

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Buket YILMAZ
(506031103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. İ.Yılmaz TAPTIK
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. İ.Servet TİMUR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ahmet TOPUZ (Y.T.Ü.)

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışma konumu seçmeme vesile olan ve tez çalışmam konusunda desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a, yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük payı olan, bana iyi bir mühendis olma konusunda örnek olan ve sayesinde çok şey öğrendiğim değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Servet TİMUR'a, yüksek lisans tez çalışmam süresince maddi manevi desteğini esirgemeyen Ar.Gör.Aybars GÜVEN'e, tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan Ar.Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU, Ar.Gör. Güldem KARTAL ve tüm diğer bölüm asistanlarına ve fakülte çalışanlarına, tez çalışmamın araştırma giderlerini "Elektrokimyasal Enerji Üretim Sistemleri İçin Hafif, Ucuz ve Nano Boyutlu Elektroaktif Elektrotların (Anot + Katot) Üretilmesi" konulu proje kapsamında destekleyen Devlet Planlama Teşkilatı'na;

Tez çalışmam süresince bana destek olan çalışma arkadaşım ve yakın dostum Ar.Gör. Didar ESER'e ve tüm eğitim hayatım boyunca hiçbir özveriden kaçınmadan beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında yapılan deneylerin sonuçları tarafıma aittir.

Haziran 2006

Buket YILMAZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. YAKIT PİLLERİ	2
2.1. Yakıt Pili Tarihçesi	2
2.2. Yakıt Pili Yapısı	3
2.3. Yakıt Pili Özellikleri	4
2.4. Yakıt Pili Türleri	4
2.4.1. Alkali yakıt pili	4
2.4.2. Fosforik asit yakıt pili	4
2.4.3. Erimiş karbonat yakıt pili	5
2.4.4. Katı oksitli yakıt pili	6
2.4.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili	6
2.1. Yakıt Pili Kullanım Alanları	8
3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ	11
3.1. Membran / Elektrolit	12
3.2. Elektrot	13
3.3. Gaz Dağıtım Tabakası	15
3.4. Bipolar Plaka	16
4. KONU HAKKINDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	17
5. ELEKTROAKTİF ELEKTROTLAR	18
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
6.1. Deneysel Çalışmanın Amacı	23
6.2. Deney Düzenegi	23
6.3. Kobalt Oksit Kaplama Deneyleri	25
6.4. Kobalt Oksit Kaplama Elektroaktivite Deneyleri	29
6.5. Rodyum Oksit Kaplama Deneyleri	35
6.6. Rodyum Oksit Kaplama Elektroaktivite Deneyleri	38
7. SONUÇLAR VE İRDELEMELER	40
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	45

KISALTMALAR

AYP	: Alkali Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
EKYP	: Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
KOYP	: Katı Oksitli Yakıt Pili
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
MEB	: Membran-Elektrot Birimi
W	: Enerji Sarfıyatı
U	: Hücre Voltajı
I	: Akım
t	: Zaman
m	: Eşdeğer Kütle
E°	: Standard Elektrot Potansiyeli
E	: Potansiyel
i	: Akım Yoğunluğu
T	: Sıcaklık
F	: Faraday Sabiti
n	: İyon değeri
R	: Gaz Sabiti
M	: Metal
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
η	: Fazla Voltaj

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1	: Yakıt pili türleri, gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları.....	8
Şekil 3.1	: PEM yakıt pilinin yapısı.....	12
Şekil 3.2	: PEM yakıt pillerinde kullanılan Nafion membranının kimyasal formülü.....	13
Şekil 3.3	: Bir PEM yakıt pili elektrodunda gazların, protonların ve elektronların transferi.....	14
Şekil 3.4	: PEM yakıt pilinin tabakaları.....	16
Şekil 5.1	: Çözünmeyen bir anot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	20
Şekil 5.2	: Eh-pH diagramları ile bağlantılı olarak element tablosunda katalitik özellik gösteren elementler.....	21
Şekil 6.1	: Oksit kaplama deney düzeneği.....	24
Şekil 6.2	: Oksit kaplama elektroaktivite deney düzeneği.....	25
Şekil 6.3	: Co-H ₂ O sisteminin potansiyel-pH diyagramı.....	26
Şekil 6.4	: Farklı sıcaklıklarda kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	26
Şekil 6.5	: Farklı sıcaklıklarda kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	27
Şekil 6.6	: Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	28
Şekil 6.7	: Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	28
Şekil 6.8	: Kurşun anot üzerine kaplanmış kobalt oksidin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 6.9	: Farklı sıcaklık değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	30
Şekil 6.10	: Farklı sıcaklık değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	30
Şekil 6.11	: Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	31
Şekil 6.12	: Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerin kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	32
Şekil 6.13	: Farklı sodyum hidroksit konsantrasyonunda kurşun anoda ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	32
Şekil 6.14	: Farklı sodyum hidroksit konsantrasyonunda kurşun anoda ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	33
Şekil 6.15	: 1M NaOH çözeltisinde kurşun anot-paslanmaz çelik katot kullanılarak yapılan deneye ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	34

Şekil 6.16 : Kurşuna ait potansiyel-pH diagramları.....	35
Şekil 6.17 : Farklı anolit konsantrasyonu değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	36
Şekil 6.18 : Rh-H ₂ O sisteminin potansiyel-pH diagramı.....	36
Şekil 6.19 : Farklı anolit konsantrasyonu değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	37
Şekil 6.20 : Kurşun anot üzerine kaplanmış rodyum oksidin SEM görüntüsü.....	38
Şekil 6.21 : Farklı anolit konsantrasyonlarında kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	39
Şekil 6.22 : Farklı anolit konsantrasyonlarında kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	39
Şekil 7.1 : Belirlenen optimum koşullarda kaplanan kobalt oksit ve rodyum oksidin kurşun ve platin ile karşılaştırılmalı anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi.....	40
Şekil 7.2 : Belirlenen optimum koşullarda kaplanan kobalt oksit ve rodyum oksidin kurşun ile karşılaştırılmalı hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.....	41

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT ÜRETİMİ

ÖZET

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.

Ulaşım araçları ve taşınabilir cihazlarda yaygın olarak kullanılması amaçlanan polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin seri üretimini kısıtlayan en önemli etken, bu sistemlerde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılan platin katalizörün pahalı olmasıdır.

Bu çalışmada, polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde platin katalizör tabakası yerine kullanılabilecek yeterli elektroaktivite değerlerine sahip anotların üretimi amaçlanmıştır. Bu anotlar d-orbital metal iyonlarından (Co^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , vb.) elektrokimyasal biriktirme yoluyla üretilmiştir. Farklı sıcaklık, pH ve anot çözeltisi konsantrasyonu değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan geçiş grubu metalleri oksitlerinin elektrokatalitik davranışları incelenmiştir.

- Kobalt oksit biriktirme deneyleri sonucunda en uygun sıcaklık 40°C ve uygun pH olarak da $\text{pH}=3$ belirlenmiştir.
- Rodyum oksit biriktirme deneyleri sonucunda anotların davranışının rodyum konsantrasyonundan bağımsız olduğu fakat yine de en düşük anot polarizasyonuna sahip ve en kararlı anodun $0,625 \text{ g/l Rh}^{3+}$ konsantrasyonuna sahip anot çözeltisinde ve 40°C 'de kaplanmış anoda ait olduğu belirlenmiştir.
- Kaplanan kobalt oksit kurşun ile karşılaştırıldığında anot polarizasyonu farkının yaklaşık 400 mV olduğu gözlenmiştir.
- Kaplanan rodyum oksit kurşun ile karşılaştırıldığında anot polarizasyonu farkının yaklaşık 500 mV olduğu gözlenmiştir.
- Kaplama elektroaktivite deneylerinde anotların test edildiği $0,01 \text{ M NaOH}$ konsantrasyonundaki elektrolitin yeterli iyonik iletkenlik sağlamadığı tespit edilmiştir.
- Uygun elektrolit konsantrasyonu belirleme sırasında 1 M NaOH çözeltisinde yapılan deneylerde anodik olarak yüklenen kurşunun çözündüğü belirlenmiştir.
- Uygun elektrolit $0,1 \text{ M NaOH}$ olarak belirlenmiştir.

ANODE PRODUCTION FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS

SUMMARY

By the decrease of fuel sources and the negative environmental effects caused by the usage of fuels in energy production, make people tend to new and clean energy production sources. Fuel cells are one of the alternative technologies which use hydrogen, natural gas, methanol etc. as fuel and are worked on intensively in recent times.

The limiting factor of the production of polymer electrolyte membrane fuel cells, which are aimed to be used for transportation and portable power systems, is the high cost of the platinum catalyst which supports the electrochemical reactions.

In this study the aim is to produce anode catalysts having sufficient electroactivity which could be used instead of platinum catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells. The electrodes are produced by electrochemical deposition technique, via the deposition of the oxide form of d-orbital type metal ions (Co^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , etc.) from the electrolyte to the anode surface. The electrocatalytic behaviour of the transition metal oxides, those are deposited by different temperature, pH and anolyte concentrations, is examined.

- The optimum conditions for cobalt oxide deposition is determined as 40°C and pH=3.
- As a result of rhodium oxide deposition experiments, it is determined that the anodic behaviour of the oxide is independent of rhodium concentration of the anolyte. However, the anode deposited in 0,625 g/l Rh^{3+} concentration in 40°C gives the best result..
- When the deposited cobalt oxide is compared with pure lead, about 400 mV difference is seen between the anode polarization values.
- When the deposited rhodium oxide is compared with pure lead, about 500 mV difference is seen between the anode polarization values.
- The electrolyte (0,01 M NaOH), in which the deposited anodes' electroactivity is tested , does not have sufficient ionic conductivity.
- While the optimization of the electrolyte concentration, it is seen that pure lead is dissolved in 1 M NaOH solution.
- 1 M NaOH is determined as the optimum electrolyte concentration.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yakıt pilleri, kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan ve diğer alternatif yakıtlardan bir dönüştürücü yardımıyla elde edilen hidrojenin veya doğrudan hidrojenin oksijen ile reaksiyona girmesi sonucunda elektrik üreten cihazlardır ve geleceğin üretim kaynağı olarak görülmektedir.

Yakıt pilleri emisyonlarının düşük olması ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Bu sistemler uzay araçları, taşıtlar, deniz araçları, elektrik ve ısı üretim tesisleri olmak üzere askeri ve sivil alanlarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Yakıt pillerini şu andaki en önemli uygulama alanı ulaşım endüstrisidir. Ulaşım uygulamaları için polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri yüksek güç yoğunluğu, hızlı devreye alma ve güvenli yapısı nedeniyle en uygun sistem olarak belirlenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar katalizör olarak kullanılan platinin ve membran malzemesinin maliyetlerinin düşürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada, polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde platin katalizör tabakası yerine kullanılabilecek yeterli elektroaktivite değerlerine sahip anotların üretimi amaçlanmıştır. Geçiş grubu metal iyonlarından (Co^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , vb.) elektrokimyasal biriktirme yoluyla metal oksit anotlar üretilmiştir

2. YAKIT PİLLERİ

Dünya nüfusunun artışı, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler enerji tüketiminin hızla artmasına neden olmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan fosil yakıtlarda ise birçok sorunla karşılaşilmektedir.. Bu sorunlar, fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve yakın gelecekte tükenme olasılığının olması ve bu yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazların neden olduğu olumsuz çevresel etkiler olarak sıralanabilir. Bu nedenle enerji ihtiyacını karşılayacak temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme zorunlu hale gelmiştir. Bu kaynaklar; güneş, rüzgar, su gücü, biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır.

Yakıt pilleri, kullanılan yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi herhangi bir dönüşüm gerekmeksizin yüksek verimle elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Yakıt pilleri, teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretme kapasitesine sahiptir.

2.1 Yakıt Pili Tarihçesi

Yakıt pilleri, tarihi çok eski tarihlere dayanmasına rağmen ilk olarak 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. İlk yakıt pili çalışmaları 1838'de Sir William Grove tarafından hidrojen-oksijen pili üzerinde yapılmıştır. Grove, yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucu sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiştir. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896'da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937 yılında Emil Baur, Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesini başarıya ulaştırmıştır. Yakıt pillerini günümüzdeki konumuna getiren ve daha sonra NASA programında kullanılan çalışma 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkali yakıt pilleri üzerinde yapılmıştır. Yakıt pilinin uzay çalışmalarında kullanılmasıyla bu alana olan ilgi arttı. NASA ilk defa 1958 yılında hidrojen-oksijen pilini uzay araçlarında kullanmaya

başladı. 1980’li yıllarda fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bu yakıtların kullanımının neden olduğu çevresel sorunlardan dolayı hidrojenle çalışan yakıt pilleri önem kazandı. Günümüzde bu sistemlerin maliyetlerinin düşürülmesi ve kullanımlarının yaygın hale getirilmesi için çalışmalar sürmektedir [1].

2.2 Yakıt Pili Yapısı

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. [2]

Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemde 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. Tüm yakıt pillerinde su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir. [1]

2.3 Yakıt Pili Özellikleri

- Termal enerji sistemlerine oranla daha yüksek verimle çalışırlar. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40 civarındayken, yakıt pili sistemlerinde %70'e kadar çıkabilir.
- Saf hidrojen kullanılması durumunda yakıt pillerinde zehirli gaz emisyonu sıfırdır. Yan ürün olarak sadece su oluşmaktadır. Yakıt olarak hidrojenin kullanılmadığı durumlarda ise zehirli gaz emisyonu geleneksel sistemlere oranla oldukça düşüktür.
- Hareketli aksam içermezler ve sessiz çalışırlar.
- Dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.
- Basit bir yapıya sahiptirler. İstenilen boyutta ve kapasitede üretilebilirler
- Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler

2.4 Yakıt Pili Türleri

Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya doğrudan beslenmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak çeşitli kombinasyonlarda oluşturulabilir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırılması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre 5 tür yakıt pili bulunmaktadır.

2.4.1 Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pilleri geliştirilen ilk yakıt pili teknolojilerinden biri olup, aynı zamanda uzay gemilerinde kullanılan ilk yakıt pili türüdür. Alkali yakıt pillerinde, elektrolit olarak, yüksek işletim sıcaklıklarında (250°C) ağırlıkça % 85 KOH, düşük işletim sıcaklıklarında (<120°C) ağırlıkça %35-50 KOH kullanılır. [3] Bu yakıt pilleri için kullanılacak katalizör seçeneği (Ni, Ag, metal oksitler, spineller ve soy metaller) diğer yakıt pillerinden daha fazladır.

Alkali yakıt pillerinin en önemli dezavantajı CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlı olmasıdır. Yakıtta veya havada bulunabilecek az miktarda CO₂ bile hücre işletimini etkilemektedir. Bu durum, saf hidrojen ve oksijen kullanımını zorunlu kılmaktadır.

