrotların yüzeyinde stokiometrik olmayan yapıdaki rodyum oksit yapısının biriktirilmesidir. Bu deney grubunda kaplama işlemi sıcaklık ve pH değerleri sabit tutularak üç farklı konsantrasyon değerinde gerçekleştirilmiştir.

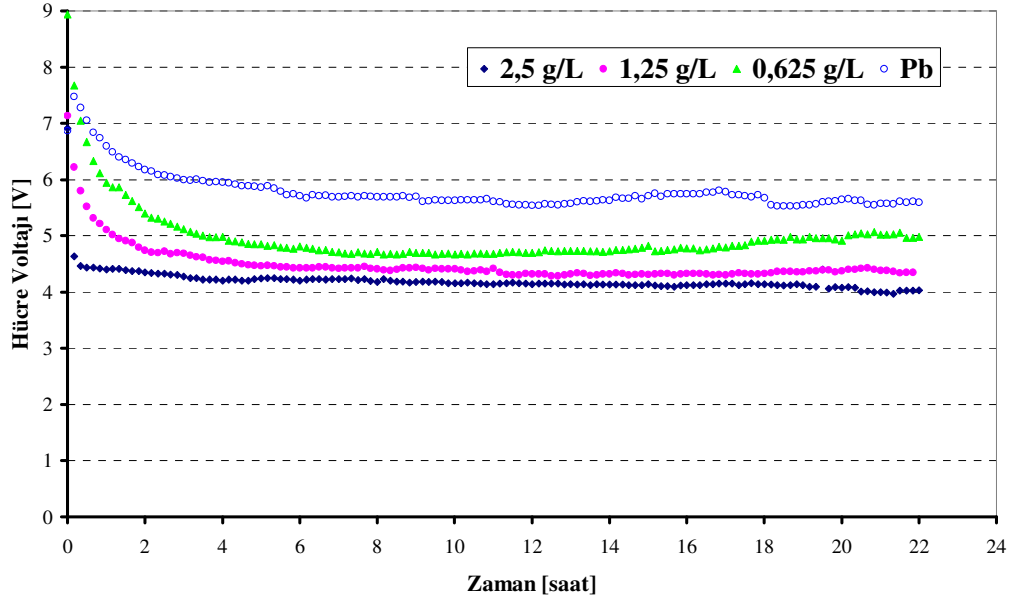
Hücrenin anot bölmesinde gerçekleşen anodik oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu deney grubunda da 200 A/m² anodik akım yoğunluğunda çalışılmıştır ve deneyler membranlı hücrede gerçekleştirilmiştir. Anot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun levha, katot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik levha kullanılmıştır. Anolit olarak pH=1 değerine sahip Rh₂(SO₄)₃ çözeltisi, katolit olarak ise sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümlerde Standard Kalomel Elektrot kullanılmıştır. Deney süresi 22 saattir ve elde edilen veriler 10 dakikalık aralıklarla veri aktarım cihazları ile bilgisayara aktarılmış ve kaydedilmiştir. Çalışma sıcaklığı 40°C, pH değeri 1 olmak üzere 2,5 g/l, 1,25 g/l ve 0,625 g/l Rh³⁺ konsantrasyonlarına sahip Rh₂(SO₄)₃ çözeltileriyle oksit kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyon değerlerinde gerçekleştirilen kaplama deneylerine ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman ve grafikleri Şekil 5.19 ve 5.20’de görülmektedir.



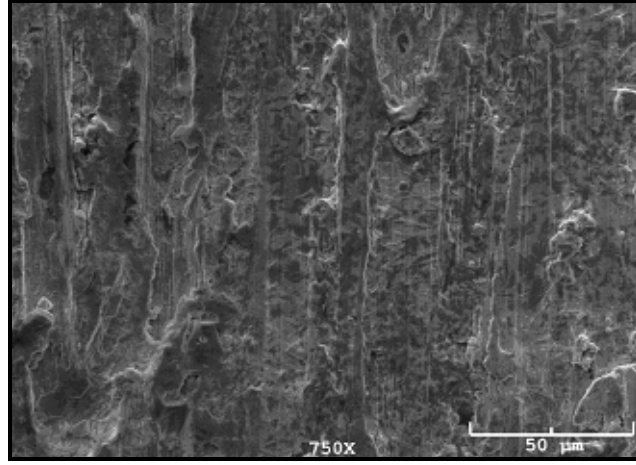
Şekil 5.19 : Farklı konsantrasyon değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, i=200 A/m², membranlı hücre



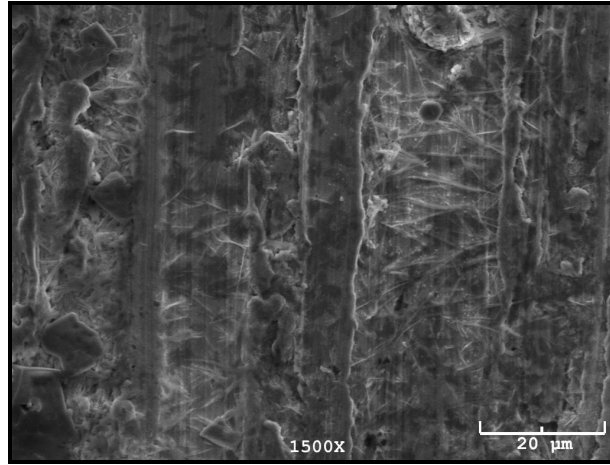
Şekil 5.20 : Farklı konsantrasyon değerlerinde gerçekleştirilen rodyum oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Farklı anolit konsantrasyonu değerlerinde gerçekleştirilen rodyum oksit biriktirme deneylerinden elde edilen grafiklerde hücre voltajı ve anot polarizasyonu değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum çözelti konsantrasyonunun rodyum oksit biriktirme deneylerinde etkin bir parametre olmadığını ortaya koymaktadır.

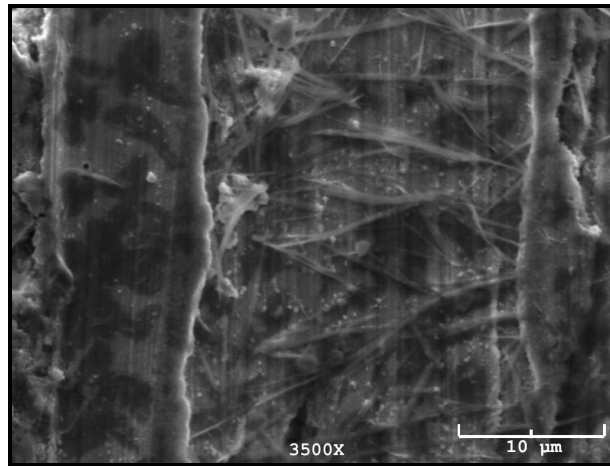
Gerçekleştirilen rodyum oksit kaplamaların yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için 40°C sıcaklığında ve 2,5 g/l Rh^{3+} konsantrasyon değerinde rodyum oksit kaplanan kurşun elektrot taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. 750, 1500 ve 3500 büyütme sonucu elde edilen görüntüler şekil 5.21, şekil 5.22 ve şekil 5.23'te yer almaktadır. Rodyum oksit kaplamaların kolonsal ve lifli bir yapıya sahip olduğu ve çatlak içermediği görülmektedir.



Şekil 5.21 : Rodyum oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750
Oksit Kaplama: kurşun anot, 2,5 g/l Rh^{3+} , 40°C, pH=1, $i=200$ A/m², membranlı hücre



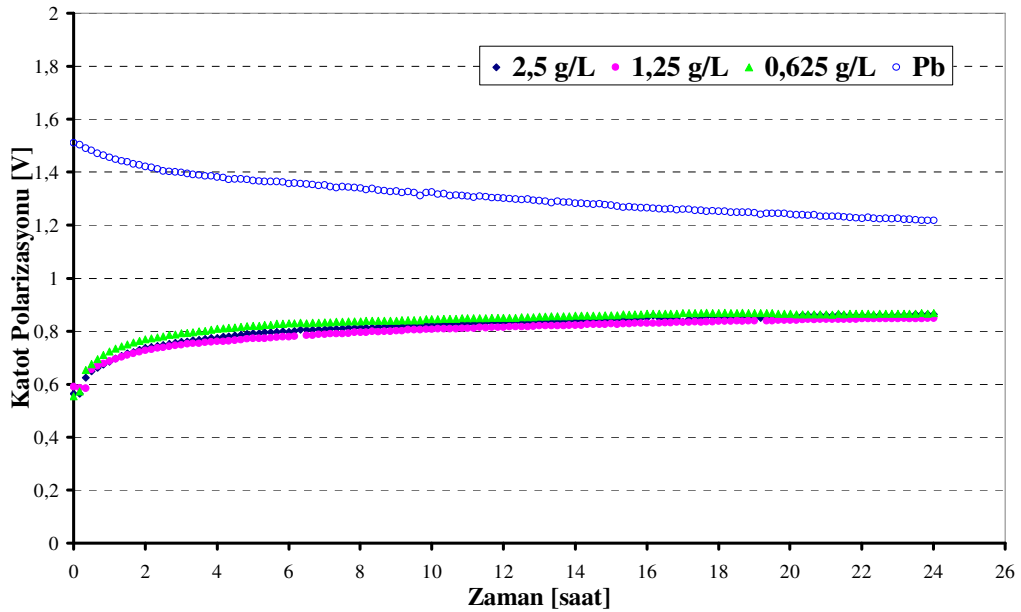
Şekil 5.22 : Rodyum oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X1500
Oksit Kaplama: kurşun anot, 2,5 g/l Rh^{3+} , 40°C, pH=1, $i=200$ A/m², membranlı hücre



Şekil 5.23 : Rodyum oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X3500
Oksit Kaplama: kurşun anot, 2,5 g/l Rh^{3+} , 40°C, pH=1, $i=200$ A/m², membranlı hücre

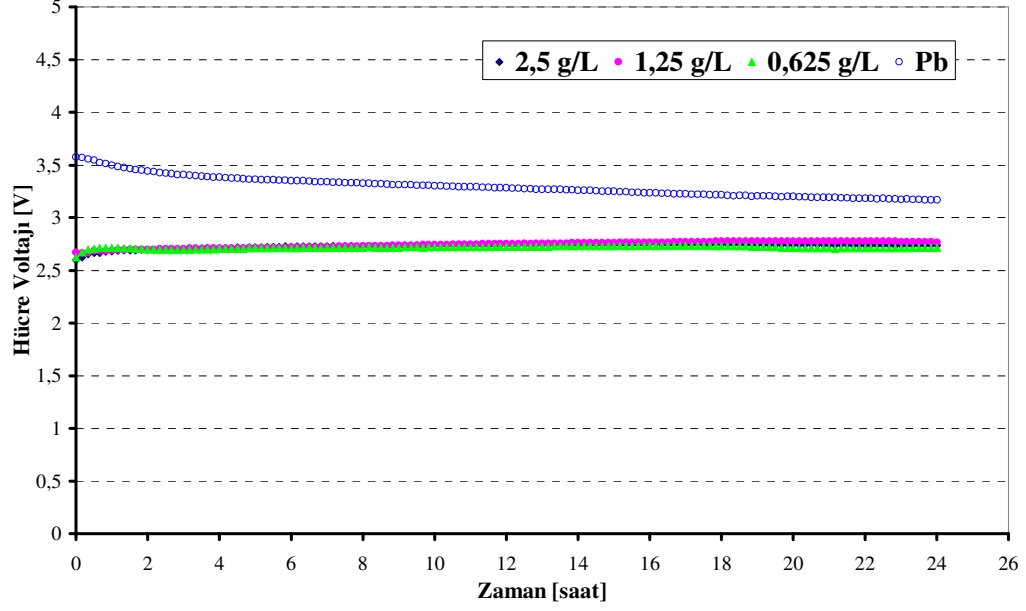
5.6 Rodyum Oksit Kaplı Elektrotlara Uygulanan Elektroaktivite Deneyleri

Elektroaktivite deneylerinde 200 A/m²'lik katodik akım yoğunluğunda çalışılmıştır ve deneyler Meinsberg hücrede gerçekleştirilmiştir. Katot olarak 2,5 g/l, 1,25 g/l ve 0,625 g/l Rh³⁺ konsantrasyonlarına sahip Rh₂(SO₄)₃ çözeltilerinden rodyum oksit kaplanan 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Anot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Rodyum oksit kaplı kurşun elektrotlar 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde ve oda sıcaklığında test edilmiştir. Ölçümlerde Standart Kalomel Elektrot kullanılmıştır. Deney süresi 24 saattir ve veriler 10 dakikalık aralıklarla veri aktarım cihazları ile bilgisayara aktarılmış ve kaydedilmiştir. Üç farklı konsantrasyon değerinde kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman grafikleri Şekil 5.24 ve 5.25'de belirtilmiştir.