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



2.4.2 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pilleri 1990'lı yılların başında ticari olarak kullanılabilir duruma gelmiştir. Bu tip yakıt pillerinin kullanımı sabit güç üretim sistemleri için daha uygundur. Elektrolit olarak derişik (~%100) fosforik asit çözeltisi kullanıldığı bu yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 150 – 220 °C 'dir. Fosforik asit SiC matrisin içinde tutulur. Elektrot olarak ise platin katalizör tabakası içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanılır. Fosforik asit yakıt pillerinde elektrik üretim verimi diğer yakıt pili türlerine oranla daha düşüktür (%37 – 42). [2]

Fosforik asidin düşük sıcaklıklarda iletkenliğinin düşük olması nedeniyle bu sistemler yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmayı gerekli kılar. Anottaki Pt katalizörün CO zehirlenmesi ise verimi düşüren en önemli etkenlerden biridir. Bu yakıt pillerinde performansı etkileyen diğer bir faktör ise asidik elektrolit kullanımı nedeniyle oksijen indirgeme reaksiyon kinetiğinin yavaş olmasıdır. Bu durum soy metal katalizör kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu durum yakıt pili maliyetini 4,000 - 4,500 \$ / kW'a çıkarmaktadır. [4]

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



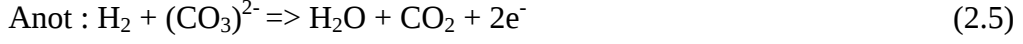
2.4.3 Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Erimiş karbonatlı yakıt pilleri doğalgaz ve kömür yakmalı güç üretim sistemlerinin yerini alabilecek şekilde geliştirilmektedir. Elektrolit olarak alkali (Li, Na, K) karbonat karışımının kullanıldığı bu yakıt pillerinde elektrolit gözenekli ve kimyasal olarak kararlı LiAlO₂ seramik matrisin içinde tutulur. Oldukça yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle (600-700 °C) katalizör olarak değerli metal kullanımına gerek duyulmamaktadır. Anot malzemesi olarak Ni-Cr, katot malzemesi olarak da Li-Ni oksit kullanılır. Erimiş karbonatlı yakıt pillerinin verimi %60'a ulaşmaktadır. [2]

Erimiş karbonatlı yakıt pilleri diğer yakıt pili türleri gibi, dış yakıt dönüşüm sistemine ihtiyaç duymazlar. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı yakıtlar hücrenin

içinde iç yakıt dönüşüm sistemiyle hidrojene dönüşebilir. EKYP'ler CO zehirlenmesine ve diğer empüritelere karşı dayanıklıdır. Bu sistemlerin en önemli dezavantajı ise yüksek çalışma sıcaklığı ve korozyif elektrolit kullanımı sonucu parçaların ömrünün kısa olmasıdır. [4]

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



2.4.4 Katı Oksitli Yakı Pili (KOYP)

Katı oksitli yakıt pillerinde elektrolit olarak gözeneksiz metal oksitler, %8 -10 (mol) Y_2O_3 içeren ZrO_2 kullanılmaktadır. Elektrot olarak ise diğer yakıt pillerinde olduğu gibi gözenekli gaz difüzyon elektrotları kullanılmaktadır. Anot ve katot olarak önceleri gözenekli Pt kullanılmaktayken son dönemlerde anot olarak Ni- ZrO_2 (Y_2O_3 içeren) veya Co- ZrO_2 , katot olarak ise Sr yüklenmiş LaMnO_3 kullanılmaktadır. [2]

Çok yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olduğundan ($\sim 1000^\circ\text{C}$), düşük sıcaklık uygulamalarındaki gibi pahalı katalizör kullanımına gerek duyulmaz. Yüksek çalışma sıcaklığının iç yakıt dönüştürme sistemine de olanak sağlaması çeşitli yakıtların kullanılmasına imkan tanır. Sistemin atık ısısının yüksek sıcaklıkta olması nedeniyle bu ısı da elektrik üretiminde kullanılmaktadır.

Günümüzde itrium-zirkonyum veya seryum-gadolinyum oksit karışımları ile yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar vermektedir. Siemens Westinghouse tarafından 100 kW kapasiteli bir ünite 5 yıldan beri kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışabilen, yüksek dayanımlı ve düşük maliyetli sistemler üzerine çalışmalar devam etmektedir. [1]

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:



2.4.5 Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

1950'li yıllarda General Electric tarafından bulunan PEM teknolojisi, o yıllarda ilk defa NASA tarafından Gemini uzay aracında güç ünitesi olarak kullanılmıştır. Günümüzde PEM yakıt pilleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. [1] PEM yakıt pilleri, elektrolit olarak katı

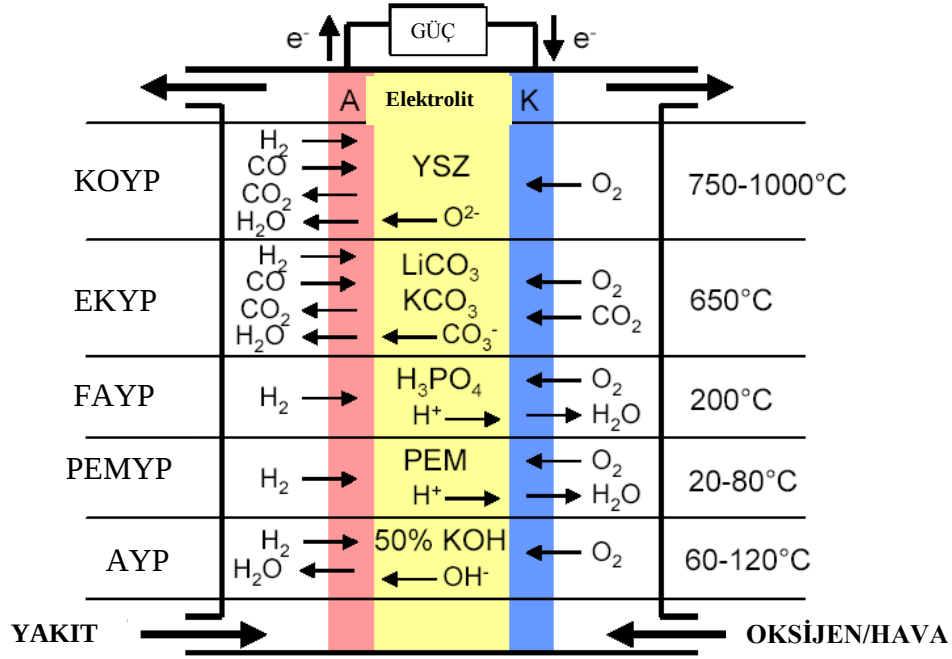
polimer, elektrot olarak ise platin katalizör tabakasıyla desteklenmiş gözenekli karbon elektrotlar kullanılır. Diğer yakıt pillerine oranla yüksek güç yoğunluğu ve düşük ağırlık ve hacme sahiptirler. PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışır (~80°C).

PEM yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanımını sağlayan önemli avantajları vardır. Bu avantajlar; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, %40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini tercih edilir konuma getirmektedir. [2]

Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt pilleri piyasada satılmakta olup, 250 kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt pilleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç engelleyici özelliği üzerinde çalışmalar da sürmektedir. Bu özelliklerin başında katalizör ve membran malzemelerinin pahalılığından dolayı meydana gelen yüksek fiyat ve düşük sıcaklıklarda çalışmalarından dolayı CO ve diğer safsızlıkların etkisiyle zehirleyici özelliği bulunan saf hidrojen kullanımını zorunlu kılmasıdır. Bu önemli iki problem üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir.

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar:





Şekil 2.1 Yakıt pili türleri, gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları [5]

- Uzak Çalışmaları-Askeri Uygulamalar: Yakıt pillerinin ilk uygulanma alanı, uzay çalışmalarıdır. ABD’de NASA’nın çalışmaları kapsamında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde H_2 - O_2 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’lık 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

tipde 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 üretilmektedir.
- **Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları:** Telekomünikasyon alanında, bilgisayar dünyasında, görüntü teknolojisinde, alarm sistemlerinde yakıt pili taşıyabilir 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), taşıyabilir bir sistemden anında enerji üreterek (yakıt pilli taşıtlar, güneş pilli fotovoltaik pilli taşıtlar), hibrit elektrikli taşıtlar (benzin-yakıt pili, motorin-yakıt pili taşıtları) şeklinde uygulamaktadır. 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

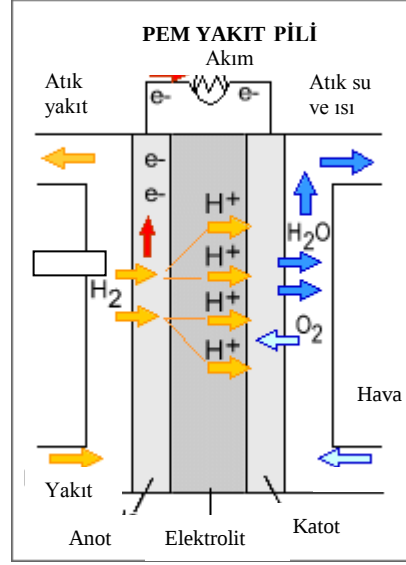
yüksek verimlidir. Kullanılan yakıtın enerji içeriğine bağlı olarak yakıt pili ile çalışan araçlarda güç üretimi %40–70 arasındadır. Hareketli parçası olmayan yakıt pilleri kullanımında taşıtın gürültü kirliliği de görülür düzeyde azalmaktadır. Bir diğer avantaj ise, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında araçlarda emisyon olarak sadece su oluşmasıdır. [1]

3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ

Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri özellikle ulaşım uygulamalarına yönelik olarak geliştirilmiş yakıt pili türüdür. İlk önemli uygulama General Electric tarafından 1 kW çıkışlı bir PEMYP'nin Gemini uzay araçlarında kullanılmasıdır. Son 5 yılda PEM yakıt pillerinin maliyetinde ve performansında iyileşme sağlayacak çalışmalarda büyük artış olmuştur. Bu çalışmalar katalizör, membran ve bipolar plakaların büyük miktarlarda üretimi konularında yoğunlaşmıştır.

PEM yakıt pillerinde kullanılan elektrolit polimer, proton geçirgen membrandır. Membranın iki tarafında da gözenekli elektrotlar bulunur. Gözenekli elektrotlar, sisteme beslenen gazların membran-elektrot ara yüzeyine ulaşmasını sağlar. Elektrokimyasal reaksiyonlar bu yüzeyde bulunan katalizör tabakasında gerçekleşir. Üretim prosesine göre katalizör tabakası, gözenekli elektrodun veya membranın parçasıdır. Bu birime membran-elektrot birimi (MEB) denir. MEB iki bipolar plaka arasında bulunmaktadır. Bu plakalar girdi gazları elektroda dağıtacak bir yapıya ve üretilen akımı bitişik hücreye geçirmeye yetecek elektrik iletkenliğine sahiptir. [3]

Bu sistemlerde gaz yakıt anot tarafından sürekli olarak beslenirken, oksitleyici gaz da katot tarafından beslenir. Yakıttan gelen H_2 anottaki katalizör tabakası sayesinde protonları ve elektronlarına ayrılır. Oluşan H^+ iyonları proton geçirgen membrandan katoda ilerlerken, geçişi engellenen elektronlar dış devreden geçerek devreyi tamamlar. Katoda ulaşan hidrojen iyonları O_2 ile birleşir ve su oluşur. [2]



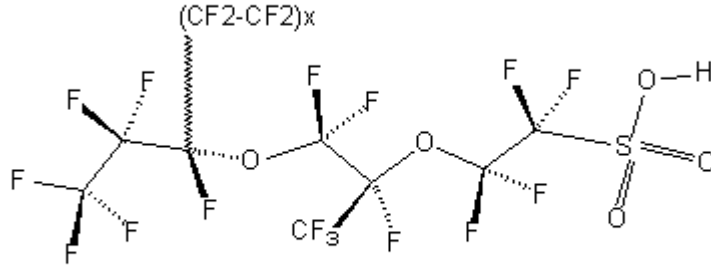
Şekil 3.1 PEM yakıt pilinin yapısı [4]

3.1 Membran / Elektrolit

Membranın elektrolit olarak anot ile katot arasında iyonik iletişimi sağlamak ve reaksiyona giren iki gazı ayırmak gibi iki temel görevi bulunmaktadır. Ayrıca membran yakıt pili çalışma ortamında kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmalıdır.

PEM yakıt pillerinde kullanılan membran perfluorokarbon esaslı iyon değiştirici membrandır. Günümüzde kullanılan membran malzemesi DuPont tarafından 1960’larda üretilen teflon kökenli Nafion’dur. Nafion yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptir. [2] Teflona benzer şekilde fluoropolimer bir iskelete sahiptir. Üzerine kimyasal bağlarla sulfonik asit grupları bağlanmıştır. Teflon türevi iskelet yapı suyu sevmeyen bir özelliğe sahipken zincirin sonunda bulunan sulfonik asit grupları suyu seven yapıdadır. [3]

Verimli yakıt pili işletimi için uygun su yönetimi ve membranın proton ve su aktarım özellikleri kritik noktalardır. Membranın kuruması proton iletkenliğini düşürmektedir. Suyun fazlası ise elektrot gözeneklerinde su taşmasına sebep olmaktadır. Bu durumda gaz difüzyon tabakaları su ile dolarak hidrojen ve oksijenin katalizör tabakasına ulaşmasını engellemektedir.



Şekil 3.2 PEM yakıt pillerinde kullanılan Nafion membranının kimyasal formülü [6]

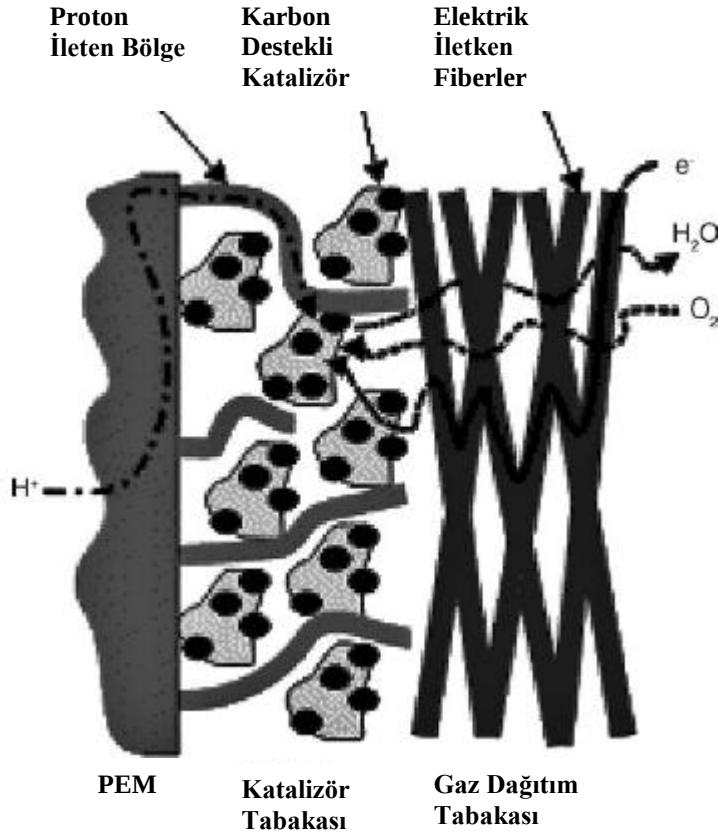
Günümüzde hücrelerde kullanılan membranlar iyi bir kararlılık ve performans gösterdikleri halde maliyetleri oldukça yüksektir. Membran maliyetlerinin düşürülmesi ve düşük dirence sahip membranların araştırılması önem taşımaktadır. Bu özellikle yüksek akım yoğunluğu gerektiren ulaşım uygulamaları için önemlidir. Daha düşük dirence sahip daha ince membranlar güç yoğunluğunda gelişme sağlayabilecektir.

3.2 Elektrot

PEM yakıt pillerinde kullanılan elektrotlar aslında membran ve gözenekli karbon yapısının arasına sıkıştırılmış ince bir katalizör tabakasıdır. Bu tabaka elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği kısımdır. Katalizör tabakası 5–50 μm kalınlığındadır ve 2–4 nm çapında Pt mikrokristaller içerir. [2]

PEM yakıt pillerinde anot üzerinde hidrojenin yükseltgenmesi Pt bazlı katalizörde gerçekleşir. Bu reaksiyonun kinetiği Pt katalizör tabakasında çok hızlıdır ve yakıt pillerinde hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu yüksek akım yoğunluklarında kütle transferi kontrolünde gerçekleşir.[12]. Hidrojenin yükseltgenmesi, molekülün adsorblanması ve proton ve elektronlarına ayrılması adımlarını içerir [8].





Şekil 3.3 Bir PEM yakıt pili elektrodunda gazların, protonların ve elektronların transferi [7]

Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Ancak pahalı olduğundan birçok yöntem kullanılarak en az miktarda kullanılmaya çalışılmaktadır. PEM yakıt pili geliştirme çalışmalarının ilk yıllarında kullanılan Pt katalizör miktarı çok fazla iken (28 mg cm^{-2}), 1990'ların sonunda bu miktar $0,3\text{-}0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ mertebesine düşürülmüştür. Burada asıl önemli olan kullanılan katalizörün miktarı değil yüzey alanıdır. Bu nedenle geniş yüzey alanına sahip küçük partiküllerin kullanılması gerekmektedir. [3]

Proton transferi ve reaksiyon gazlarının iletimi sırasında oluşacak voltaj kayıplarını en aza indirmek için katalizör tabakasının belirli bir incelikte olması gerekmektedir. Aynı zamanda aktif yüzey alanı genişletilmelidir. Bu nedenle yüksek (ağırlıkça $>40\%$) Pt/C oranları seçilmelidir.

Platin kullanımını azaltmak için, polimerin çözünebilir formu karbon destek yapısının gözeneklerine yerleştirilmiştir. Böylece katalizör ile katı polimer elektrolit arasındaki ara yüzey artırılmış olmaktadır. Polimer çözeltisini katalizörle birleştirmek için iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde, katalizör tabakası

gözenekli karbon yapının üzerine biriktirilir ve bu yapı daha sonra membran ile birleştirilir. İkinci yöntemde ise önce katalizör tabakası membranın üzerine biriktirilir ve daha sonra ve daha sonra karbon destek yapısıyla birleştirilir. Katalizör tabakasının membrana veya karbon destek yapısına biriktirilmesi için püskürtme, sıçratma, elektrolitik biriktirme, buharlaştırarak biriktirme vb. birçok yöntem geliştirilmiştir. [3]

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. [2]

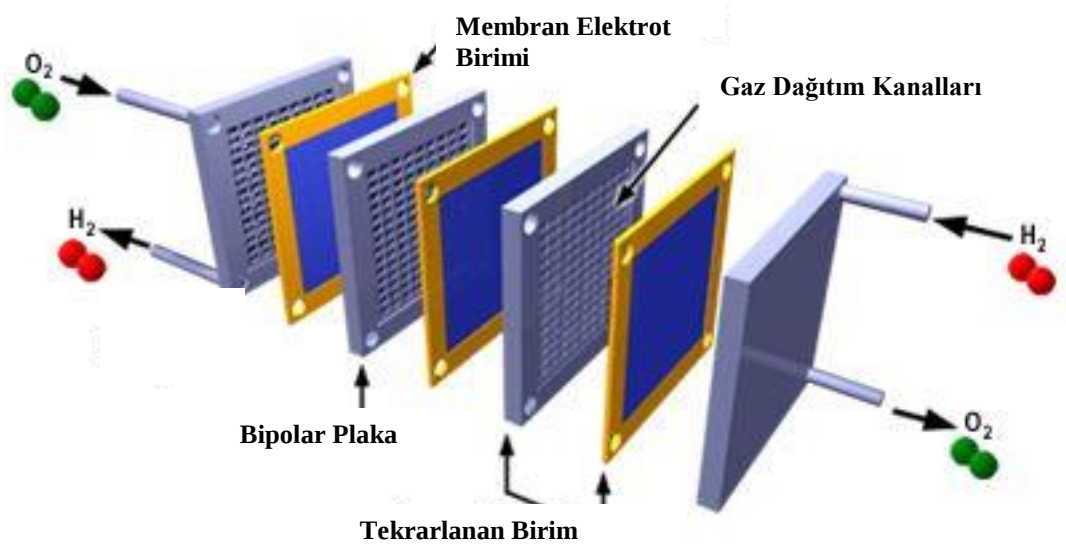
Yüksek akım yoğunluklarında havayla çalışma durumu için katot performansının da geliştirilmesi gerekmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında katalizör tabakalarında gaz geçirgenlik ve iyonik iletkenlik sınırlı olmaktadır. Katodun gaz besleme yüzeyinde oluşan azotla dolu alanlar da ilave sınırlamalar yaratmaktadır.

3.3 Gaz Dağıtım Tabakası

Gaz dağıtım tabakası, katalizör tabakası ile bipolar plakalar arasında yer alır. Bu kanalların başlıca görevleri; reaksiyon gazlarının katalizör tabakasına ulaşmasını sağlamak, reaksiyon sonrası oluşan suyun ve ısıнын uzaklaştırılmasını sağlamak, katalizör tabakası ile bipolar plakalar arasındaki elektriksel bağlantıyı kurmak ve membran-elektrot birimine mekanik destek sağlamak olarak sıralanabilir.

Gaz dağıtım tabakası, bu görevleri yerine getirebilmek için, yeterli poroziteye ve yeterli elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Üzerinde yer alan katalizör partikülleri küçük boyutta olduğundan gaz dağıtım tabakasının gözenekleri büyük olmamalıdır. Ayrıca MEB'ye destek sağladığından mekaniksel kararlılığa sahip olmalıdır. Bu gereksinimleri karşılayabilen malzemeler karbon fiber bazlı

malzemelerdir. Kullanımda olan malzemeler kalınlıkları 0,017-0,04 cm, porozite değerleri %70-80 arasında değişen karbon kağıdı ve karbon elyafıdır. [3]



şekil 3.4 PEM yakıt pilinin tabakaları [9]

3.4 Bipolar Plaka

Bipolar plakalar birden fazla birim hücrenin birleşerek oluşturdukları yakıt pili sistemlerinde bulunurlar ve bir hücrenin anoduyla ona komşu olan hücrenin katodu arasındaki elektriksel bağı kurar. Bu nedenle bipolar plakalar yüksek elektrik iletkenliğe sahip olmalıdır. Bunun yanında ısının sistemden uzaklaştırılma görevini üstlenmeleri nedeniyle ısı iletkenliklerinin de yüksek olması gerekmektedir. Komřu hücrelerdeki gazların karışmasını engellediklerinden gaz geğirgenliklerinin düşük olması gerekmektedir. Sisteme yapısal destek sağlayan bu plakaların düşük ağırlığa sahip olmaları tercih edilir. Bu özelliklere uygun olarak kullanılan plakalar grafit, metalik, kompozit-grafit ve kompozit grafit-metalik plakalardır.

4. KONU HAKKINDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde kullanılan anotlarla ilgili çalışmalar, kullanılan katalizör miktarını azaltmak ve CO toleransı yüksek katalizörler geliştirmek konularında yapılmaktadır. PEM yakıt pili geliştirme çalışmalarının ilk yıllarında kullanılan Pt katalizör miktarı çok fazla iken (28 mg cm^{-2}), 1990'ların sonunda bu miktar $0,3\text{-}0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ mertebesine düşürülmüştür.

PEM yakıt pillerinde önceden emdirilmemiş elektrot/Nafion kullanılırdı. Daha sonra bu yöntem proton ileticisinin elektrodun aktif tabaksına emdirildiği metotla değiştirilmiştir. Böylece daha yüksek güç yoğunlukları elde edilebilmiştir. Bu yöntem, düşük miktarda Pt yüklenmiş elektrotlar ($\text{katotta} \leq 0,60 \text{ mg Pt/cm}^2$ ve $\text{anotta} \leq 0,25 \text{ mg Pt/cm}^2, \leq 0,25 \text{ mg Ru/cm}^2$) Ballard'ın Mark V modülünde denenmiş ve modül yaygın olarak kullanılmakta olan yüksek miktarda Pt yüklenmiş elektrotlar kadar iyi performans göstermiştir. [2] Elektrot üretiminde kullanılan bir başka yöntemle Pt yüklemesi $0,1 \text{ mg Pt/cm}^2$ 'ye düşürülmüştür. Elektrot yapısı, elektrolit ile Pt noktacıklar arasındaki temas alanı artırılarak iyileştirilmiştir. Bu yaklaşım sonucunda, $2\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında daha ince katalizör tabakaları elde edilmiş ve katalizörle iyonomerin homojen olarak karışması sağlanabilmiştir.

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. (100 ppm CO varlığı durumunda kayıp 200 mV olmaktadır) Potansiyel kaybının en düşük olduğu alaşım PtMo/C alaşımıdır. PtRuMo ise en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren alaşımdır. [7] Platinin CO toleransını arttırma amaçlı diğer bir çalışmada ise Pt ve PtRu alaşımı, Mo, Nb ve Ta ile alaşımlandırılmıştır. Metalik tuzlarından kimyasal redüksiyon yöntemiyle hazırlanan ikili alaşımlarda en iyi sonuç PtMo alaşımında elde edilmiştir. PtTa ise Pt oranla çok az bir iyileşme göstermiştir. $\%10 \text{ Mo}$ ilave edilen PtRu alaşımı ise PtRu alaşımına göre daha yüksek aktivite elde edilmiştir.[10]

5. ELEKTROAKTİF ELEKTROTLAR

Endüstriyel uygulamalarda temel hedef, bir elektroliz sisteminde oluşan potansiyel farkını azaltmak (ΔV) düşürmek (veya sabit potansiyel değerinde sistemden geçen akımı arttırmaktır) ve minimumda tutmaktır. Çözünmeyen anotların kullanıldığı bu tür elektrolizde bir sistemin spesifik enerji tüketimini aşağıda belirtilen denklemlerle hesaplamak mümkündür;

$$W_s [kWh / kg] = \frac{U_H \cdot I \cdot t}{m_{eff}} \cdot 1000 \quad (5.1)$$

Bu denklemden kolaylıkla hesaplanabildiği gibi 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 [11].

Bir elektroliz hücresine uygulanan potansiyel farkı dağılımı aşağıdaki şekildedir.

$$\Delta V = \Delta E + \Sigma \eta + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_t \quad (5.2)$$

Burada ΔE termodinamik potansiyel farkı olarak tanımlanır ve bu değer kullanılan elektrot malzemesinden bağımsız olarak elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyona bağlıdır. $\Sigma \eta$ değeri ise anodik ve katodik fazla voltajların toplamını simgeler. Bu değer ise kullanılan elektrot malzemesiyle doğrudan ilişkilidir ve uygun malzeme kullanımıyla minimuma indirilmeye çalışılmaktadır. ΔV_{Ω} değeri devre içindeki direnç kayıplarını simgeler. ΔV_t ile simgelenen değer ise zamanla potansiyelde meydana gelen değişimin ifadesidir ki, bu da kullanılan elektrot malzemesinin karalılığı ile doğrudan ilişkilidir. [12]

Elektroliz sistemlerinde fazla voltaj (η) değerinin azalması ve enerji maliyetinin düşmesi için kullanılacak elektrot malzemesinin sahip olması gereken özellikler;

- Geniş yüzey alanı
- Yüksek elektrik iletkenliği

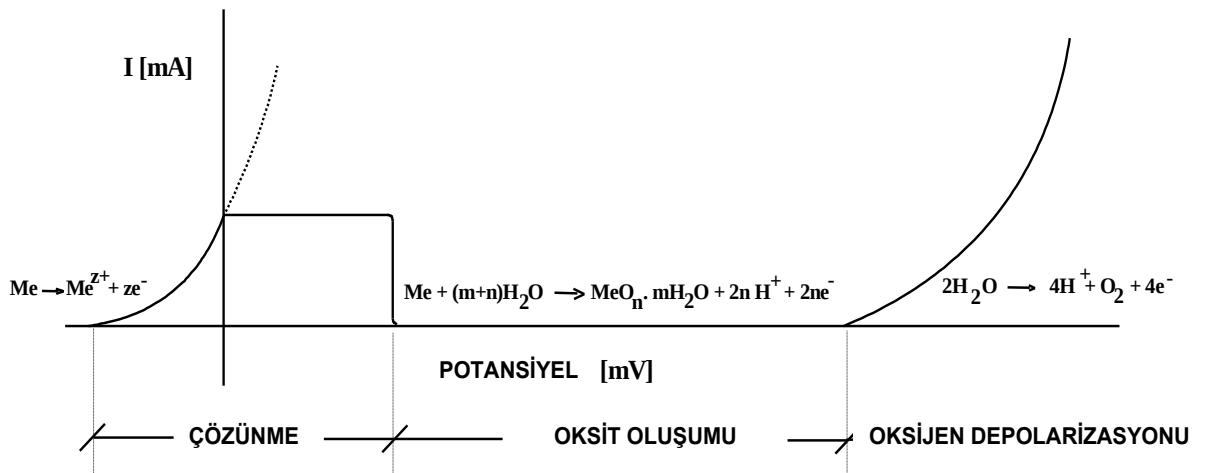
- Yüksek elektrokatalitik aktivite
- Mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık olarak sıralanabilir.

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 geliştirmek üzerinedir [13]. Geçiş grubu metallerinin oksitleri istenilen bu özelliklerin büyük bir kısmını karşılayabilecek niteliktedir.



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

Metal bir anot üzerinde anodik polarizasyon koşullarında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda Şekil 4.1’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 (5.4) ile gösterilir.



Şekil 5.1 : Çözünmeyen bir anot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar. [13]

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

a: Malzeme Sabiti

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

R : Gaz Sabiti T: Sıcaklık n : Elektron Sayısı F : Faraday Sabiti

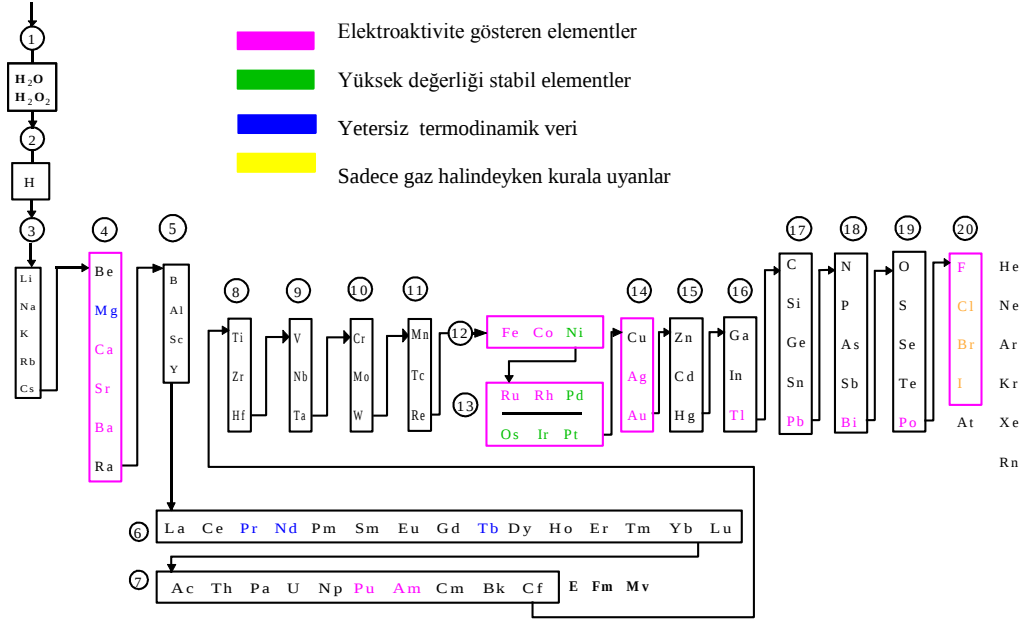
Tafel denklemi ve Şekil 4.1’de verilen anodik koşullarda anot polarizasyon değişimi ortak olarak ele alındığında anot üzerinde oluşan oksit tabakasının gerçekleştiği polarizasyon değeri ($i = 1 \text{ mA/cm}^2$) ne kadar düşük ise elektrolizde ulaşılması gereken anot polarizasyonu dolayısı ile hücre voltajı değeri de azalır. 5.2 no.’lu denklemden de açıkça hesaplanabileceği gibi hücre voltajındaki azalma miktarı elektroliz için gerekli spesifik enerji miktarı ile doğrusaldır. Diğer taraftan anot üzerinde oluşturulan oksit tabakası düşük oluşum potansiyeli yanı sıra katalitik özellik de gösteriyorsa tafel denkleminde “b” ile gösterilen eğrinin eğimi artacağından aynı potansiyel değerinde sistemden geçen akım miktarı da artacaktır.