Şekil 5.24 : Farklı konsantrasyon değerlerinde rodyum oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200$ A/m², membranlı hücre
Elektroaktivite Testi : 0,1 M H₂SO₄, 25°C, $i=200$ A/m², manyetik karıştırma

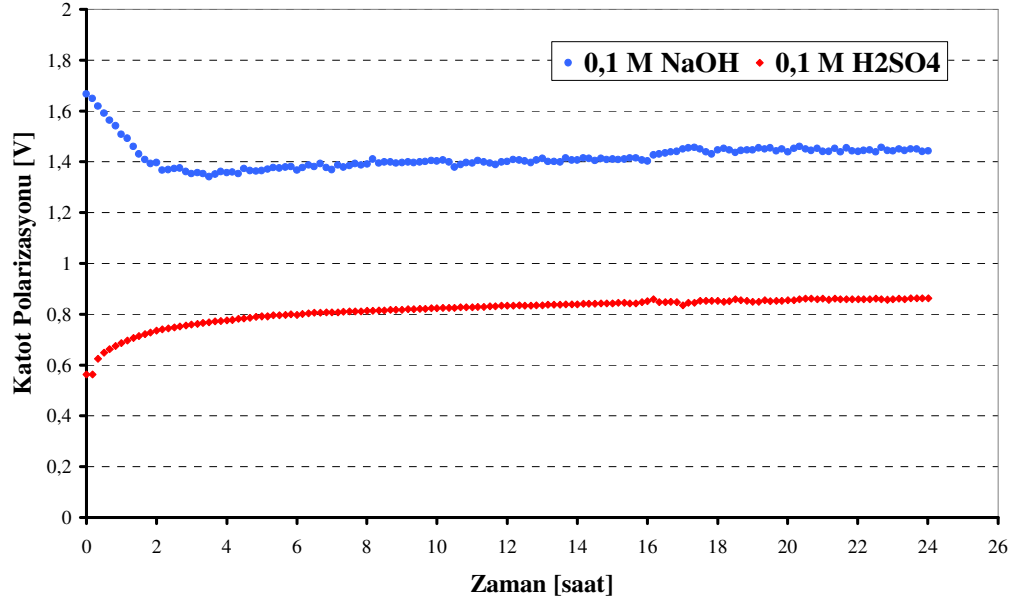


Şekil 5.25 : Farklı konsantrasyon değerlerinde rodyum oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre
Elektroaktivite Testi : 0,1 M H_2SO_4 , 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Grafiklerde görüldüğü üzere üç değişik konsantrasyon değerinde kaplanan kurşun elektrotlara ait hücre voltajı ve katot polarizasyonu değerleri neredeyse aynıdır. Bu deney grubunda çok fazla fark olmamakla beraber en uygun ve stabil sonuçlara 2,5 g/L değerindeki kaplamada ulaşıldığı söylenebilir. Katot polarizasyonu ve hücre voltajı değerleri altlık metal kurşuna göre oldukça düşüktür. Katot Polarizasyonu değeri 864 mV olup kurşun matriksten yaklaşık 350 mV daha düşük bir değerdir. Bu değer diğer bir referans olarak ele alınan platin elektrottan ise yaklaşık 80 mV daha düşüktür.

Rodyum oksit kaplanan elektrotların bazik ortamdaki katodik davranışlarını incelemek amacıyla 2,5 g/L konsantrasyon değerinde kaplanan elektroda 0,1 M NaOH çözeltisinde elektroaktivite deneyi uygulanmıştır. Bu elektroaktivite deneyine ait katot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman değerleri 0,1 H_2SO_4 çözeltisinde test edilen elektroda ait değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar şekil 5.26 ve 5.27'de yer almaktadır.

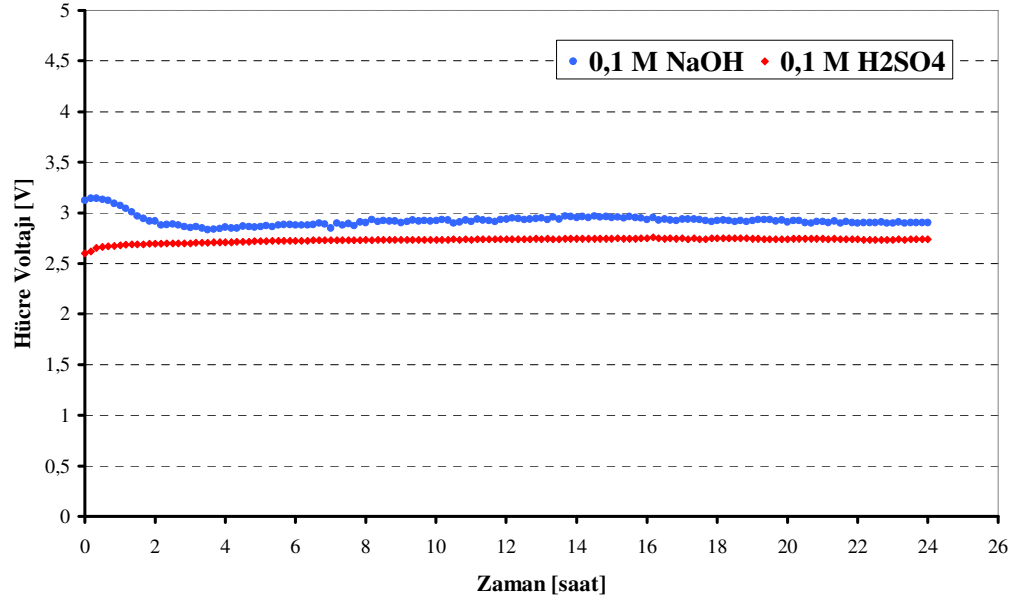


Şekil 5.26 : Rodyum oksit kaplı elektrotların bazik ortam ve asidik ortamdaki katot polarizasyonu değerlerinin karşılaştırılması

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Elektroaktivite Testi 1 : 0,1 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Elektroaktivite Testi 2 : 0,1 M H₂SO₄, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma



Şekil 5.27 : Rodyum oksit kaplı elektrotların bazik ortam ve asidik ortamdaki hücre voltajı değerlerinin karşılaştırılması

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Elektroaktivite Testi 1 : 0,1 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

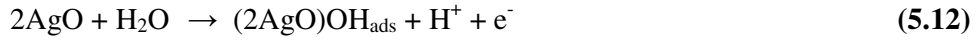
Elektroaktivite Testi 2 : 0,1 M H₂SO₄, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Grafiklerde görüldüğü üzere 0,1 M NaOH çözeltisinde gerçekleştirilen elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajı değeri ve katot polarizasyonu değeri oldukça yüksektir. Bu deneyde alt matriks olarak kullanılan kurşun anodun 0,1 M NaOH çözeltisinde katodik yükleme altında dayanım gösteremediği ve oksit metalat formunda çözündüğü gözlenmiştir. Tüm diğer parametreler aynı olmak üzere 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilen elektroaktivite deneyinde herhangi bir çözünme gözlenmemiş ve karalı bir eğri elde edilmiştir.

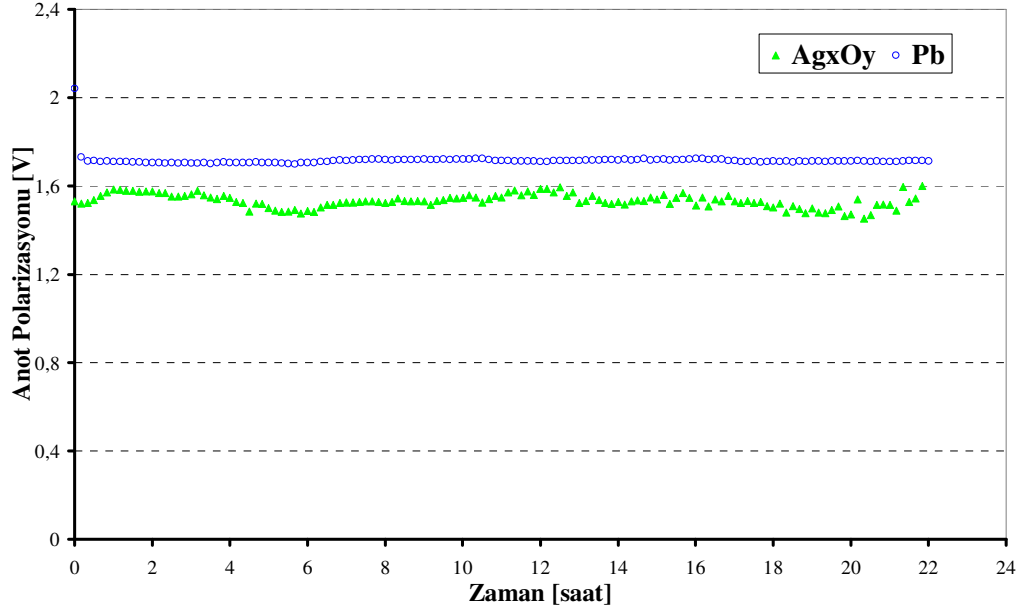
5.7 Gümüş Oksit Kaplama Deneyleri

Gümüş oksit kaplama deneylerinde amaç anolit olarak kullanılan Ag₂SO₄ çözeltisinden anot olarak kullanılan kurşun elektrotların yüzeyinde stokiometrik olmayan yapıdaki gümüş oksit yapısının biriktirilmesidir. Bu deneylerde kaplama işlemi 40°C sıcaklığında ve pH=1 değerinde gerçekleştirilmiştir.

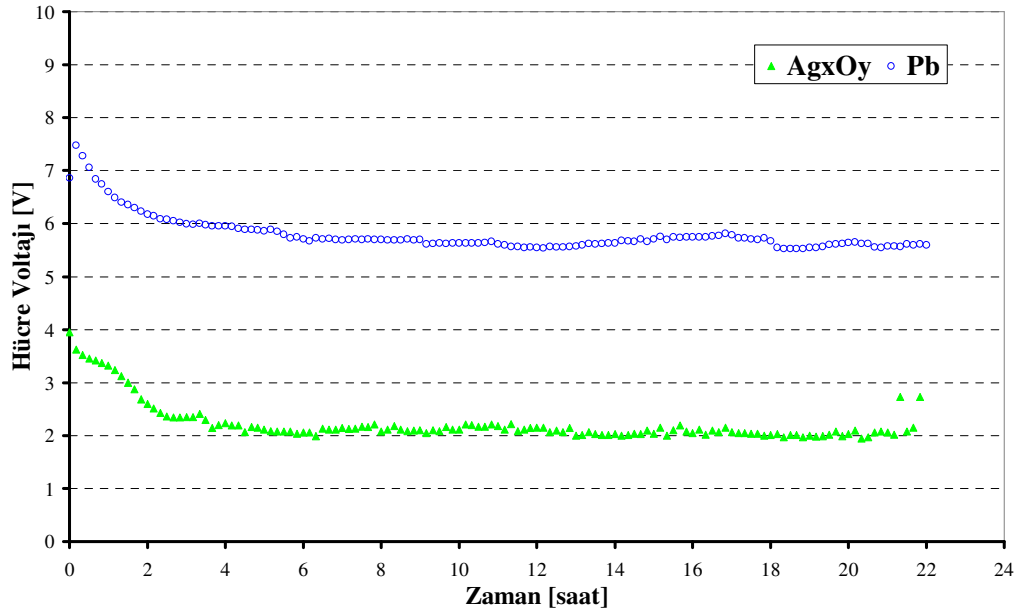
Hücresinin anot bölmesinde gerçekleşen anodik oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu deney grubunda da 200 A/m² anodik akım yoğunluğunda çalışılmıştır ve deneyler membranlı hücrede gerçekleştirilmiştir. Anot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun levha, katot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik levha kullanılmıştır. Anolit olarak pH=1 değerine sahip Ag₂SO₄ çözeltisi, katolit olarak ise sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümlerde Standard Kalomel Elektrot kullanılmıştır. Deney süresi 22 saattir ve elde edilen veriler 10 dakikalık aralıklarla veri aktarım cihazları ile bilgisayara aktarılmış ve kaydedilmiştir. Çalışma sıcaklığı 40°C'dir. Gerçekleştirilen deneylere ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman grafikleri Şekil 5.28 ve 5.29'da görülmektedir.

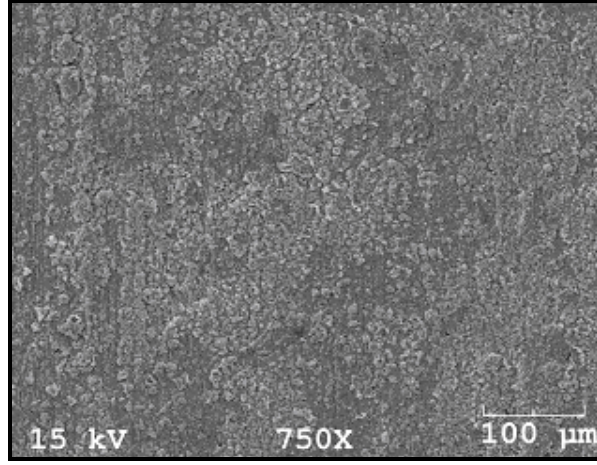


Şekil 5.28 : Gümüş oksit kaplama deneylerine ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