Elektroliz koşullarında anodik reaksiyon mekanizmaları çok karmaşık olmasına ve bu alanda çeşitli teorilerin varlığına karşın, endüstriyel anlamda anot geliştirilmesine yönelik irdelenmesi gereken temel büyüklükler ve parametreler kısaca yukarıda özetlenmeye çalışılmıştır. Bu verilerden hareketle karışık oksitlerin hazırlama prosedürüne ve kullanılan metal oksit türünün elektro aktivitesine bağlı olarak öncelikle malzeme sabiti a değerinin azalmasına ve oksijen deşarjında reaksiyon mekanizmasını (ve dolayısı ile b değerinin) değişimine bağlı olarak fazla voltaj değerini azaltılmanın mümkün olduğu açıkça görülmektedir.

Bir elementin elektrokatalitik olarak etkin olabilmesi için;

- $\text{Me}^{n+}/\text{MeO}_m$ veya $\text{Me}^{n+}/\text{MeO}_n/\text{MeO}_m$ denge potansiyelinin ana matriksin denge potansiyelinden daha elektronegatif ve $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ denge potansiyelinden de daha pozitif olması gereklidir.
- Üst değerlikli oksit (MeO_m) labil olmalıdır
- $\text{MeO}_n/\text{MeO}_m$ dengesi nedeniyle karışım oksit stokiometrik olmamalıdır
- Sulu sistemlerde $\text{Me}^{n+}/\text{MeO}_n/\text{MeO}_m$ üçlü denge noktası olmalıdır [13]

Elementler bu kurallar çerçevesinde incelendikleri zaman aşağıda verilen tablodan görüldüğü gibi sadece belirli elementler bu koşulları tam olarak sağlayabilmektedirler. [13]

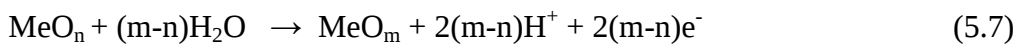
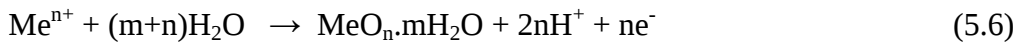
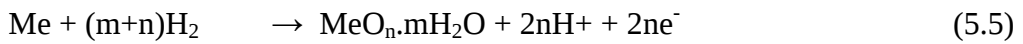


Şekil 5.2: Eh-pH diyagramları ile bağlantılı olarak Element Tablosunda Katalitik özellik gösteren elementler [13]

Şekilden görüldüğü üzere elektroaktivite sadece d-grubu elementler tarafından gerçekleştirilebilir. Bu nedenle bu tez kapsamında incelenen ve oksit oluşturma yöntemiyle anot üzerine yapışması sağlanan metallerden bunların içinden 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 metallerin elektrokimyasal yöntemle anot üzerinde stokiometrik olmayan oksit oluşturarak elektrotların elektroaktif özellik kazanması incelenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

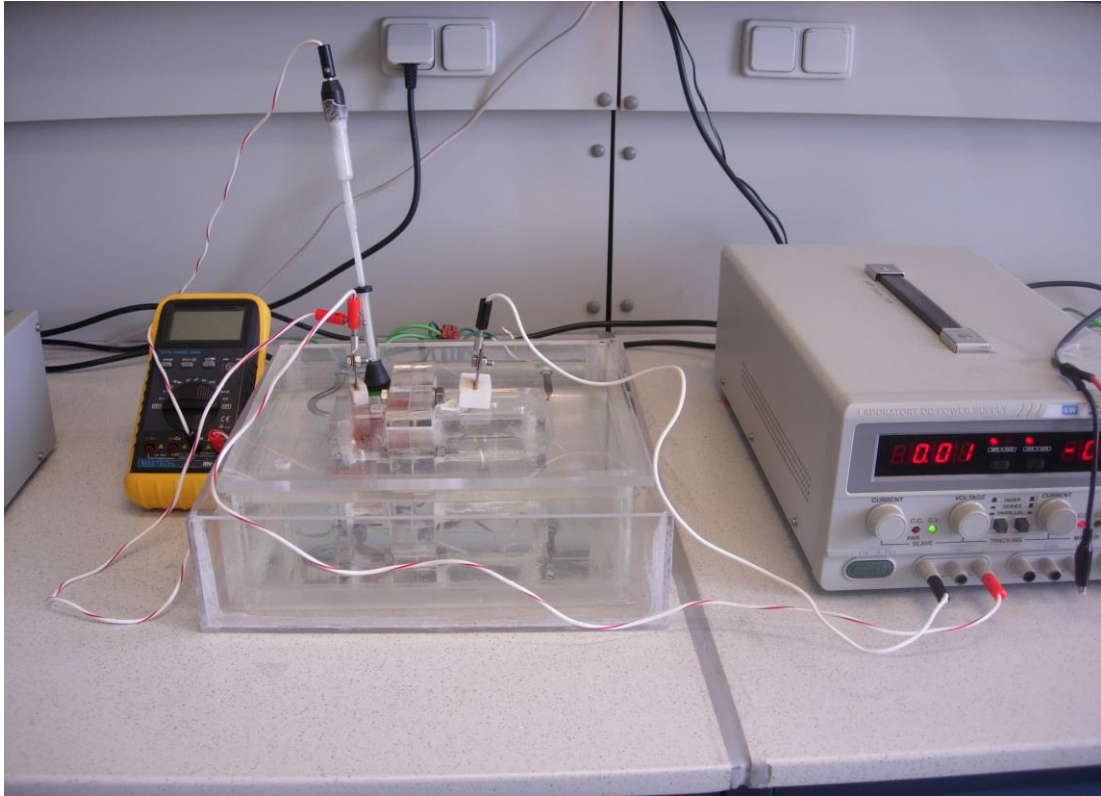
6.1 Deneysel Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada klasik anlamdaki PEM yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılan platinin yerini alabilecek ve uygun katalitik özelliklerin yanı sıra porozite gibi diğer avantajları da içerebilecek bir metal oksit yapısı elde etmek amaçlanmaktadır. Bu anotlar d-orbital metal iyonlarından (Co^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{2+} , vb.) elektrokimyasal biriktirme yoluyla üretilecektir. Deneysel çalışma sonucu elde edilen anotlardan beklenen özellikler şöyle sıralanabilir.

- Matriks metal mekanik ve kimyasal olarak elektroliz koşullarına dayanıklı olmalıdır
- Anodik oksit tabakası oksijen depolarizasyonu üzerinde elektrokatalitik etki gösterecek maddelerle kaplı olmalıdır
- Anodik oksit tabakası ucuz metallerin oksitlerinden oluşmalıdır veya tabaka kalınlığı maliyeti azaltacak boyutta olmalıdır
- Elektroaktif tabaka anodik polarizasyon koşullarında çözünmemeli ve mekanik etkilere karşı dayanıklı olmalıdır
- Yeterli elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Kimyasal ve termal olarak diğer hücre elemanlarıyla reaksiyona girmemelidir.
- Yeterli poroziteye sahip olmalıdır.

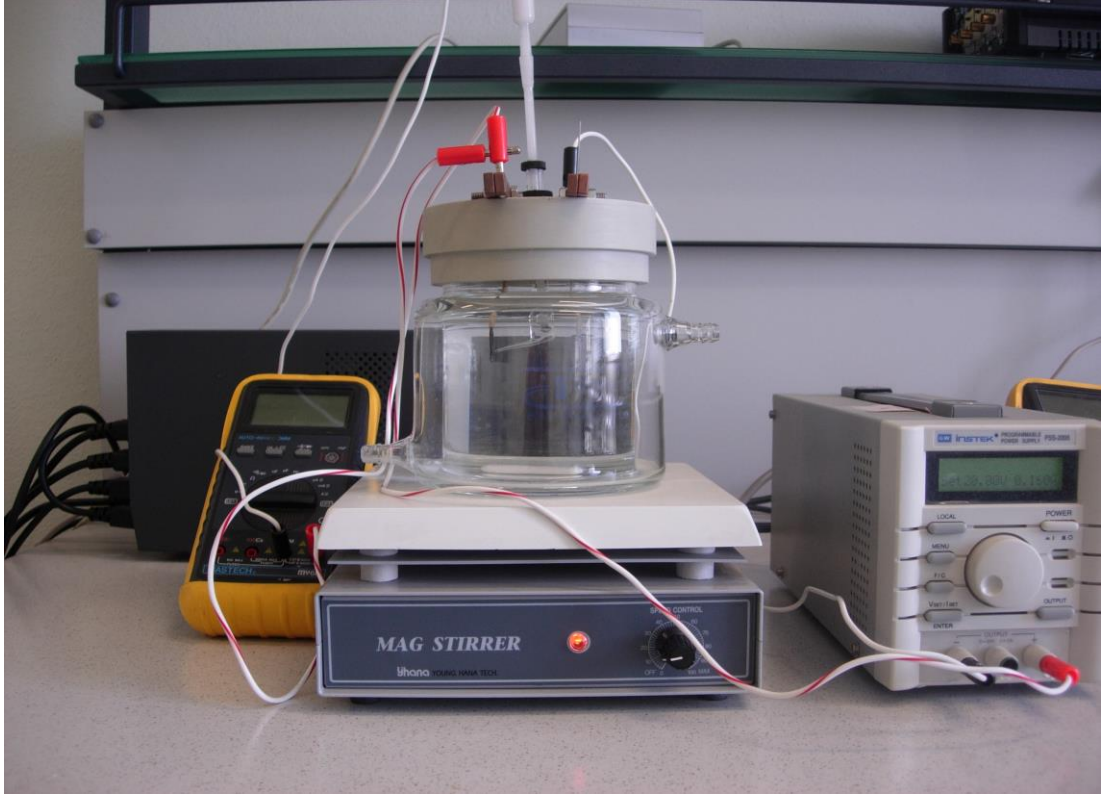
6.2 Deney Düzenegi

Oksit kaplama deneylerinde kullanılan deney hücresi anot ve katot bilmesi olmak üzere iki bölümden oluşmuştur. Plexiglas malzemedan yapılmış olan hücrenin anot bölümü 60 ml, katot bölümü ise 140 ml çözelti hacmine sahiptir. Sıcaklık parametresini incelemek amacıyla yapılan oksit kaplama deneylerinde sabit sıcaklık elde edebilmek için deney hücresi bir sıcak su havuzuna yerleştirilmiştir. Plexiglas malzemedan yapılan bu havuz 25 cm x 25cm x 8 cm boyutlarındadır. Sistemi sabit sıcaklıkta tutabilmek için 500 W'lık bir ısıtıcı ve ona bağlı bir termostat kullanılmıştır. Anot ve hücre potansiyeli değerleri CODA veri aktarım cihazları üzerinden bilgisayara kaydedilmiştir.



Şekil 6.1 Oksit kaplama deney düzenegi

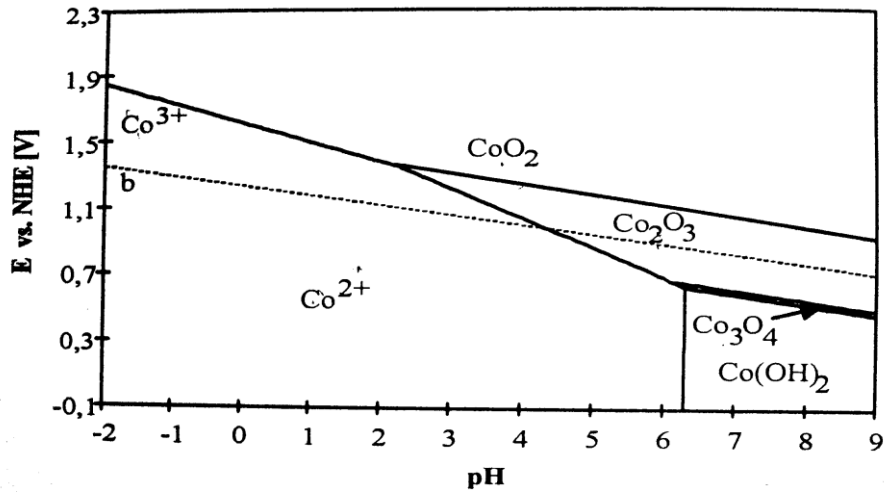
Oksit kaplama elektroaktivite deneyleri Meinsberg hücrede yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve manyetik karıştırma ile yapılmıştır. Anot ve hücre potansiyeli değerleri CODA veri aktarım cihazları üzerinden bilgisayara kaydedilmiştir.



Şekil 6.2 Oksit kaplama elektroaktivite deney düzeneği

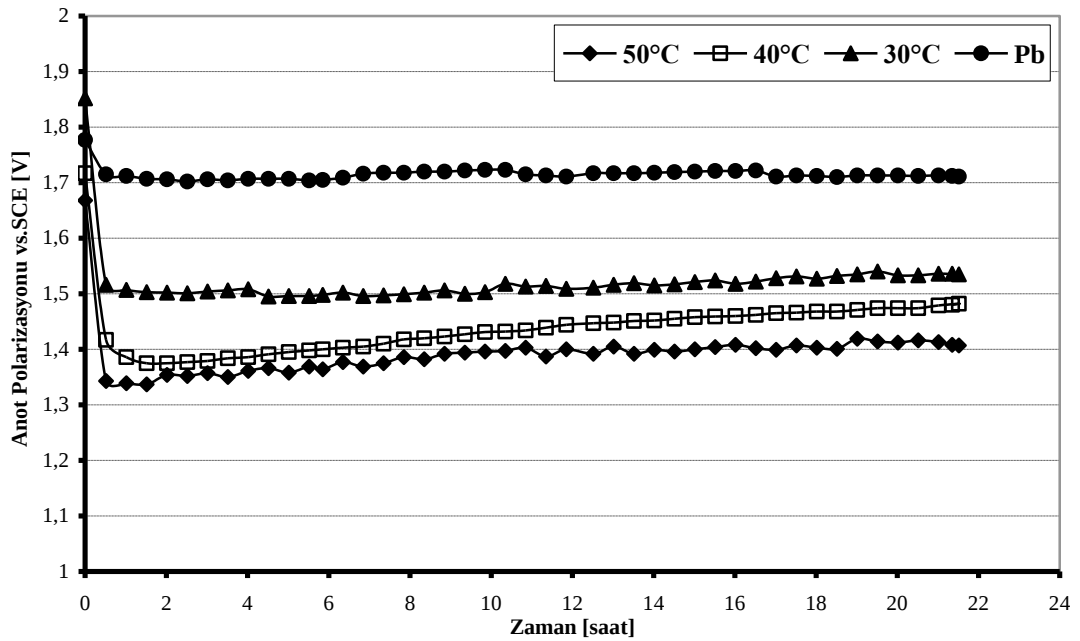
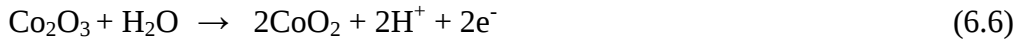
6.3 Kobalt Oksit Kaplama Deneyleri

Kobalt oksit kaplama deneyleri , 200 A/m² anodik akım yoğunluğunda ve membranlı hücrede yapılmıştır. Anot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun, katot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik kullanılmıştır. Anolit olarak pH=3 değerinde olan ve 5 g/l Co²⁺ içeren CoSO₄ çözeltisi, katolit olarak ise sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümler Standard Kalomel Elektroda göre yapılmıştır. Deney süresi 22 saattir. Ölçümler 30 dakika aralıklarla veri aktarım cihazıyla deney sırasında bilgisayara kaydedilmiştir Kobalt oksit kaplama deneylerinde sıcaklık ve pH olmak üzere iki parametre incelenmiştir. Sıcaklık parametresi, anot çözeltisi pH değeri 3'te sabit tutularak 30, 40 ve 50 °C'de yapılan deneylerle incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylere ait anot polarizasyonu ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.4 ve 6.5'te belirtilmiştir.



Şekil 6.3 Co-H₂O sisteminin potansiyel-pH diyagramı [13]

Kobalt oksidin anodik oksidasyon reaksiyonları şöyledir: [13]



Şekil 6.4 Farklı sıcaklıklarda kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co²⁺, pH=3, i=200 A/m², diyaframlı hücre

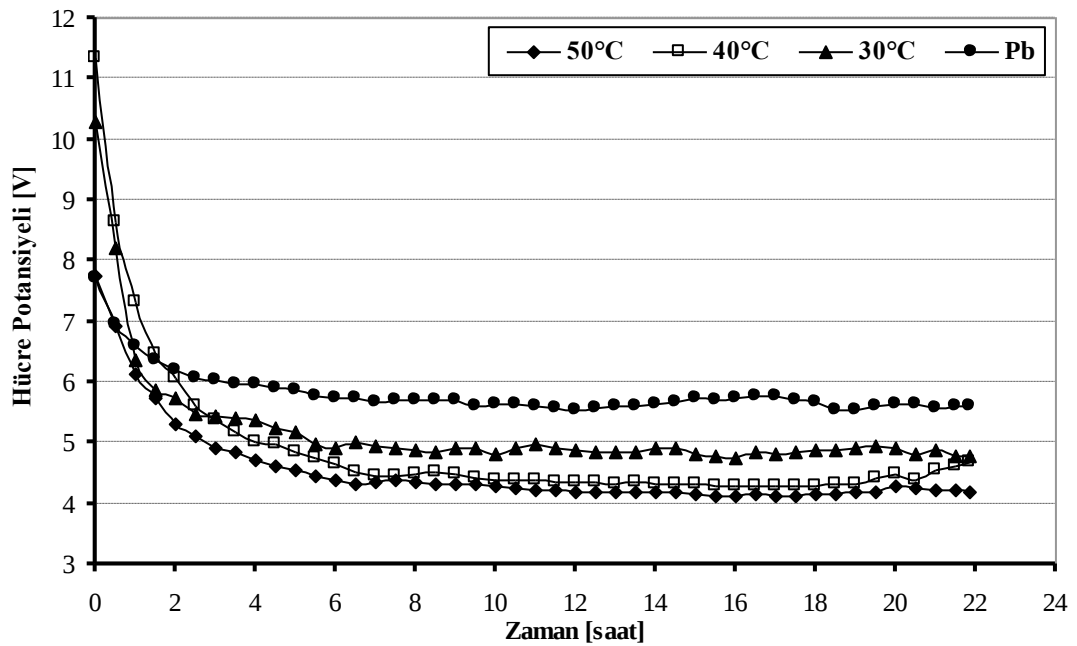
Kobalt oksit kaplama deneylerinde, sıcaklığın artması sonucu anot polarizasyonu ve hücre potansiyeli değerlerindeki düşüş açıkça görülmektedir. Bir elektroliz sistemine akım uygulanmasıyla anot yüzeyinde meydana gelen suyun oksidasyonu reaksiyonu aşağıdaki gibidir. [14]



Bu reaksiyona göre Nernst denklemi yazılırsa,

$$E = E^\circ + 2,303 \times \text{RT/nF} \times \log K \quad (6.9)$$

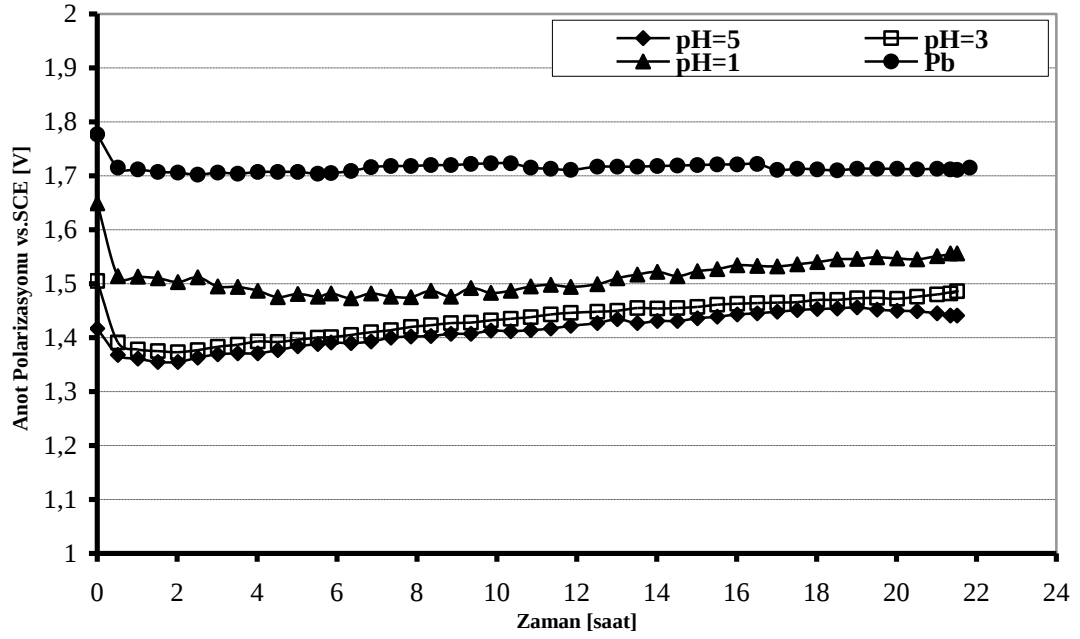
Artan sıcaklıkla birlikte potansiyeldeki düşüş görülebilir.



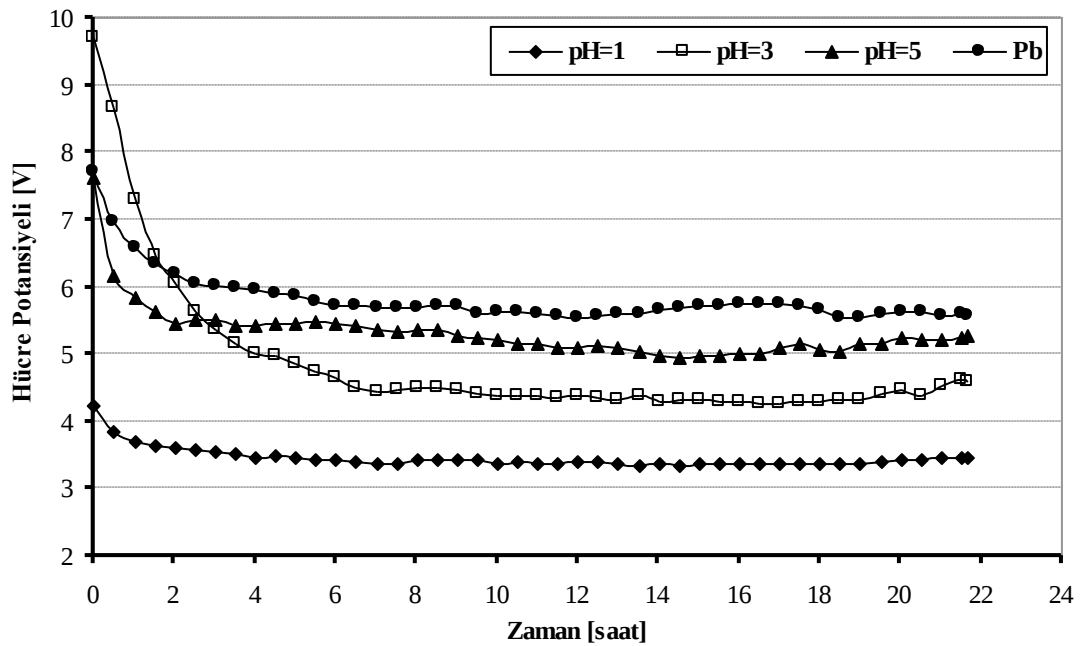
Şekil 6.5 Farklı sıcaklıklarda kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi

Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , pH=3, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre

Kobalt oksit kaplama deneylerinde pH parametresi ise çözeltisi sıcaklığı 40 °C'de sabit tutularak pH 1, 3 ve 5 değerlerinde yapılan deneylerle incelenmiştir. Deney süresi boyunca başlangıç pH'ı sabit tutulamamıştır. Aşağıda belirtilen kobalt oksit oluşum reaksiyonları gereğince hidrojen iyonu oluşumu başlangıç pH'ının düşmesine neden olmaktadır. pH 1, 3 ve 5 değerlerinde yapılan deneylerin sonunda nihai pH 1 değerine düşmektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan deneylere ait anot polarizasyonu ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.6 ve 6.7'de belirtilmiştir.

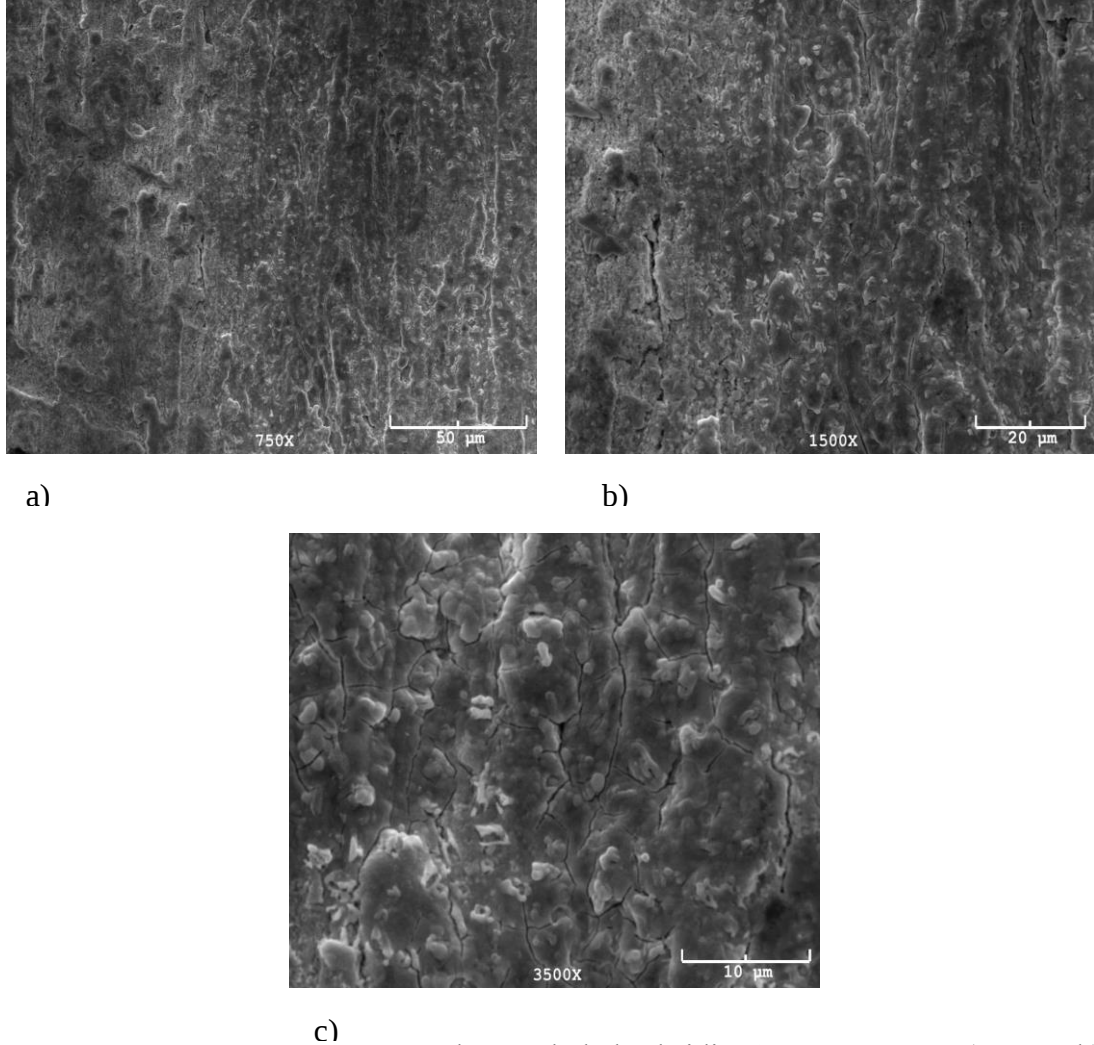


Şekil 6.6 Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre



Şekil 6.7 Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi
Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre

Kurşun anot üzerine 40°C'de, pH=3 değerinde ve 5 g/l Co^{2+} konsantrasyonunda kaplanan kobalt oksidin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. 750 ve 1500 kat büyüttmelerde tanesal ve yoğun kaplanmış bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir. 3500 kat büyütmede ise çok sayıda çatlak görülmektedir.

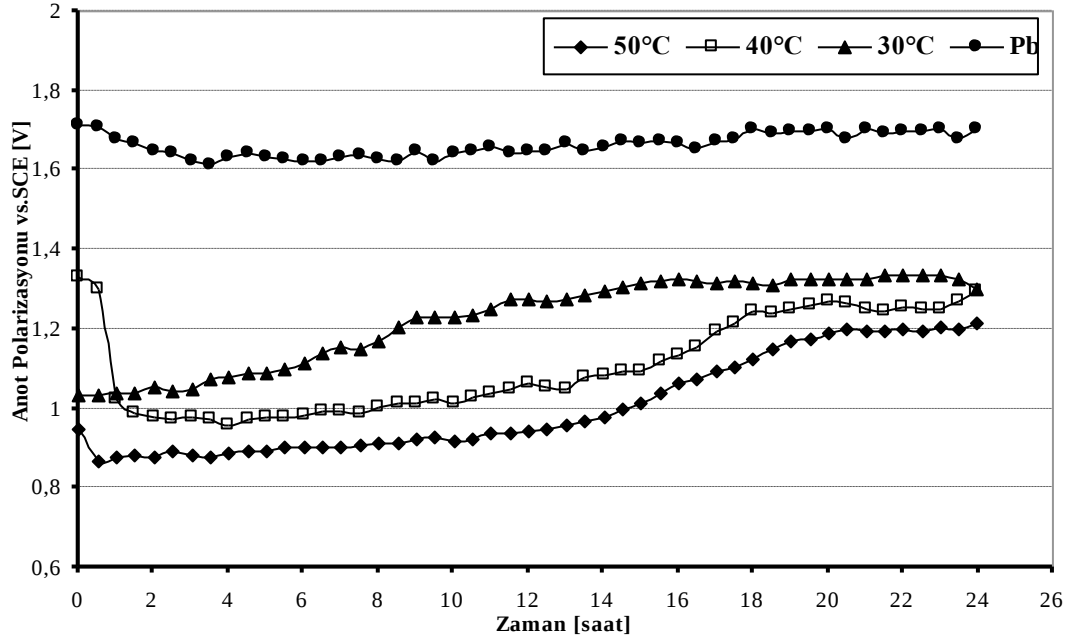


Şekil 6.8 Kurşun anot üzerine kaplanmış kobalt oksidin SEM görüntüsü a) x750, b) x1500, c) x3500

Oksit Kaplama: kurşun anot, 5 g/l Co^{2+} , pH=3, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre

6.4 Kobalt Oksit Kaplama Elektroaktivite Deneyleri

Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde kobalt oksit kaplanan 2 cm^2 yüzey alanına sahip kurşun anotlar elektroaktivite testine tabi tutulmuştur. Elektroaktivite deneyleri, 200 A/m^2 anodik akım yoğunluğunda ve Meinsberg hücrede yapılmıştır. Katot olarak 8 cm^2 yüzey alanına sahip paslanmaz çelik kullanılmıştır. Kaplanan elektrotlar 0,01 M NaOH çözeltisinde ve oda sıcaklığında test edilmiştir. Ölçümler Standard Kalomel Elektroda göre yapılmıştır. Deney süresi 24 saattir. Ölçümler 30 dakika aralıklarla veri aktarım cihazıyla deney sırasında bilgisayara kaydedilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylere ait anot polarizasyonu ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.9 ve 6.10’da belirtilmiştir.