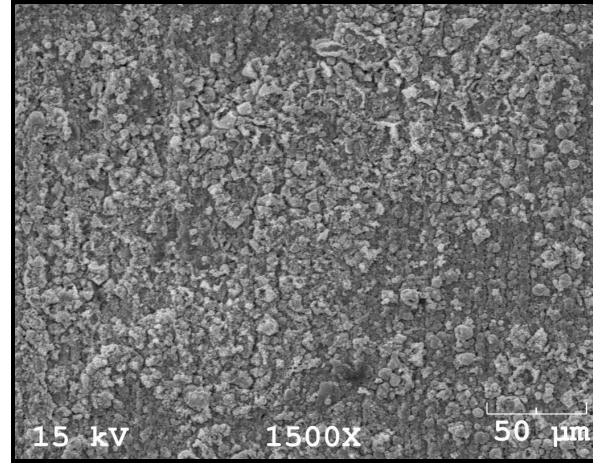


Şekil 5.29 : Gümüş oksit kaplama deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

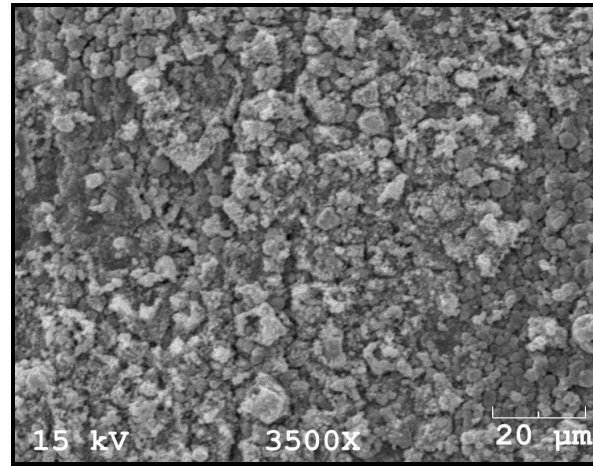
Gümüş oksit kaplamaların yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için gümüş oksit kaplanan kurşun elektrot taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. 750, 1500 ve 3500 büyütme sonucu elde edilen görüntüler şekil 5.30, şekil 5.31 ve şekil 5.32 de yer almaktadır. Gümüş oksit kaplamaların nodüler yapıda olduğu ve çatlak içermediği görülmektedir.



Şekil 5.30 : Gümüş oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X750
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Ag^+ , 40°C, pH=1, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre



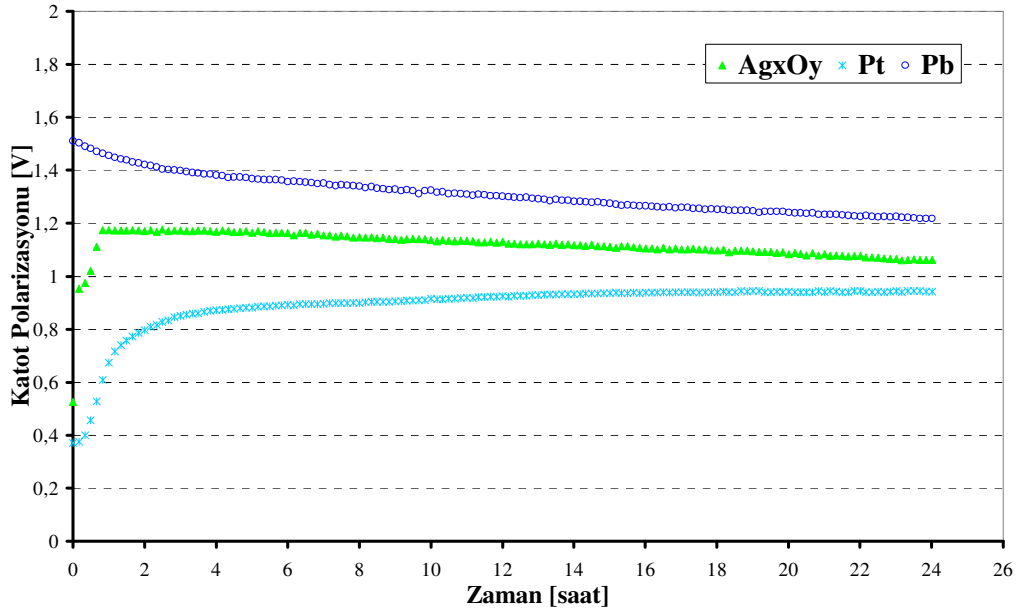
Şekil 5.31 : Gümüş oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X1500
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Ag^+ , 40°C, pH=1, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre



Şekil 5.32 : Gümüş oksit kaplamaya ait SEM görüntüsü X3500
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Ag^+ , 40°C, pH=1, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

5.8 Gümüş Oksit Kaplı Elektrotlara Uygulanan Elektroaktivite Deneyleri

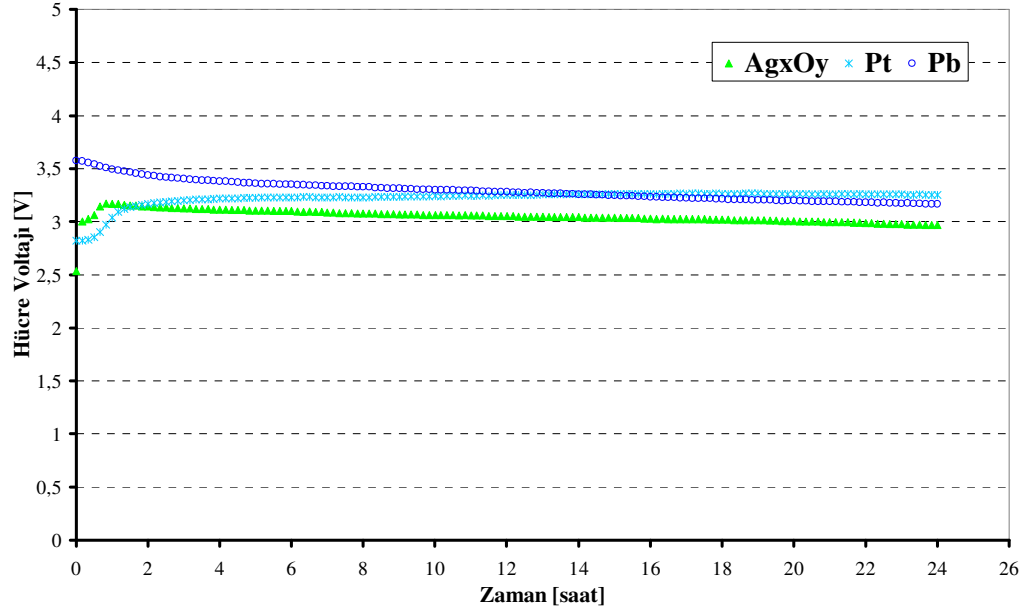
Elektroaktivite deneylerinde 200 A/m²'lik katodik akım yoğunluğunda çalışılmıştır ve deneyler Meinsberg hücrede gerçekleştirilmiştir. Katot olarak 5 g/l Ag⁺ konsantrasyon değerine sahip Ag₂SO₄ çözeltisinden gümüş oksit kaplanan 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Anot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip kurşun elektrotlar kullanılmıştır. Gümüş oksit kaplı kurşun elektrotlar 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde ve oda sıcaklığında test edilmiştir. Ölçümlerde Standart Kalomel Elektrot kullanılmıştır. Deney süresi 24 saattir ve veriler 10 dakikalık aralıklarla veri aktarım cihazları ile bilgisayara aktarılmış ve kaydedilmiştir. Gümüş oksit kaplanan elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman ve grafikleri Şekil 5.33 ve 5.34'de belirtilmiştir.