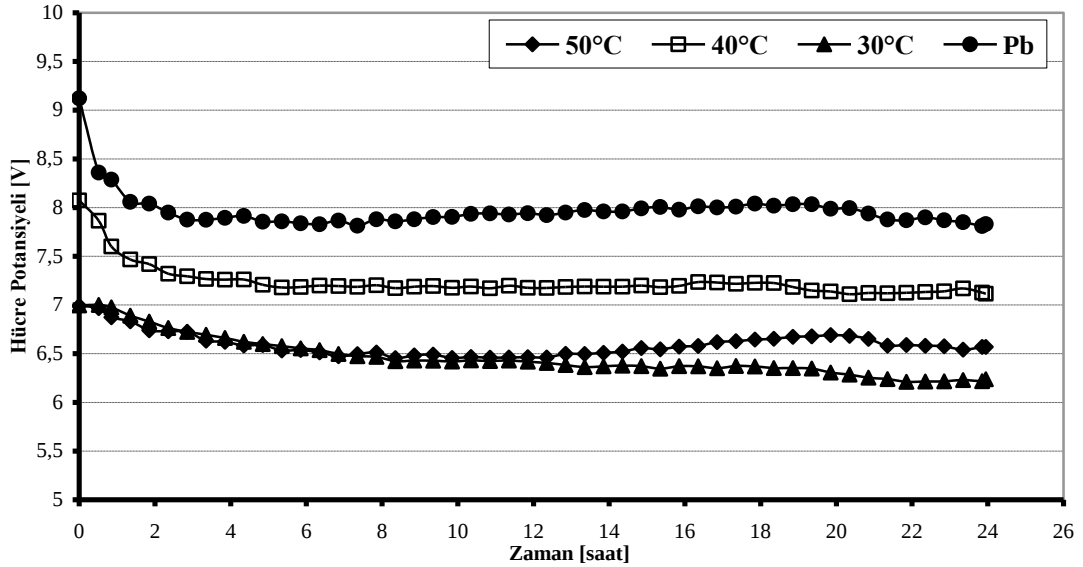


Şekil 6.9 Farklı sıcaklık değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi

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

Elektroaktivite Testi : 0,01 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

Kurşun anot üzerine farklı sıcaklıklarda kobalt oksit kaplanan anotlara uygulanan elektroaktivite deneyleri sonucunda kaplamaların 16.saat sonunda kararlılıklarının bozulduğu ve anot polarizasyonu deneylerinin artış gösterdiği gözlenmiştir.



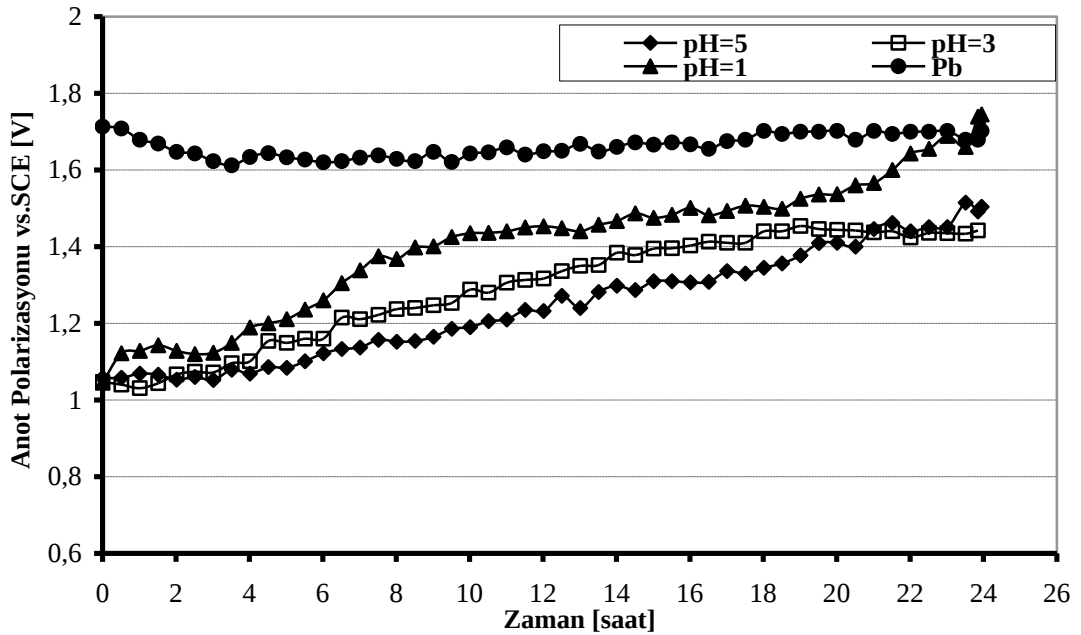
Şekil 6.10 Farklı sıcaklık değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi

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

Elektroaktivite Testi : 0,01 M NaOH, 25°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, manyetik karıştırma

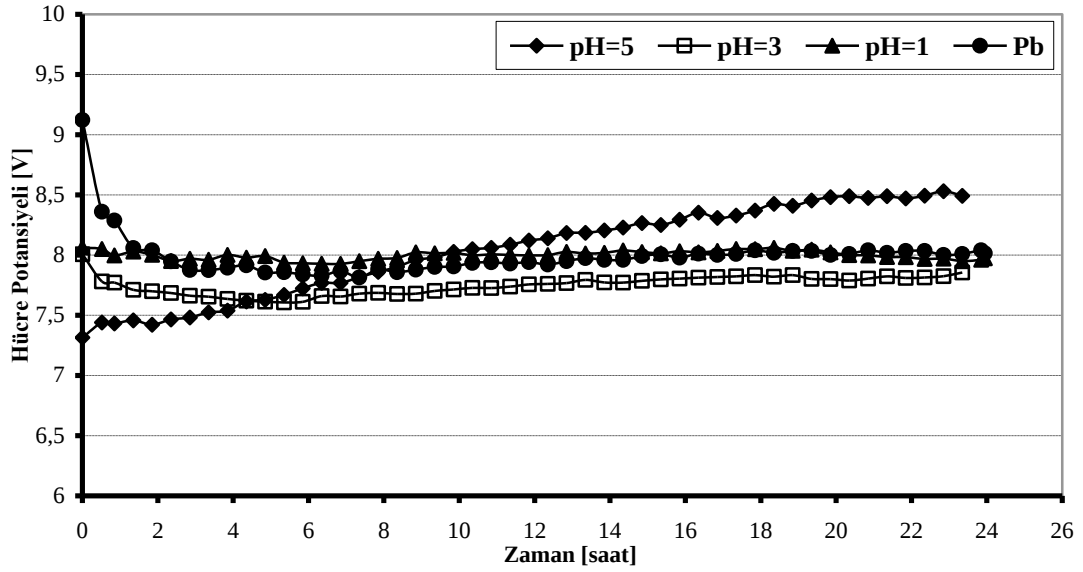
Kurşuna oranlandığında üç sıcaklıktaki anot polarizasyonu değerlerinde 400-500 mV'a varan bir fark gözlenmiştir. En düşük polarizasyon değeri 50 °C'de kaplanmış kobalt oksitte gözlenirse de, bu sıcaklıkta tekrarlanan deneylerde yakın sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle kobalt oksit kaplama sıcaklık deneylerinde optimum sıcaklık 40 °C olarak belirlenmiştir.

Kobalt oksit kaplama pH deneyleri sonucunda elde edilen grafiklerde de görüldüğü gibi üç pH değerinde kaplanan anotların anot polarizasyonu değerleri yaklaşık olarak aynı değerlerden başlamakta fakat daha sonra farklılaşmaktadır. Bunun nedeni, daha önce belirtildiği gibi, kaplama deneyleri sırasında pH değerinin başlangıç pH değerinden bağımsız olarak yaklaşık pH=1 değerinde sabitlenmesidir. Farklı pH değerlerinde yapılan deneylere ait anot polarizasyonu ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.11 ve 6.12'de belirtilmiştir.



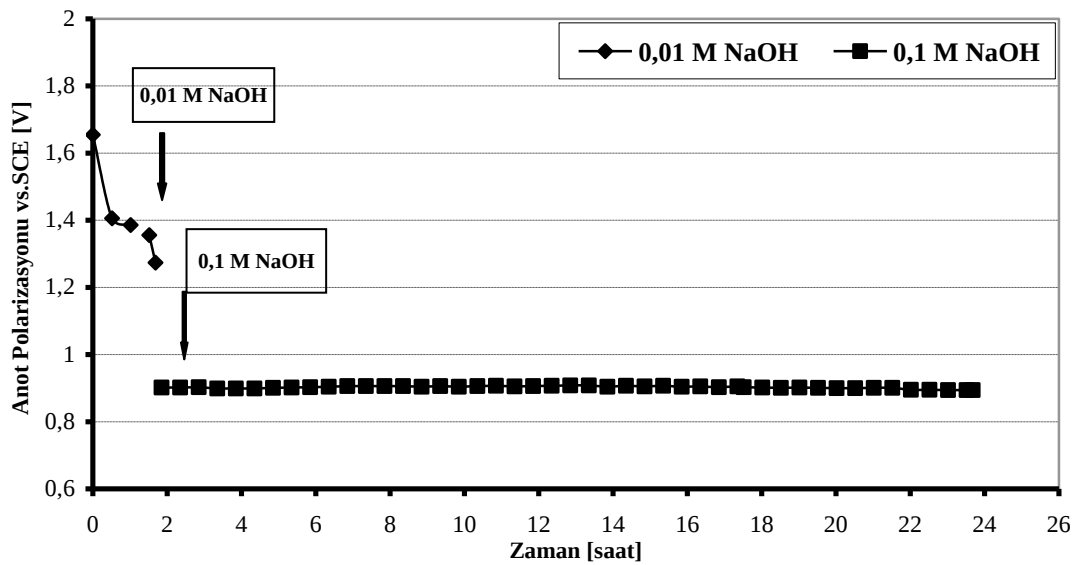
Şekil 6.11 Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi

Kobalt oksit oluşum reaksiyonları göz önünde bulundurulduğunda, oksit oluşumunun hidrojen iyonu oluşumuna eşlik ettiği gözlenmektedir. Reaksiyonun sağa kayması ve kobalt oksit oluşumu için ortam pH'ının yüksek olması tercih edilmektedir. Fakat deney süresince pH=5 değeri sabit tutulamayacağından optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

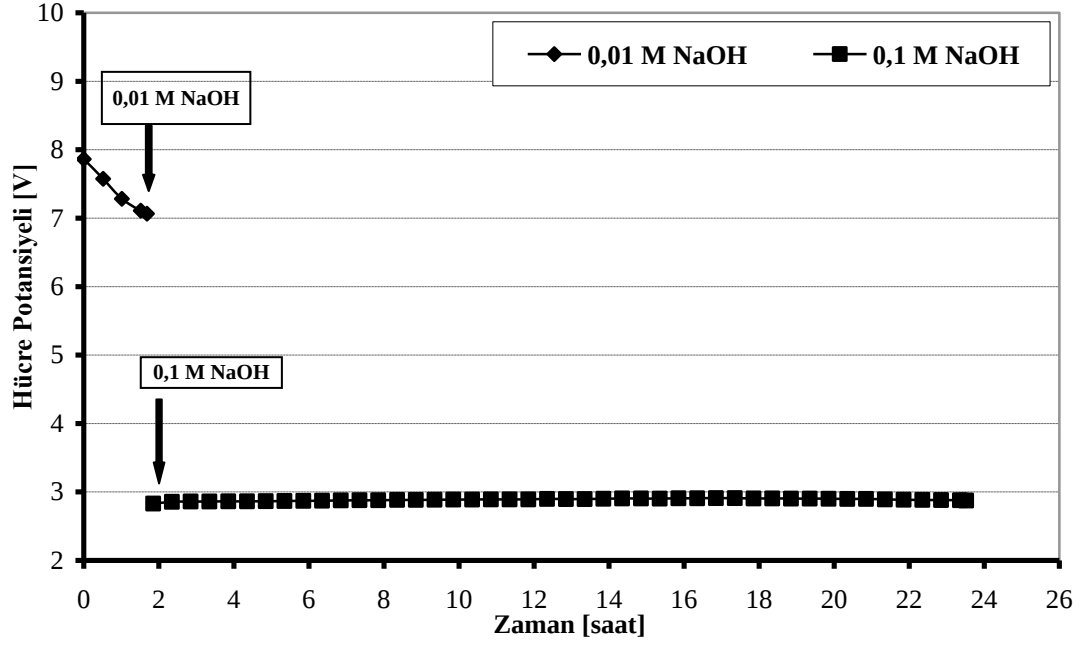


Şekil 6.12 Farklı pH değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan kobalt okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi

Kobalt oksit kaplı kurşun anotlara uygulanan elektroaktivite deneyi sonucu elde edilen hücre potansiyeli sonuçlarının çok yüksek olmasının, elektrolit konsantrasyonunun çok düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bunun üzerine kurşun anot 0,1 M NaOH çözeltisinde denenmiştir. Elektroaktivite deneyi kurşun anot ve paslanmaz çelik katot ile 0,01 M NaOH çözeltisinde başlatılmış, deneyin başlatılmasından 2 saat sonra çözelti konsantrasyonu 0,1 M'a yükseltilmiştir. Deney sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'te belirtilmiştir.