Şekil 5.33 : Gümüş oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200$ A/m², membranlı hücre

Elektroaktivite Testi : 0,1 M H₂SO₄, 25°C, $i=200$ A/m², manyetik karıştırma



Şekil 5.34 : Gümüş oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

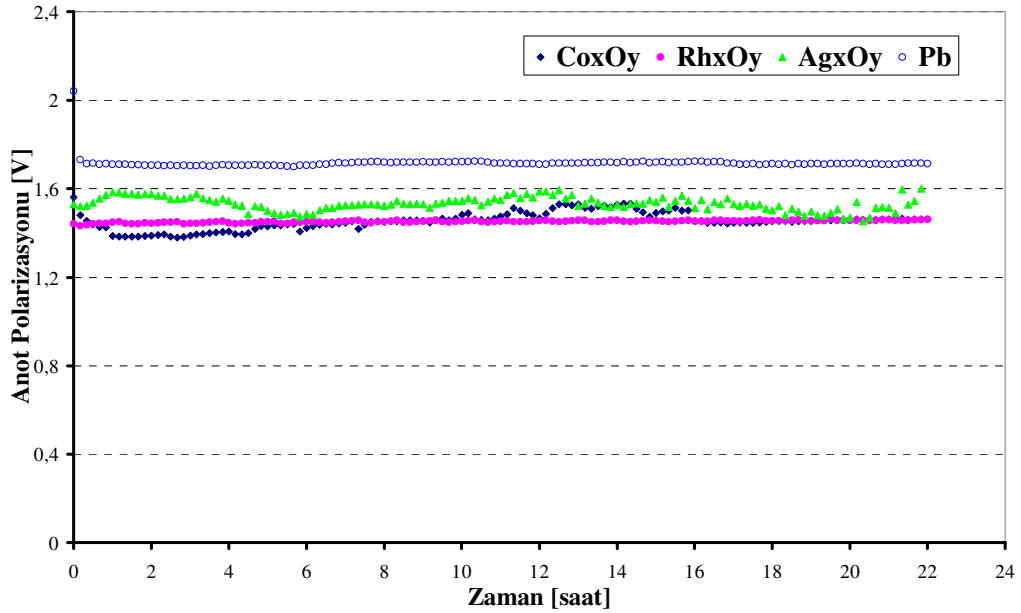
Elektroaktivite Testi : 0, 1 M H_2SO_4 , 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Gümüş oksit kaplı elektrotlara uygulanan elektroaktivite deneylerine ait grafikler incelendiğinde katot polarizasyonu ve hücre voltajı değerlerinin altlık metal kurşuna göre daha düşük olduğu görülmektedir. Gümüş oksidin katot polarizasyonu değeri 1061 mV olup kurşun matriksten yaklaşık 160 mV daha düşük bir değere sahiptir. Bu değer diğer bir referans olarak ele alınan platin elektrottan ise yaklaşık 120 mV daha yüksek bir değerdir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

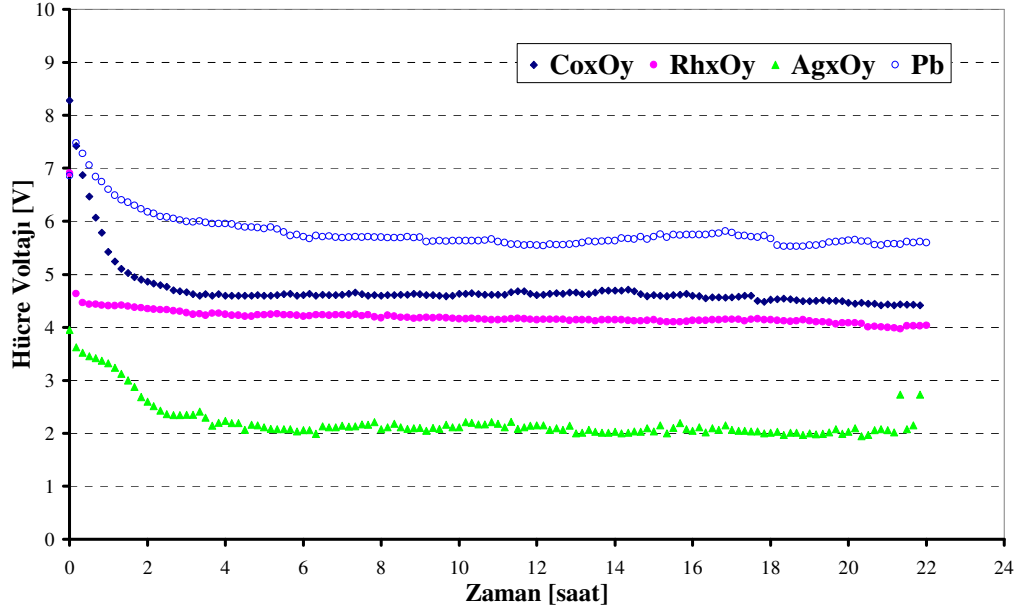
Bu tez çalışmasında polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılan platinin yerini alabilecek elektroaktif elektrotlar üretmek amacıyla d grubu metallerinden anodik oksidasyon yöntemiyle stokiometrik yapıda olmayan metal oksitler biriktirilmiş ve elde edilen bu metal oksit kaplamaların elektrokimyasal dayanımları test edilmiştir. Bu çalışmada geçiş grubu elementlerinden kobalt, rodyum ve gümüş ile çalışılmıştır ve altlık metal olarak kurşun anotlar kullanılmıştır. Kobalt oksit kaplama deneyleri ve elde edilen kaplamalara uygulanan elektroaktivite testleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Metal oksit kaplama deneyleri için optimum çalışma sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir. Kobalt oksit, rodyum oksit ve gümüş oksit kaplamalara ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman değerleri kurşun elektrota ait değerlerle karşılaştırmalı olarak şekil 6.1 ve şekil 6.2’de belirtilmiştir.



Şekil 6.1 : Metal oksit kaplama deneylerinden elde edilen anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği

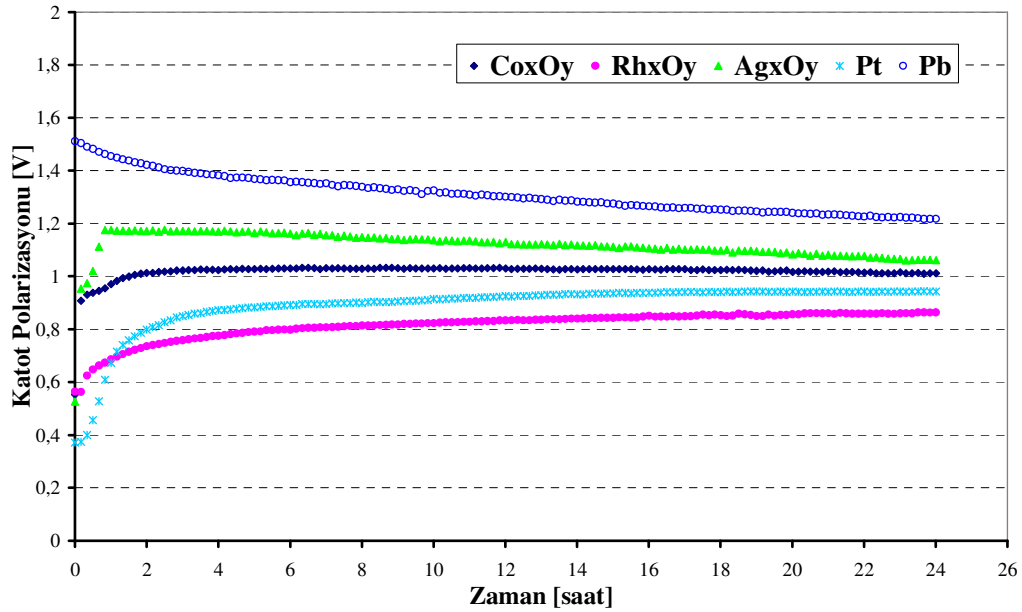
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre



Şekil 6.2 : Metal oksit kaplama deneylerinden elde edilen hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

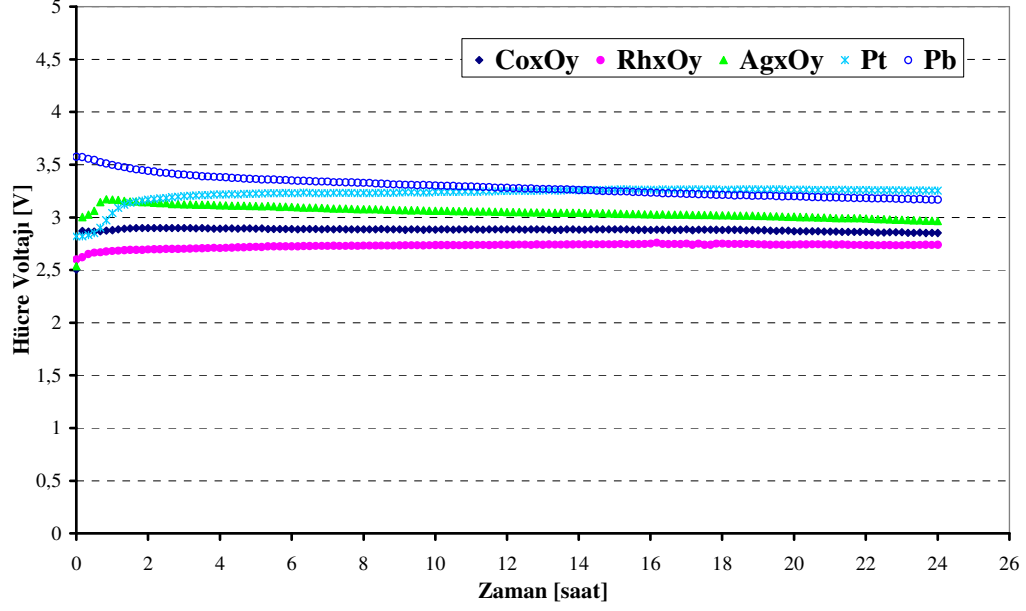
- Elektroaktivite deneyleri sonucunda metal oksit kaplamaların katodik yükleme altındaki davranışları belirlenmiştir. Kobalt oksit, rodyum oksit ve gümüş oksit kaplamalara ait katot polarizasyonu-zaman ve hücre voltajı-zaman değerleri kurşun ve platin elektrotlara ait değerlerle karşılaştırmalı olarak şekil 6.3 ve şekil 6.4’de belirtilmiştir.



Şekil 6.3 : Metal oksit kaplamalara uygulanan elektroaktivite deneylerinden elde edilen katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Elektroaktivite Testi: 0,1 M H_2SO_4 , $i_D = 200 \text{ A/m}^2$, T: 25°C, manyetik karıştırma



Şekil 6.4 : Metal oksit kaplamalara uygulanan elektroaktivite deneylerinden elde edilen hücre voltajının zamana bağlı değişimi grafiği

Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i = 200 \text{ A/m}^2$, membranlı hücre

Elektroaktivite Testi: 0,1 M H_2SO_4 , $i_D = 200 \text{ A/m}^2$, T: 25°C, manyetik karıştırma

- Gerçekleştirilen elektroaktivite testleri sonucunda elde edilen katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi eğrileri incelendiğinde kobalt oksit kaplamaya ait eğrinin oldukça stabil bir yapıda olduğu görülmektedir. Kobalt oksit kaplı kurşun elektrodun katot polarizasyonu değerinin matriks metal kurşunununkine göre yaklaşık 200 mV daha düşük olduğu görülmektedir. Platin elektroda göre ise 70 mV daha yüksek bir katot polarizasyonu değerine sahiptir. Kobalt oksit kaplamaların katot polarizasyonu değerleri, gümüş oksit kaplamalardan 50 mV daha düşük iken, rodyum oksit kaplamalara göre 150 mV daha yüksektir.
- 2,5 g/l, 1,25 g/l ve 0,625 g/l Rh^{3+} konsantrasyonlarına sahip $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltilerinden 40°C sıcaklığında ve pH=1 değerinde gerçekleştirilen kaplamalarda elde edilen sonuçlar birbirlerine çok yakın olduğundan çözelti konsantrasyonunun rodyum oksit kaplama deneylerinde etkin bir parametre olmadığı görülmüştür.
- Elde edilen rodyum oksit kaplamalara 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde uygulanan elektroaktivite testlerinden yine birbirlerine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir ancak 2,5 g/L konsantrasyon değerinde kaplanan elektrodun diğerlerine göre daha kararlı yapıda olduğu görülmüştür. Elde edilen rodyum oksit

kaplamaların elektroaktivite testi sonucu elde edilen katot polarizasyonu değerlerinin kurşun matrikse göre yaklaşık 350 mV daha düşük olduğu belirlenmiştir. İncelenen metal oksit kaplı elektrotlar arasında yalnızca rodyum oksit kaplı elektrotlar platin elektroda göre daha düşük katot polarizasyonu değerine sahiptir ve bu fark yaklaşık 80 mV kadardır. Rodyum oksit kaplamaların katot polarizasyonu değerleri gümüş oksit kaplamalardan 220 mV, kobalt oksit kaplamalardan ise 150 mV daha düşüktür.

- Gerçekleştirilen elektroaktivite testleri sonucunda elde edilen katot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi eğrileri incelendiğinde yalnızca gümüş oksit kaplamaya ait eğrinin azalan bir seyir izlediği görülmektedir. Gümüş oksit kaplı kurşun elektrodun katot polarizasyonu değerinin matriks metal kurşununkine göre yaklaşık 160 mV daha düşük olduğu görülmektedir.

Geçiş grubu elementlerinden kobalt, rodyum ve gümüş metallerinden anodik oksidasyon yöntemiyle kurşun altlık üzerinde biriktirilen stokiometrik olmayan yapıdaki metal oksit yapıların kendi aralarında, kurşun ve platin elektrotlar ile katot polarizasyonu değerleri açısından kıyaslanması sonucunda en olumlu özelliklere sahip olan elektrotun rodyum oksit kaplı elektrot olduğu tespit edilmiştir. Rodyum oksit yapısının platin elektrottan daha iyi sonuç verdiği de belirlenmiştir. Kobalt oksit kaplı elektrotun ise oldukça kararlı bir eğriye sahip olduğu ve rodyum metlinden çok daha ucuz bir metal olması nedeniyle elektroaktif elektrot üretiminde tercih edilebilir bir malzeme oluşturduğu düşünülmektedir. Rodyum oksit ve kobalt oksit kadar olumlu sonuçlar vermese de kurşun altlığa göre yaklaşık 160 mV daha düşük katot polarizasyonu değerine sahip oluşu ve rodyuma göre daha ekonomik oluşu gümüş metalinin de elektroaktif elektrot uygulamalarında kullanımını olası kılmaktadır.

Elde edilen metal oksit kaplamalara ait katot polarizasyonu değerleri kurşun ve platin elektrotlara ait değerlerle karşılaştırmalı olarak tablo 6.1’de yer almaktadır.

Tablo 6.1: Metal oksit kaplamalara ait katot polarizasyonu değerlerinin karşılaştırılması

Elektrot	Co _x O _y	Rh _x O _y	Ag _x O _y	Pt	Pb
Katot Polarizasyonu [mV]	1012	864	1061	942	1218
Pb ile fark [mV]	206	354	157	276	-

Bu tez çalışmasında incelenemeyen ve incelenmesi önerilen konular aşağıdaki başlıklarda özetlenebilir.

- Metal oksit yapıların PEM yakıt pillerine uygulanabilmesi ve katalitik etkinin yanı sıra gaz dağıtım görevi de gören elektrotlar geliştirebilmek amacıyla oksitlerin gözenekli yapılar üzerine kaplanabilirliği incelenebilir.
- Diğer geçiş grubu metallerinin oksitleri biriktirilerek, bu elektrotların elektrokatalitik davranışları incelenebilir.
- Metal oksitler kurşun altlık dışında farklı altlık metaller üzerinde biriktirilerek incelenebilir.
- Metal oksitler, birden fazla metal iyonu içeren anot çözeltileri kullanılarak karışık oksit yapıları geliştirilebilir ve bu anotların performansları incelenebilir.
- Gümüş oksit kaplı elektrotların elektroaktivite deneylerinden elde edilen katot polarizasyonu eğrilerinde gözlemlenen azalan eğri davranışı ayrıntılı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Çetinkaya M. ve Karaosmanoğlu F.**, 2005. Yakıt Pilleri, *Makina Mühendisleri Odası Bülteni*
- [2] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/index.php>
- [3] **San F., Özdemir S., Örs N., Kalafatoğlu E. ve Bahar T.**, 2001. Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK
- [4] http://www.hydrogencommerce.com/FCHandbook/Figure_1
- [5] **Barbir F.**, 2005. PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York
- [6] <http://www.sovereign-publications.com/images/ballard/PEM-fuel-cell.jpg>
- [7] <http://www.a-star.edu.sg/astar/about/index.do>
- [8] **Ross P.N. and Lipkowski J.**, 1994. The Electrochemistry of Novel Materials, New York
- [9] **Jung H.M., Lee W.Y., Park J.S. and Kim C.S.**, 2003. Numerical analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells, Pergamon
- [10] **Inoue G., Matsukuma Y., Minemoto M.**, 2005. Evaluation of the thickness of membrane and gas diffusion layer with simplified two-dimensional reaction and flow analysis of polymer electrolyte fuel cell, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York
- [11] **S. Trasatti**, “Electrocatalysis: understanding the success of DSA”, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 2377-2385.
- [12] **Trasatti S.**, 1980. “Electrodes of Conductive Metallic Oxides-Part B”, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York
- [13] **Kahvecioğlu Ö. ve Timur S.**, 2005. Elektroaktif Elektrotlar, Genel Üretim Yöntemleri ve Metalurjik Uygulamalardaki Önemi
- [14] “PGM-oxide coated anodes”, *MINTEK Bulletin*, No. 85, June 1995

- [15] **Timur S.**, 1996. “Einfluss von Co, Rh, und Pd auf die Sauerstoffdepolarisation an electrochemisch beschichteten Bleianoden”, *Doktora Tezi*, TU Bergakademie Freiberg
- [16] **Yılmaz, B.**, 2006. “Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri için Anot Üretimi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [17] **Timur S., Gürmen S., Arslan C. ve Duman İ.**, 1998. Kurşun Anotların Elektrokimyasal ve Mekanik Özelliklerine Alaşım Elementlerinin Etkisi

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Tebriz’de doğmuştur. 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nden mezun olmuştur. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. 2005 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevliliği’ne atanmıştır. 2006 yılında düzenlenen 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi’nde yer alan “Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri için Katot Üretimi” isimli bir bildirisi bulunmaktadır. Halen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.