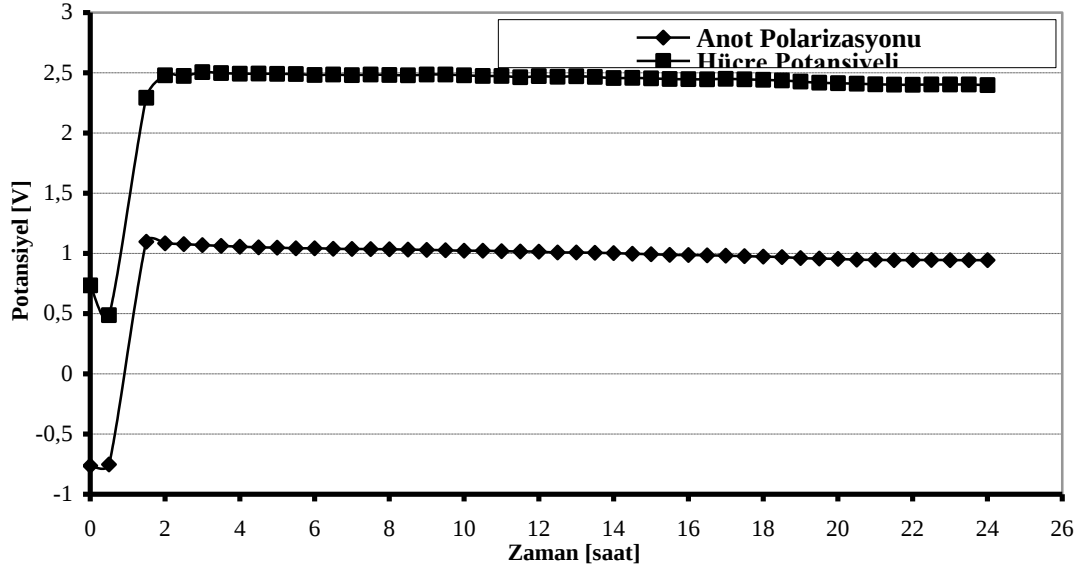


Şekil 6.13 Farklı sodyum hidroksit konsantrasyonunda kurşun anoda ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi



Şekil 6.14 Farklı sodyum hidroksit konsantrasyonunda kurşun anoda ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi

Elektrolit konsantrasyonunun 0,1 M'a yükseltilmesi sonucunda hücre potansiyeli değerlerinin makul bir seviyeye indiği gözlenmiştir. Uygun elektrolit konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan bir diğer deneyde ise 1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Deneyin başlatılması ile birlikte, anodik olarak yüklenen kurşunda yaklaşık iki saat boyunca katodik davranış göstermiştir. Bu sırada kurşun üzerinde oluşan yapı çözülerek paslanmaz çelik katot üzerinde metalik kurşun olarak birikmiştir. 1 M NaOH çözeltisinde yapılan deneyin sonuçları Şekil 6.15 'te belirtilmiştir.

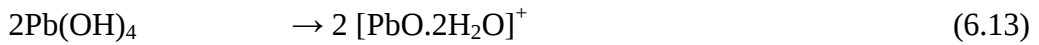


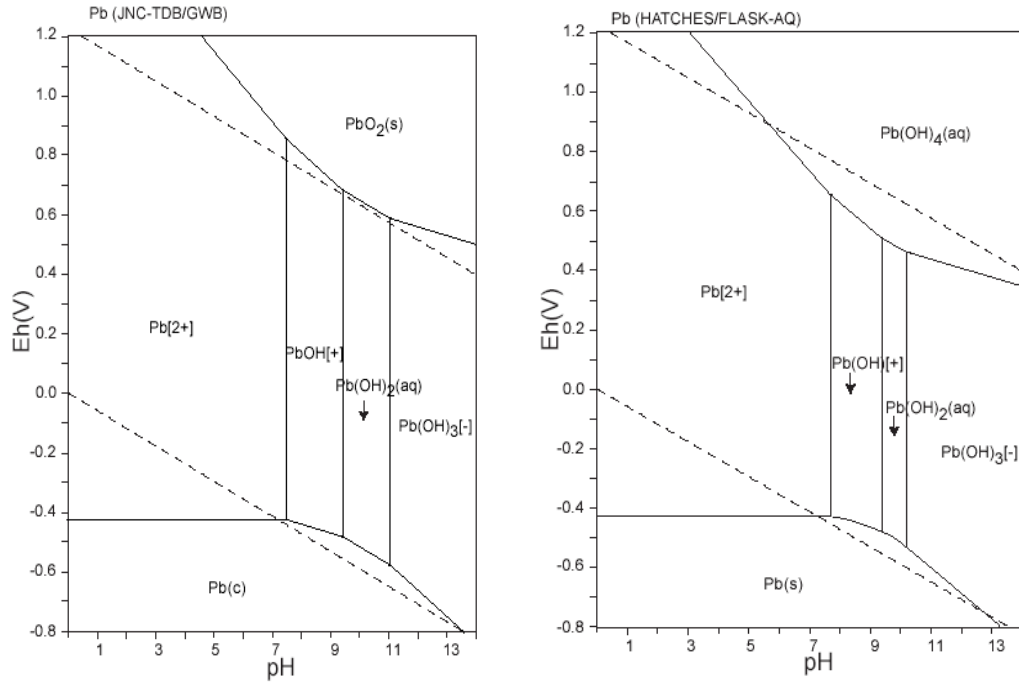
Şekil 6.15 1M NaOH çözeltisinde kurşun anot-paslanmaz çelik katot kullanılarak yapılan deneye ait anot polarizasyonu-zaman ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi

Kurşuna ait Eh-pH diagramları incelendiğinde, kurşunun bu pH'da çözünüp katotta toplanmasını açıklayan iki diagrama rastlanmıştır. JNC-TDB/GWB yöntemiyle oluşturulan diagrama göre $[PbOH]^+$ iyonunun suyunu bırakması sonucu kurşun oksit formuna döndüğü ve bu yapının da redüklenerek kurşuna dönüştüğü düşünülmektedir.



HATCHES/FLASK-AQ yöntemiyle oluşturulan diagramda ise $Pb(OH)_4$ bileşiğinin suyunu kaybetmesi sonucunda yine aynı yapının elde edildiği görülmüştür.



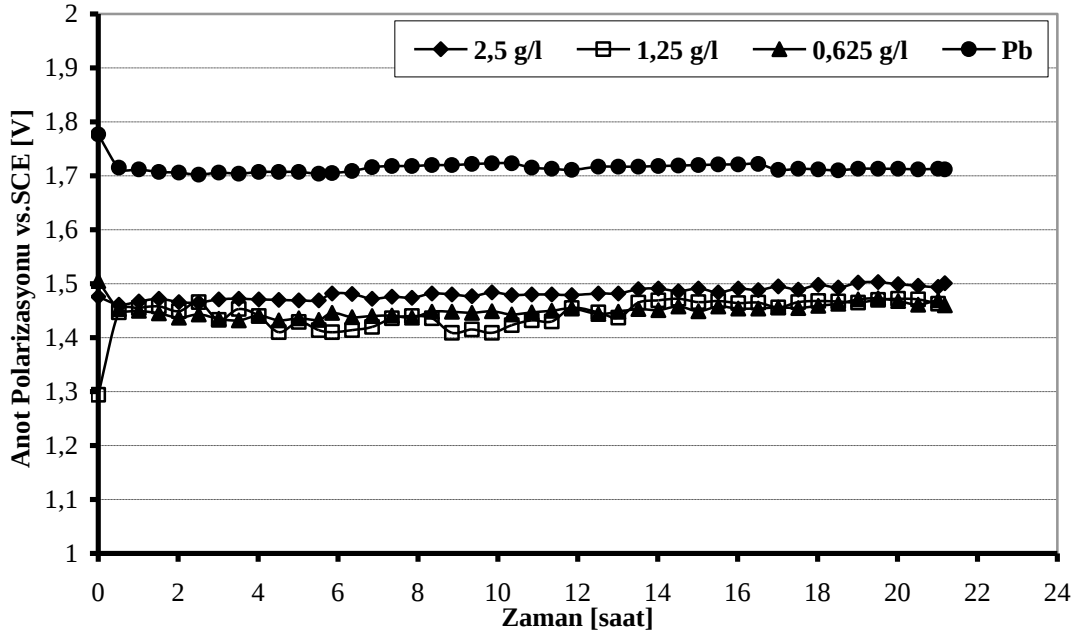


Şekil 6.16 Kurşuna ait potansiyel-pH diagramları [15]

Yapılan elektrolit konsantrasyonu deneyi sonucunda, elektroaktivite deneylerinde kullanılan 0,01 M NaOH çözeltisi konsantrasyonunun çok düşük olması ve 1 M NaOH çözeltisinde kurşun matrisin çözünmesi sonucu elektrolit konsantrasyonunun 0,1 M değerine yükseltilmesi uygun bulunmuştur

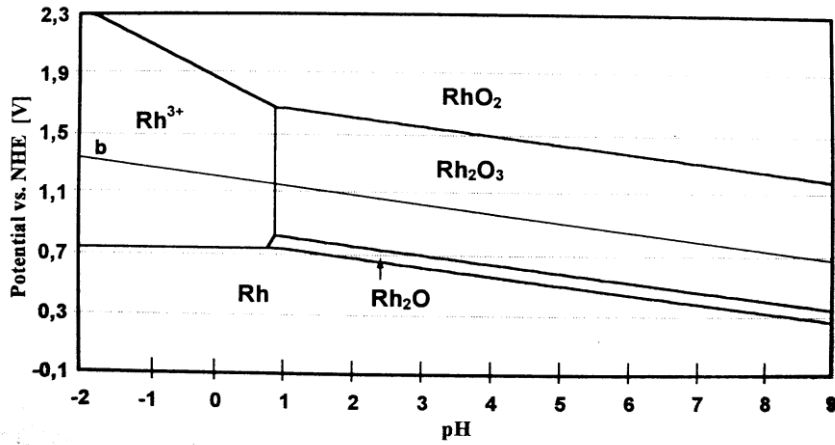
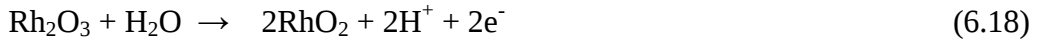
6.5 Rodyum Oksit Kaplama Deneyleri

Rodyum oksit kaplama deneyleri, 200 A/m² anodik akım yoğunluğunda yapılmıştır. Anot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun, katot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik kullanılmıştır. Membranla ayrılan hücrede anolit olarak pH=1 değerinde olan Rh₂(SO₄)₃ çözeltisi, katolit olarak ise sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümler Standard Kalomel Elektroda göre yapılmıştır. Deney süresi 22 saattir. Ölçümler 30 dakika aralıklarla veri aktarım cihazıyla deney sırasında bilgisayara kaydedilmiştir. Rodyum oksit kaplama deneylerinde konsantrasyon parametresi incelenmiştir. Sıcaklık değeri 40 °C’de sabit tutularak 2,5 g/l, 1,25 g/l ve 0,625 g/l Rh³⁺ içeren anot çözeltileriyle deneyler yapılmıştır. Farklı anolit konsantrasyonlarında yapılan deneylere ait anot polarizasyonu ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.17 ve 6.18’de belirtilmiştir.

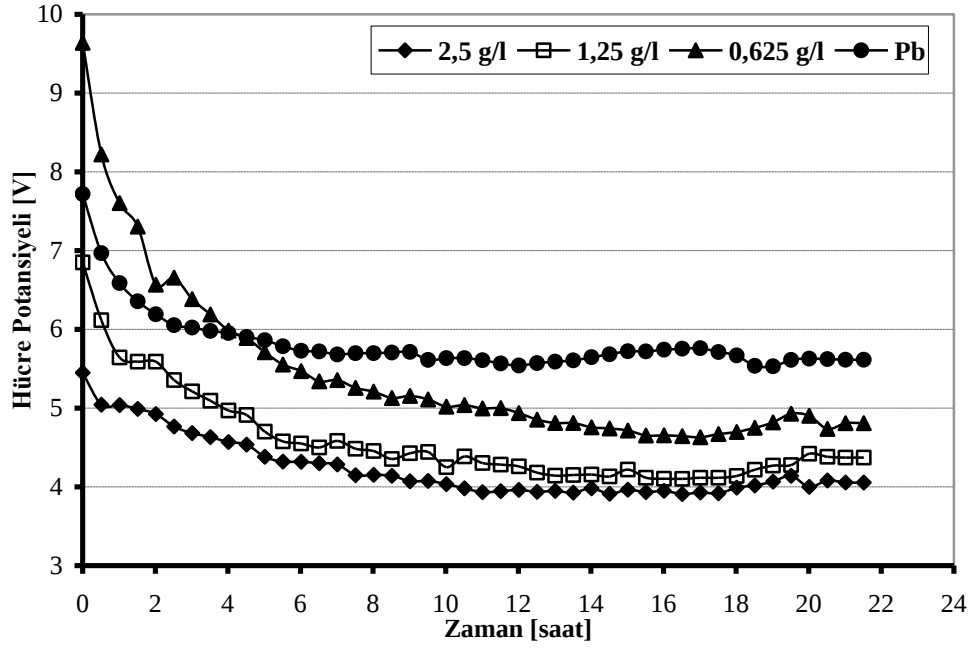


Şekil 6.17 Farklı anolit konsantrasyonu değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre

Kurşun anot üzerine rodyum oksit kaplanma reaksiyonları şöyledir : [13]

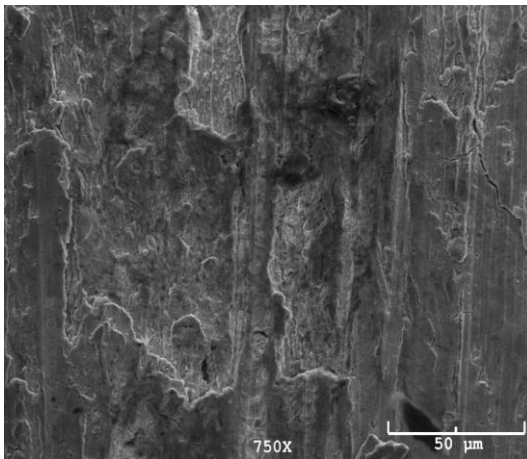


Şekil 6.18 Rh-H₂O sisteminin potansiyel-pH diagramı[13]

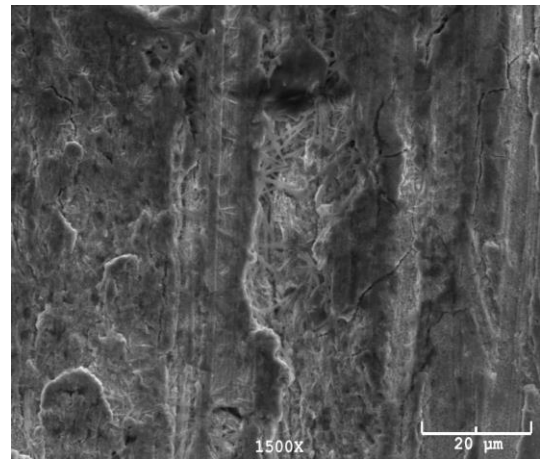


Şekil 6.19 Farklı anolit konsantrasyonu değerlerinde kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre

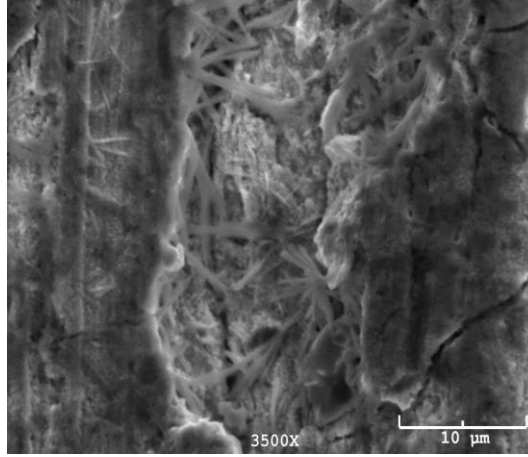
Kurşun anot üzerine 40°C’de ve 2,5 g/l Rh^{3+} konsantrasyonunda kaplanan rodyum oksidin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. 750 ve 1500 kat büyütmelerde yapının kolonsal olduğu görülmektedir. 3500 kat büyütmede ise lifli bir yapıya rastlanmaktadır. Kaplamanın kompakt olduğu ve yapıda fazla çatlak olmadığı görülmektedir.



a)



b)



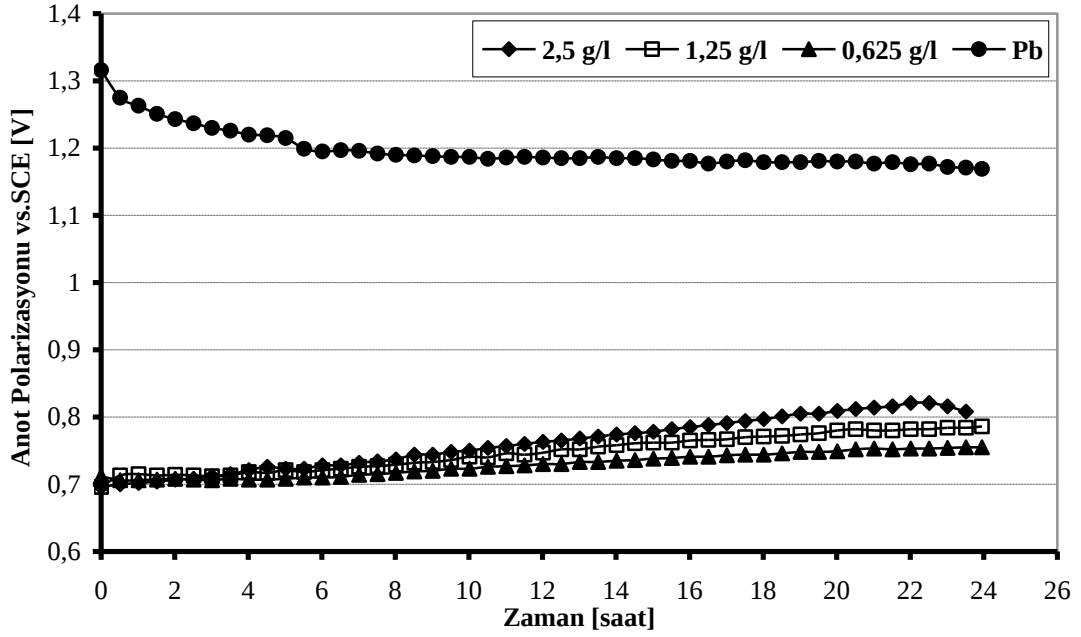
c)

Şekil 6.20 Kurşun anot üzerine kaplanmış rodyum oksidin SEM görüntüsü a) x750, b) x1500, c) x3500

Oksit Kaplama: kurşun anot, 0,625 g/l Rh^{3+} , 40°C, $i=200$ A/m², diyaframlı hücre

6.6 Rodyum Oksit Kaplama Elektroaktivite Deneyleri

Farklı rodyum konsantrasyonlarına sahip anot çözeltilerinde rodyum oksit kaplanan 2 cm² yüzey alanına sahip kurşun anotlar 200 A/m² anodik akım yoğunluğunda elektroaktivite testine tabi tutulmuştur. Katot olarak ise 8 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik kullanılmıştır. Elektroaktivite deneyleri 0,1 M NaOH çözeltisinde yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış olup deney sırasında manyetik karıştırma uygulanmıştır. Ölçümler Standard Kalomel Elektroda göre yapılmıştır. Deney süresi 24 saattir. Ölçümler 30 dakika aralıklarla veri aktarım cihazıyla deney sırasında bilgisayara kaydedilmiştir. Farklı anolit konsantrasyonlarında kurşun anot üzerine kaplanmış rodyum okside ait anot polarizasyonunun ve hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi Şekil 6.21 ve 6.22’de belirtilmiştir.

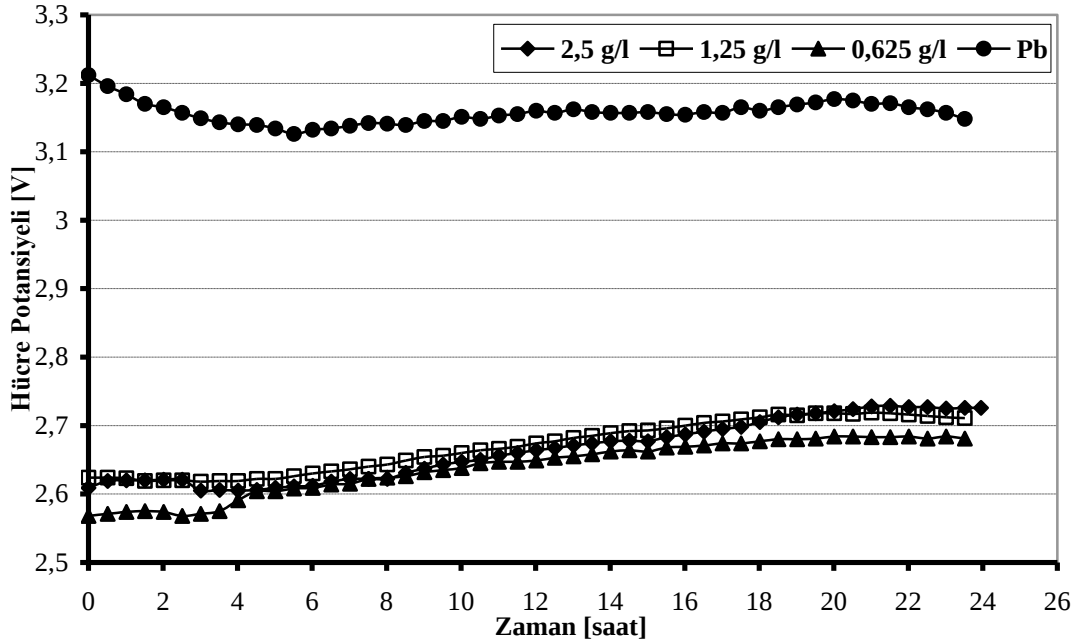


Şekil 6.21 Farklı anolit konsantrasyonlarında kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi

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

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

Farklı rodyum konsantrasyonlarına sahip anot çözeltilerinde biriktirilen rodyum oksitlerin anolit konsantrasyonlarına bağlı olmadan hemen hemen aynı anodik davranışı gösterdiği görülmüştür.



Şekil 6.22 Farklı anolit konsantrasyonlarında kurşun anot üzerine kaplanan rodyum okside ait hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi

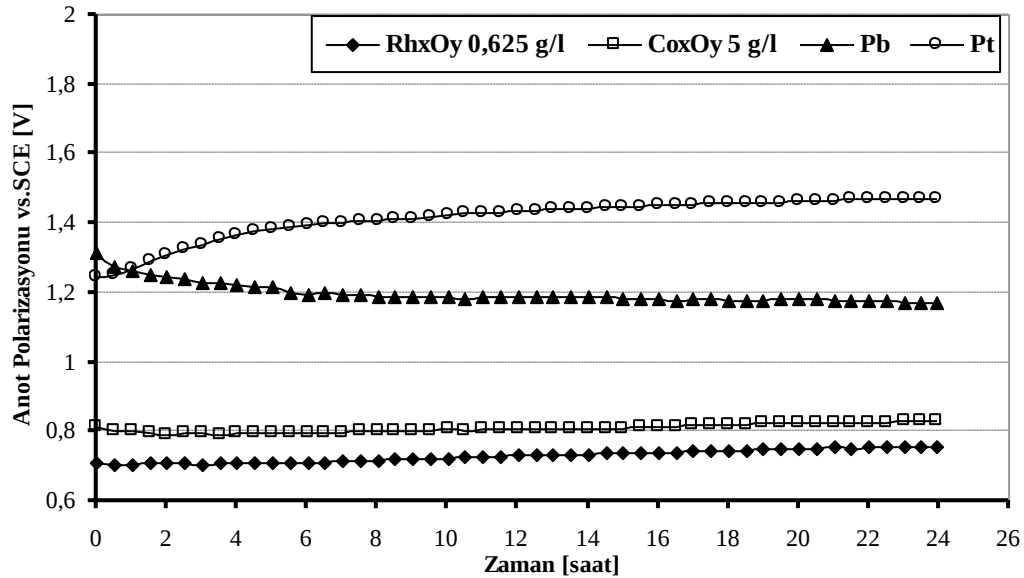
Oksit Kaplama: kurşun anot, 40°C, $i=200 \text{ A/m}^2$, diyaframlı hücre

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

7. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

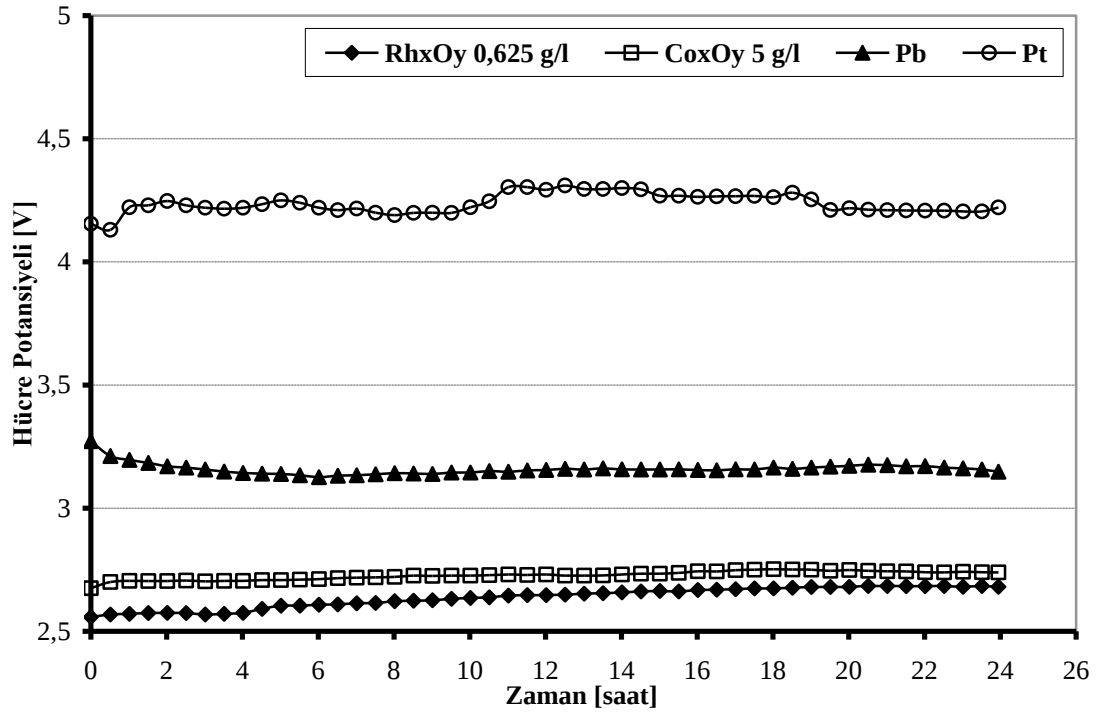
Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde günümüzde kullanılan platin katalizörün yerine kullanılabilecek katalizör üretimi amacıyla geçiş grubu metalleri iyonlarından anodik biriktirme yöntemiyle anotlar üretilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda;

- Kobalt oksit biriktirme deneyleri sonucunda en uygun sıcaklık 40°C ve uygun pH olarak da pH=3 belirlenmiştir.
- Rodyum oksit biriktirme deneyleri sonucunda anotların davranışının rodyum konsantrasyonundan bağımsız olduğu fakat yine de en düşük anot polarizasyonuna sahip ve en kararlı anodun 0,625 g/l Rh^{3+} konsantrasyonundaki anot çözeltisinde ve 40°C’de kaplanmış anoda ait olduğu belirlenmiştir.
- Kaplanan kobalt oksit kurşun ile karşılaştırıldığında anot polarizasyonu farkının yaklaşık 400 mV, platin ile karşılaştırıldığında ise bu farkın 600 mV olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.1 Belirlenen optimum koşullarda kaplanan kobalt oksit ve rodyum oksidin kurşun ve platin ile karşılaştırmalı anot polarizasyonunun zamana bağlı değişimi
Rodyum oksit kaplama: 0,625 g/l Rh^{3+} , 40°C, pH=1, Kobalt oksit kaplama: 5 g/l Co^{2+} , 40°C, pH=3

- Kaplanan rodyum oksit kurşun ile karşılaştırıldığında anot polarizasyonu farkının yaklaşık 500 mV, platin ile karşılaştırıldığında ise bu farkın 700 mV olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.2 Belirlenen optimum koşullarda kaplanan kobalt oksit ve rodyum oksidin kurşun ve platin ile karşılaştırmalı hücre potansiyelinin zamana bağlı değişimi
Rodyum oksit kaplama: 0,625 g/l Rh^{3+} , 40°C, pH=1
Kobalt oksit kaplama : 5 g/l Co^{2+} , 40°C, pH=3

- Kaplama elektroaktivite deneylerinde anotların test edildiği 0,01 M NaOH konsantrasyonundaki elektrolitin yeterli iyonik iletkenlik sağlamadığı tespit edilmiştir
- Uygun elektrolit konsantrasyonu belirleme sırasında 1 M NaOH çözeltisinde yapılan deneylerde anodik olarak yüklenen kurşunun çözündüğü belirlenmiştir.
- Uygun elektrolit 0,1 M NaOH olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma sırasında incelenemeyen ve incelenmesi önerilen konular şöyledir.

- Oksit elektrotlar kurşun dışında farklı altlıklar üzerine kaplanarak incelenmelidir.
- PEM yakıt pillerine uygulanabilmesi için oksit yapının gözenekli yapılar üzerine kaplanabilirliği incelenmelidir.

- Diğer geçiş grubu metallerinin oksitleri biriktirilerek, bu anotların elektrokatalitik davranışları incelenmelidir.
- Metal oksitlerin, birden fazla metal iyonu içeren anot çözeltileri kullanılarak kaplanması ve bu anotların davranışlarının incelenmesi faydalı görölmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Çetinkaya M. ve Karaosmanoğlu F.**, 2005. Yakıt Pilleri, *Makina Mühendisleri Odası Bülteni*
- [2] **San F., Özdemir S., Örs N., Kalafatoğlu E. ve Bahar T.**, 2001. Hidrojen Yakıt Pilleri : Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK
- [3] www.eere.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types
- [4] **Barbir F.**, 2005. PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier
- [5] **Kabza A. and Jörissen L.**, 2001. Die Brennstoffzelle: Energiequelle der Zukunft?, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Ulm
- [6] <http://www.personalweb.unito.it/gabriele.ricchiardi/Dati/ECCC-1/nafion.html>
- [7] **Wee J. and Lee K.**, 2005. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells, Elsevier
- [8] **Panchenko A.**, 2004. Polymer Electrolyte Membrane Degradation and Oxygen Reduction in Fuel Cells : An EPR and DFT Investigation, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
- [9] http://www.kettering.edu/mech_eng/mecheng_T0_R429.html
- [10] **Papageorgopoulos D.C., Keijzer M. and Bruijn F.A.**, 2005. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes, Elsevier
- [11] **Kahvecioğlu Ö. ve Timur S.**, 2005. Elektroaktif Elektrotlar, Genel Üretim Yöntemleri ve Metalurjik Uygulamalardaki Önemi
- [12] **Ross P.N. and Lipkowski J.**, 1994. The Electrochemistry of Novel Materials, New York
- [13]

- Timur, S.**, 1996. “Einfluss von Co, Rh, und Pd auf die Sauerstoffdepolarisation an electrochemisch beschichteten Bleianoden”, *Doktora Tezi*, TU Bergakademie Freiberg,
- [14] **Şener, B.**, 1998. “Çözünmeyen Kurşun Anotlarda Alaşım Bileşiminin Elektrokimyasal ve Mekanik Özelliklere Etkisi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [15] **Takeno N.**, 2005. Atlas of Eh-pH diagrams, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul’da doğmuştur. 1999 yılında Özel Tarhan Lisesi’nden mezun olmuştur. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nden mezun olmuştur. 2003 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır.