

**ALKALİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KARBON DESTEKLİ NİKEL,
GÜMÜŞ VE NİKEL-GÜMÜŞ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

Mehmet GÜRBÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2010
ANKARA**

Mehmet GÜRBÜZ tarafından hazırlanan “ALKALİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KARBON DESTEKLİ NİKEL, GÜMÜŞ VE NİKEL-GÜMÜŞ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yard. Doç.Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Tez Danışmanı Kimya Anabilim Dalı G.Ü

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

Prof. Dr. Mehmet Levent AKSU

.....

Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, G.Ü.

Yard. Doç.Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü

Prof. Dr. Senay TAŞÇIOĞLU

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 23/08/2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Mehmet GÜRBÜZ

**ALKALİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KARBON DESTEKLİ NİKEL, GÜMÜŞ
VE NİKEL-GÜMÜŞ KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Mehmet GÜRBÜZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2010**

ÖZET

Bu araştırmada Nikel, gümüş ve nikel-gümüş alaşımı aktif karbon üzerinde akımsız olarak biriktirildi ve böylece karbon kağıt destekli nikel, gümüş ve nikel-gümüş katalizörler (CK/Ni, CK/Ag ve CK/Ni-Ag) hazırlandı. Bu katalizörlerin alkali çözeltide metanol, etanol, sodyum bor hidrür ve hidrojen peroksit karşı redoks prosesleri ve elektrokatalitik aktiflikleri döngüsel voltametri (CV) kullanılarak incelendi. Katalizör prosesleri ve mekanizmaları detaylı bir şekilde tartışıldı. Elde edilen katalizörler X-Ray dağılımı (XRD) ve Taramalı Electron Mikroskopu SEM-EDAX yöntemleri ile karakterize edildi. En yüksek elektrokatalitik aktivite 2M KOH çözeltisinde karbon destekli Nikel katalizörde, sodyum bor hidrür ve hidrojen peroksit ile elde edildi. Döngüsel voltametri çalışmalarında, metanol, etanol, sodyum bor hidrür ve hidrojen peroksit varlığında, CK/Ni, CK/Ag ve CK/Ni-Ag katalizörler bu yakıtlara karşı kayda değer yüksek yanıtlar gösterdi.

Bu çalışmada ayrıca en iyi aktifliğe sahip CK/Ni katalizörünün yakıt hücresi davranışları incelenmiştir. Yakıt olarak peroksitin kullanıldığı bir yakıt hücresi hazırlanarak yakıt hücresinde peroksidin yükseltgenme mekanizması

araştırıldı. Yakıt hücresinin, 0,55 V hücre potansiyelinde güç yoğunluğu 3.75 mWcm^{-2} ve akım yoğunluğu 14 mAcm^{-2} ’e ulaşıldı.

Bilim Kodu : 201.1.041
Anahtar Kelimeler : Yakıt hücresi, katalizör, karbon kağıt, nikel, gümüş
Sayfa Adedi : 103
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CARBON PAPER
SUPPORTED NICKEL, SILVER AND NICKEL-SILVER CATALYSTS FOR
ALKALINE FUEL CELL
(M.Sc. Thesis)**

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
August 2010**

ABSTRACT

In the present investigation nickel, silver and nickel-silver alloy were electroless deposited over activated carbon paper and thus nickel, silver and nickel-silver (CP/Ni, CP/Ag and CP/Ni-Ag) catalysts were prepared. The catalysts were examined for their redox process and electrocatalytic activities towards the oxidation of methanol, ethanol, natrium boron hydride and hydrogenperoxide by using cyclic voltammetry (CV) in alkaline solutions. The process and mechanism of catalyst were discussed in detail. The obtained catalysts were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and SEM-EDAX techniques. The highest electrocatalytic activity was achieved for carbon paper supported nickel deposited catalyst with Natrium boron hydride and Hydrogen peroxide in 2 M KOH solution. In cyclic voltammetry studies, in the presence of methanol, ethanol, natrium borohydride and hydrogenperoxide CP/Ni, CP/Ag and CP/Ni-Ag catalyst shows a significantly higher response for methanol, ethanol, natrium borohydride and hydrogenperoxide oxidation.

In this study we also were investigated fuelcell behavior using the CP/Ni which has the best activity. A fuel cell operating with basic peroxide as fuel is constructed and the oxidation mechanism of peroxide was investigated. The

power density of 3.75 mWcm^{-2} at a cell voltage of 0.55 V and a current density of 14 mAcm^{-2} was achieved in our fuel cell.

Science Code : 201.1.041

Key Words : Fuel cells, catalysts, carbon paper, nickel, silver

Page Number : 103

Adviser : Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ' a, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Dr. Ayşe Elif SANLI'ya ve çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan ve desteğini benden esirgemeyen eşim Yasemin GÜRBÜZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Yakıt Hücreleri.....	5
2.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	7
2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi ve Avantajları.....	10
2.3.1. Elektrolit.....	13
2.3.2. Elektrot.....	13
2.3.3. Yakıt pili modülü	15
2.4. Yakıt Hücrelerinin Termodinamiği.....	15
2.5. Yakıt Hücresi Türleri	17
2.5.1. Alkali yakıt hücreleri	18
2.5.2. Erimiş karbonat yakıt hücreleri	20
2.5.3. Fosforik asit yakıt hücreleri	22
2.5.4. Katı oksit yakıt hücresi.....	25
2.5.5. Doğrudan metanollü yakıt hücreleri	27

Sayfa

2.5.6. Proton değişim membran yakıt hücreleri	30
2.6. Yakıt Hücresinde Katalizörler.....	32
2.6.1. Katalizörlerin önemi.....	32
2.6.2. Yakıt hücreleri için katalizör hazırlanması	33
2.6.3. Karbon kağıt.....	35
2.6.4. Gaz difüzyon destek tabakaları	37
2.6.5. PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizör çeşitleri.....	39
2.6.6. Yakıt hücrelerinde yakıt seçimi	44
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
3.1. Kullanılan Kimyasallar	48
3.2. Analizde Kullanılan Yöntemler ve Cihazlar	50
3.2.1.X-ışını kırınım analizleri(XRD).....	50
3.2.2.Taramalı elektron mikroskobu-SEM (Scanning Electron Microscopy).....	51
3.2.3.Dönüşümlü voltametri tekniği (CV)	52
3.3. Katalizörlerimizin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	54
3.3.1. Karbon kâğıdın aktifleştirlmesi.....	54
3.3.2. Nikel katalizörün hazırlanması	55
3.3.3. Gümüş katalizörün hazırlanması.....	55
3.3.4. Gümüş-Nikel katalizörün hazırlanması	56
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler	56
3.4.1.Katalizörlerin hazırlanma sıcaklıklarının, elektrolit konsantrasyonunun ve elektrokimyasal ölçümlerdeki tarama hızının tespiti	56
3.4.2.Hazırlanan katalizörlerde metanol ve etanol oksidasyonunun elektrokimyasal davranışı	57

Sayfa

3.4.3.Hazırlanan katalizörlerde Hidrojen peroksit ve Sodyum bor hidrür oksidasyonunun elektrokimyasal davranışı	57
3.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu	58
3.5.1.XRD sonuçları.....	58
3.5.2.SEM –EDAX analizleri.....	60
4.BULGULAR.....	65
4.1.Çalışma Parametrelerinin Döngüsel Voltametri Yöntemi ile Belirlenmesi: Katalizörün Hazırlanma Sıcaklığı, Tarama hızı ve Elektrolit Değişimi	65
4.1.1.Katalizörlerde metanol ve etanol oksidasyonuna ait akım-potansiyel eğrileri	70
4.1.2.Katalizörlerde Hidrojen peroksit oksidasyonuna ait akım-potansiyel eğrileri	73
4.1.3.Sodyum borhidrür katkılı elektrolitlere ait dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri	76
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79
5.1.Nikel Katalizör	79
5.2.Gümüş Katalizör	84
5.3.Nikel-Gümüş Katalizör	87
5.4.Peroksit/peroksit yakıt hücrelerinin performansı	88
5.4.1.Hidrojen peroksit değişiminin etkisi.....	89
5.4.2.KOH konsantrasyonu etkisi	90
5.4.3.Kısa süreli performans testleri	92
6. SONUÇ	95
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Şematik olarak bir yakıt hücresi ve elde edilen elektriğin harcandığı yük..	6
Şekil 2.2. Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....	8
Şekil 2.3. Yakıt hücresi türleri	18
Şekil 2.4. Alkali yakıt hücresi çalışma prensibi.....	19
Şekil 2.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi çalışma prensibi	21
Şekil 2.6. Fosforik asit yakıt hücresi çalışma prensibi.....	24
Şekil 2.7. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi	26
Şekil 2.8. Doğrudan metanollü yakıt hücresi çalışma prensibi.....	29
Şekil 2.9. Proton değişim zarlı yakıt hücresinin çalışma prensibi	31
Şekil 2.10. Membran elektrot bileşimi hazırlama yöntemleri.....	38
Şekil 2.11. Genel olarak yakıt hücresinin bileşimleri	38
Şekil 2.12. Nikele ait hidroksit ve oksit hidroksit dönüşümlerini gösteren şema	40
Şekil 2.13. Ni(OH) ₂ ve NiOOH dönüşüm voltamogramı	41
Şekil 2.14. Ag ve fazlarına ait olan dönüşüm voltamogramı [Aksu L.,1989];	42
Şekil 2.15. Ni/NiOOH katalizör eşliğinde alkolün yükseltgenme tepkimesi [40].....	45
Şekil 2.16. H ₂ O ₂ Yakıt hücresi.....	46
Şekil 3.1. Karbon kağıt destekli Nikel katalizöre ait XRD deseni.....	58
Şekil 3.2. Karbon kağıt destekli Gümüş katalizöre ait XRD deseni	59
Şekil 3.3. Karbon kâğıt destekli Gümüş-Nikel katalizöre ait XRD deseni.....	60
Şekil 3.4. Saf karbon kâğıt	63
Şekil 3.5. Karbon kâğıt destekli nikel katalizör	63

Şekil	Sayfa
Şekil 3.6.Karbon kâğıt destekli gümüş katalizör	64
Şekil 3.7.Karbon kâğıt destekli gümüş- nikel katalizör	64
Şekil 4.1.Karbon destekli Ni katalizörün 50 mVs^{-1} de 2 M KOH çözeltisinde çoklu döngüsel voltamogramları.	65
Şekil 4.2.Karbon destekli Ni katalizörün 50 mVs^{-1} de 2 M KOH çözeltisinde 40°C , 60°C ve 80°C 'de hazırlanma sıcaklığına ait voltamogramlar.....	66
Şekil 4.3.Karbon destekli Ni katalizörün 2 M KOH çözeltisinde 10, 20 , 30 , 40, 50 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarında alınan döngüsel voltamogramları.....	67
Şekil 4.4.Karbon destekli Ni-Ag katalizörün 2 M KOH çözeltisinde 10, 20, 30, 40 , 50, 60 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarına ait döngüsel voltamogramları.....	68
Şekil 4.5.Karbon kâğıt destekli nikel katalizörün farklı derişimlere sahip KOH elektroliti içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması	69
Şekil 4.6.Farklı miktarda metanol ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar	70
Şekil 4.7.Farklı miktarda metanol ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar	71
Şekil 4.8.Nikel katalizörün 7 M metanol ve etanol içeren 2M KOH içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması	72
Şekil 4.9.Gümüş katalizörün 7 M metanol ve etanol içeren 2M KOH içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması	72
Şekil 4.10.Nikel-Gümüş katalizörün 7 M metanol ve etanol içeren 2M KOH içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması	73
Şekil 4.11.Farklı miktarda Hidrojen ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar	74
Şekil 4.12.Farklı miktarda Hidrojen ilaveleri ile Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar (2 M KOH çözeltisinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/CK'nın çoklu taraması).....	74

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13.Farklı miktarda Hidrojen ilaveleri ile Ni-Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar	75
Şekil 4.14.Farklı miktarda Sodyum borhidrür ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar.....	76
Şekil 4.15.Farklı miktarda Sodyum Bor Hidrür ilaveleri ile Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar.....	77
Şekil 4.16.Farklı miktarda Sodyum Bor Hidrür ilaveleri ile Ni-Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar	77
Şekil 5.1.Nikel metalin 2 M KOH çözeltisinde 50 mV.s ⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramı.....	79
Şekil 5.2.Ni/CK katalizörünün 2 M KOH çözeltisinde 50 mVs ⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramı	80
Şekil 5.3. İlave edilen metanol miktarına göre akım artışı	81
Şekil 5.4. İlave edilen etanol miktarına göre akım artışı.....	81
Şekil 5.5. İlave edilen H ₂ O ₂ miktarına göre akım artışı.....	83
Şekil 5.6. İlave edilen NaBH ₄ miktarına göre akım artışı.....	83
Şekil 5.7. İlave edilen NaBH ₄ miktarına göre akım artışı.....	84
Şekil 5.8. İlave edilen H ₂ O ₂ miktarına göre akım artışı.....	86
Şekil 5.9. Peroksit/Peroksit Yakıt Hücresi.....	88
Şekil 5.10.Anottaki H ₂ O ₂ konsantrasyonunu yakıt hücresi performansına etkisi.....	89
Şekil 5.11.Anottaki H ₂ O ₂ konsantrasyonunu yakıt hücresi güç yoğunluğuna etkisi	90
Şekil 5.12.Anottaki KOH derişiminin yakıt hücresi performansına etkisi	91
Şekil 5.13.Anottaki KOH konsantrasyonunu yakıt hücresi güç yoğunluğuna etkisi	91

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.14.6,25 mA/cm ² akım yoğunluğunda 1 M KOH + 1 M H ₂ O ₂ ile yakıt hücremizin kısa vadeli performansı	93
Şekil 5.15.Aynı derişimde H ₂ O ₂ içeren 1 M ve 6 M KOH elektrolit içinde sırasıyla 12,5 mA/cm ² ve 6 mA/cm ² akım yoğunluğuna sahip olan yakıt hücresi performansı	94

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2. 1. Gemini’de kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.....	9
Resim 2. 2. Yakıt hücresi modülü.....	15
Resim 3. 1. CHI 660 C Electrochemical Workstation marka cihaz.....	52
Resim 3. 2. Üçlü elektrot sistemi	53
Resim 3. 3. Saf karbon kağıt	61
Resim 3. 4. Karbon kağıt destekli Nikel katalizör	61
Resim 3. 5. Karbon kağıt destekli gümüş katalizör	62
Resim 3. 6. Karbon kağıt destekli gümüş-nikel katalizör	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Ni	Nikel
Ag	Gümüş
°C	Derece celsius
V	Volt
A	Amper
mA	Mili amper
Kısaltmalar	Açıklama
PEM	Polimer elektrolit membran
CK	Karbon kağıt
H₂O₂	Hidrojen peroksit
NaBH₄	Sodyum borhidrür
DMYH	Doğrudan metanol yakıt hücresi
PEMYH	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
MEB	Membran elektrot bileşimi
GDT	Gaz difüzyon tabakası
PEMYH	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
DPPYH	Direkt peroksit peroksit yakıt hücresi
DMYH	Doğrudan metanol yakıt hücresi
XRD	X-Işını Kırınımı
AFC	Alkali yakıt hücresi
DMFC	Doğrudan metanollü yakıt hücreleri
MCFC	Eriyik karbonat yakıt hücresi

Kısaltmalar**Açıklama****SOFC**

Katı oksit yakıt hücresi

cm

Santimetre

cm²

Santimetre kare

1.GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamak için gereksinim duyduğu en büyük olgudur. Dünyamızdaki nüfus artışı ve sanayileşmeyle beraber enerjiye olan ihtiyaçta giderek artmaktadır. Bu enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğunu fosil yakıtlardan karşılamaktayız. Yüzyılı aşkın süredir fosil yakıtların artan ihtiyaçlar için kullanılması, sınırlı yakıt rezervlerinin de hızla tükenmesine neden olmaktadır. Yaşanan küresel enerji sıkıntıları enerji perspektifini değiştirmiş, fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması hedeflenmiştir. Dünyamızdaki bu soruna karşılık ülkemizde enerji ihtiyacının % 60'nın dışarıdan karşılanması, ülkemiz içinde ek sorundur. Enerji tasarrufu konusunda ciddi önlemler alınması halinde bile ancak genel enerji talebinin % 20-30 oranında düşürülmesi mümkün olabilecektir.

Fosil yakıt kullanımının çevre üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması sonucu karbondioksit (CO_2), azot (NO_x) ve kükürt (SO_x) emisyon değerleri önemli oranlara ulaşmıştır. Bu emisyonlar dünyanın ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmıştır. Fosil yakıt kullanımı yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel, fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür biçimde artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak çevresel faktörler de fosil yakıtlara karşılık alternatif enerji kaynaklarını gündeme taşımaktadır. Çevreye zararı en az, yenilenebilir ve düşük maliyetli alternatif enerji kaynakları uzun süredir bilim adamlarının gündeminde yer almaktadır [1].

Birincil enerji kaynaklarının kullanılması ile elde edilen hidrojen, mükemmel bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin enerji yoğunluğunun yüksek olması, kullanım veriminin yüksek olması, kirletici etkisinin az olması ve çevreyle uyumlu olması nedeniyle diğer enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Tabiatı daha çok bileşik halinde bulunan hidrojenin uygun tekniklerle üretilmesi mümkündür. Elektroliz yöntemiyle hidrojen elde etmek mümkündür ama bu yöntem için de bir enerji kaynağına gereksinim vardır.

Hidrojen enerjisinin diğerk önemli avantajı ise, hem yakılarak, hem de elektrokimyasal işlemle enerjisini dönüştürebilmesidir. Özellikle, hidrojenin oksijenle elektrokimyasal süreçle birleştiğı yakıt hücrelerinin uygulama alanı gün geçtikçe artıyor. Hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılması sonucu ortaya çıkan atık ürün ise sudur.

Dünyadaki artan enerji ihtiyacını karşılamak için devam eden yeni enerji arayışları içerisinde, yakıt hücreleri temiz enerji üretiminde kullanılan ve gelecekte de yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen en önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt hücreleri, tepkenlerin kimyasal enerjisini, herhangi bir ara basamak veya yanma işlemi olmadan elektrik enerjisi ve ısıya dönüştüren sistemlerdir [2].

Yakıt hücrelerinin emisyon değerlerinin düşük olması, gürültü kirliliğine neden olmaması, hareketli parçalar içermemesi ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Yakıt hücreleri gerek yüksek çalışma verimleri gerekse yanma reaksiyonuna göre çok daha kontrollü olarak oluşturulan elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle kükürt dioksit ve azot oksit emisyon değerlerini sifıra yakın değerlere düşürürken, karbon dioksit emisyonunu da oldukça azaltmaktadır. Yakıt hücresi enerji tesisleri elektrolit türüne bağlı olarak % 40-60 verime sahiptir. İçten yanmalı motorlarda ise bu verim yaklaşık % 40'tır. Açığa çıkan ısıнын değerlendirildiğı durumda ise toplam verim % 80'ekadar arttırılabilmektedir [3].

Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin veriminin yüksek, çevre dostu ve güvenli olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Güneş pilleri, gündüz gece zaman dilimine ve mevsimlere göre değişen ışık şiddetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretirler. Benzer biçimde bir rüzgâr türbininin üreteceğı elektrik enerjisi de, rüzgâr hızına dolayısıyla iklim şartlarına bağlıdır. Ancak yakıt hücreleri, iklim şartlarından bağımsız olarak, ihtiyacın olduğu yerde kesintisiz biçimde enerji üretimine olanak sağlayabilmektedirler. Dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynakları içinde özel bir yere sahiptir. Bu nedenlerle yakıt hücreleri ile ilgili olarak, hızla artan bir biçimde, araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bağımsız ve dağınk

biçimde enerji üretimine olanak sağlayan yakıt hücreleri, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de giderek önem kazanacak ve geniş uygulama alanları bulacaktır.

Bu çalışmada alkali yakıt hücreleri için karbon kağıt destekli nikel, gümüş, nikel-gümüş katalizörler sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Daha sonra bu katalizörlerin uygun yakıt bileşenleriyle oksidasyonları elektrokimyasal olarak incelendi. Daha sonra en iyi sonuç veren katalizör ile yakıt bileşenlerinin gerçek bir yakıt hücresindeki performansları test edildi.

2.GENEL BİLGİLER

Enerji günlük yaşamımızın vazgeçilemez bir unsuru haline gelmiştir. Bu unsur bugüne kadar hep farklı kaynaklardan elde edilmiştir. Bu kaynakların başında ise fosil yakıtlar bulunmaktadır. Özellikle 20. yüzyılın başından itibaren fosil yakıtlar, ivmeli olarak giderek azalmaktadır. Fosil yakıtların artış göstermemesi sebebiyle, kaynakların ihtiyaçları karşılayamayacağı noktaya doğru gidilmektedir.

Dünyamızda her yıl % 4-5 oranında artış gösteren enerji ihtiyacına karşılık, bu ihtiyacı karşılayan fosil yakıt rezervleri giderek azalmaktadır. En iyimser tahminler bile, 2030-2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. Kömür ve doğalgaz için de benzer durum söz konusudur. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünyanın ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine taşımıştır. Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra birçok maddi zarara neden olan doğal felaketlerin gözle görülür biçimde artmasına da neden olmuştur. Son yıllarda yoğun hava kirliliği, ortalama yerküre sıcaklığının artmasına ve buzullarında erimesine sebep olmaktadır.

1974 yılında yaşanan petrol krizi, bir bölgeye ve bir kaynağa bağlı olmayacak enerji kaynağı arayışlarını arttırdı. Böylece kaynağı sürekli, çevreyi kirletmeyen güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi gibi birçok alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmalar hızlandı. Bununla beraber alternatif yakıt olarak hidrojen düşünölmeye başlandı. Hidrojenin yakıt olarak ilk denemeleri uçaklarda oldu ve bu konuda hızlı ilerleme kaydedildi. Avantajları nedeniyle sıvı hidrojen uzay mekiklerinde de kullanılmaya başlandı. Bu yıllarda süper devletler hidrojen ile ilgili araştırmalarını gizlilikle sürdürüyordu. Nitekim 1990'lı yılların başında otomobil firmaları hidrojen yakıtlı araçların prototiplerini yapıp, geliştirmeye başladılar

Günümüzde ise süper güce sahip olan devletler, enerji politikasına yön verip, gücüne güç katmaya devam etmektedirler. Yaşanan enerji dar boğazı sebebiyle savaşlar çıkmakta, petrolün varil fiyatı giderek artmakta ve bunun neticesinde dünya

ekonomik buhrana doğru sürüklenmektedir. I. Dünya Savaşının ve günümüzdeki savaşlarında en büyük sebebi enerjidir. Eğer gerekli önlemler ve araştırmalar yapılmadığı takdirde bu savaşların sonu gelmeyecektir.

Sonuç olarak, çevresel ve ekonomik faktörler de alternatif enerji kaynaklarını gündeme taşımaktadır. Alternatif enerji kaynakları uzun süredir bilim adamlarının gündeminde yer almaktadır. Özellikle çevreye zararı en az, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması alternatif enerji kaynağının taşınması gereken belli başlı nitelikleridir [4].

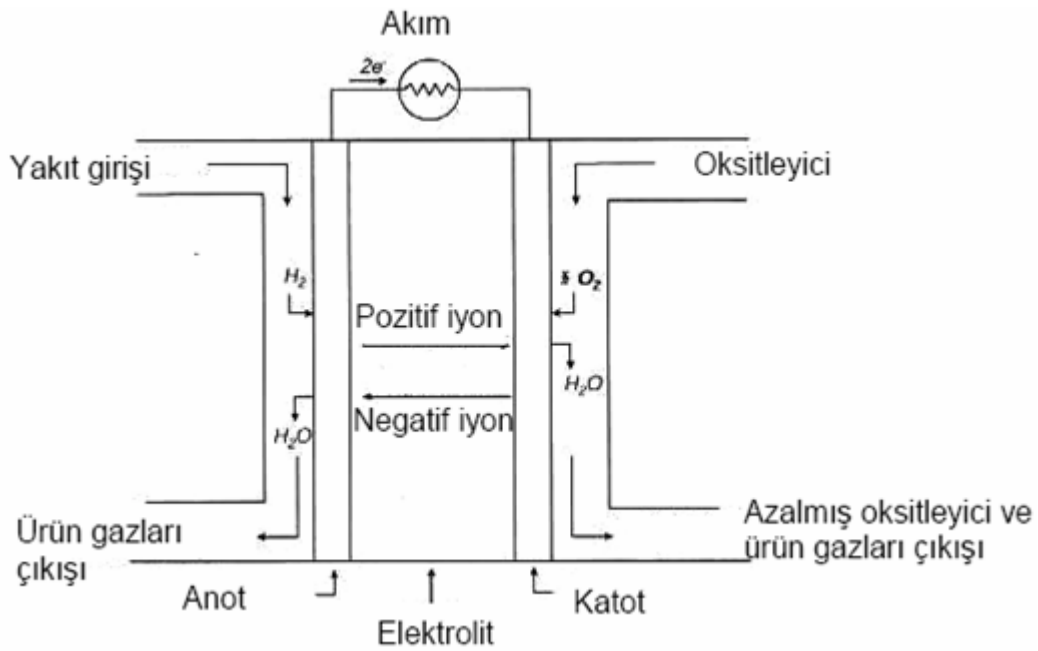
Dünyadaki artan enerji ihtiyacını karşılamak için devam eden yeni enerji arayışları içerisinde yakıt hücreleri, temiz enerji üretiminde kullanılan ve gelecekte de yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen en önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt hücreleri, reaktantların kimyasal enerjisini, herhangi bir ara basamak veya yanma işlemi olmadan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Çevresel bozunmaların, dünyanın sürdürülebilir kalkınma sürecini etkilediği günümüzde, yakıt hücreleri verimli, ekonomik, sessiz ve çevreye uyumlu yeni bir enerji üretim teknolojisi olarak, giderek daha geniş uygulama ve kullanım alanı bulmaktadır. Yakıt sağlandığı sürece kesintisiz güç üretimine devam eden bu sistemlerin, elektrik üretiminde olduğu gibi ulaşım sektöründe de kullanımı söz konusudur [5].

2.1. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal bir yöntemle elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yakıt hücreleri anot, katot ve elektrolit unsurlardan meydana gelmektedirler. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu arada oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu potansiyel farktan elektrik üretilmesi sistemden elektron yani akım çekilmesiyle gerçekleşmektedir.

Yakıt hücrelerinde genellikle hidrojen, alkol veya diğer hidrokarbonlar yakıt olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücreleri bazen bu yakıtlar ile doğrudan beslenirler, bazen de

bir ara işleyici ile hidrojen gazına dönüştürölüp beslenirler. Yakıt hücrelerinin anot kısmı yakıtle beslenir. Katot tarafı ise oksijen veya oksijen içeren hava ile beslenir. Yakıt ve oksijen, genellikle iletkenliğı yüksek tabaka yüzeylerinin işlenmesiyle oluşturulan, gaz kanalları sayesinde beslenmektedir. Bunun dışında başka şekilde beslenen yakıt hücreleri de mevcuttur. Şematik olarak tek hücreden oluşun bir yakıt hücresi sistemi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1.Şematik olarak bir yakıt hücresi ve elde edilen elektriğin harcandığı yük

Yakıt hücrelerinde anot ve katotta oluşun reaksiyonlar sonucu bir gerilim oluşmaktadır. Tek hücreden oluşun yakıt hücrelerinde anot ve katot dışarıdan birbirlerine bağlanır. Bu yol üzerine bir yük konularak elde edilen gerilim farkı ile oluşun elektron akımı harcanır. Burada yük olarak her türlü elektrik harcayan alet düşünülebilir. Çok hücreli yakıt hücresi sistemlerinde bir hücrenin anodu bir sonraki hücrenin katoduna bağlanıp güç kaynağı görevi gören yakıt hücreleri seri bağlanmış olur. Böylece ilk hücrenin anodu ile son hücrenin katodu arasında daha yüksek bir potansiyel fark oluşturulur [6].

Klasik çevirim teknolojisinde, kimyasal (iç) enerji yanma tepkimesi ile ısıya, ısı da bir güç çevirimi ile (Rankine çevirimi) mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Mekanik enerji jeneratörlerle elektriğe dönüştürülürken de yeni kayıplar oluşmaktadır. Bu kayıplar sistemin verimini düşürmekte ve kalabalık bir makine topluluğu gerektirmektedir. Oysa yakıt hücreleri, tipine göre 25- 1000 °C’ arasında değişik sıcaklıklarda, çok az gürültü ile çalışabilen ideal çevirim araçlarıdır [7].

Yakıt hücrelerinin, pillerle benzerlikleri olsa da, onlardan farklı olarak sürekli çalışırlar. Tekrar şarj edilme gibi bir sorunları yoktur, elektrot tepkimelerinden elektrotların ve elektrolitin bileşimleri etkilenmez, kullanım ömrü sonunda atılması söz konusu değildir. Yakıt hücrelerinde yakıt ile besleme yapıldığı sürece akım verebilmeleri en önemli avantajlarından biridir.

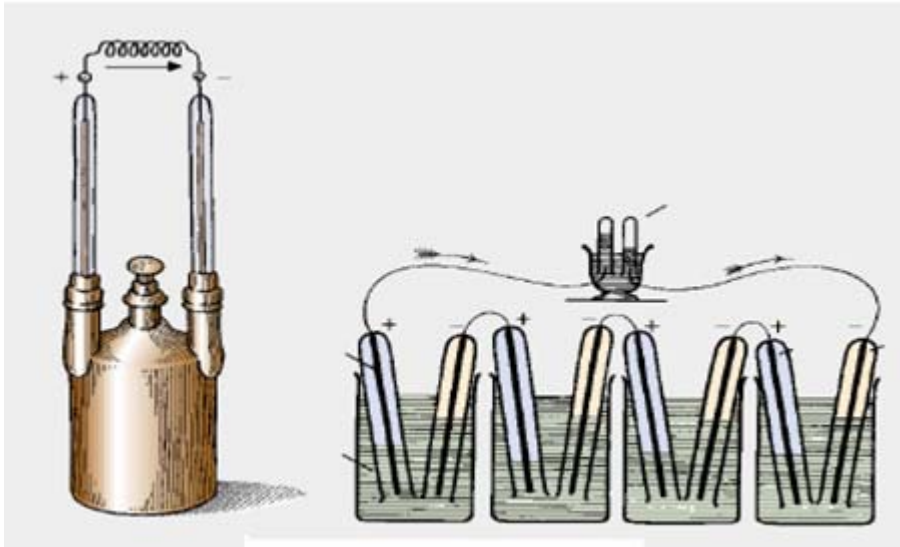
Ayrıca çevresel kirlilik oranı yok denecek kadar düşüktür. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında ortaya sadece enerji ve saf su çıkar, bu sebeple onlara sıfır emisyonlu makineler de denilebilir. Yakıt hücrelerinde sadece elektron alışverişi olduğundan, enerjinin dönüştürülmesine gerek olmadığından yüksek verimle çalışırlar. Ayrıca düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi yakıt hücrelerinin önemli bir avantajıdır.

Yakıt hücreleri çok uzun zaman önce keşfedilmiş ancak yakın geçmişe kadar çok yavaş olarak ilerlemiş bir teknolojidir. Geçmişte çeşitli yakıtlar, çeşitli yöntemlerle elektrik enerjisi üretilmek için kullanılmıştır. Zamanla fosil yakıtların azalmasından duyulan endişeden dolayı pahalı bir yöntem olan yakıt hücreleriyle elektrik üretilmesine ve geliştirilmesine başlamıştır [8].

2.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Yakıt hücreleri ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri uygulamaları Apollo uzay programı için 1960’larda yapılmıştır ve halen uzay programlarında yakıt hücrelerinin geliştirilip, kullanılmasına devam edilmektedir.

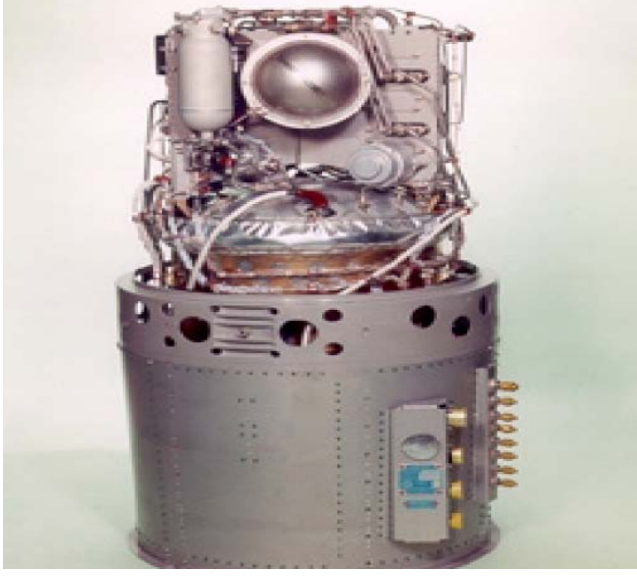
Yakıt hücrelerinin tarihçesine bakılacak olursa ilk olarak 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır [9]. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmiştir.



Şekil 2.2.Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.

1889’da Ludwing Mond ve Charles Langer; Grove’un çalışmaları tekrarlayarak yakıt hücresi terimi ilk olarak tarafından ortaya koymuştur. Oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanan Mond ve Longer 1.5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir.

Wilham Oswalt 1894’de kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. Francis T. Bacon, 1932’de ilk başarılı yakıt hücresini geliştirmiştir. Bacon düşük korozyon özelliğe sahip, alkalın elektrolit ile pahalı olmayan nikel elektrotlar kullanarak daha önce yapılan çalışmalardan daha yüksek çalışma sıcaklıklarına çıkmıştır. Bacon ve arkadaşları, 1952’de 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Harry Karl Ihring, aynı yılın sonlarına doğru 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan bir traktör tasarlamıştır. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur.



Resim 2.1.Gemini’de kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi

1960 lı yıllara gelindiğinde NASA yakıt hücresi teknolojisine ciddi yatırımlar yapmaya başlamıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmüştür. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında, General Elektrik tarafından üretilen PDM yakıt hücresi kullanılmıştır [10].

General Motor, 1970’li yıllarda “Elektrovan” adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970’li yıllarda yakıt hücreleri için devlet destekli yakıt hücresi araştırmalar başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal laboratuvarları kurulmuştur.

1973 yılında Amerika’da yaşanan petrol ambargosu, yakıt hücrelerinin güç kaynağı olarak kullanılmasının düşünülmeye sebep olmuştur. 1980’den sonra perflorosülfonik asitlerin pahalı olduğu düşünülerek, güç yoğunluğu fazla, maliyeti düşük, mekanik dayanıklılığı ve iletkenliği yüksek yeni, ucuz PEM arayışları içine girilmiştir [11].

Yüksek verimlilikleri, kullanım kolaylıkları ve sağlamlıkları sayesinde Amerika’da petrole alternatif olarak yakıt hücrelerinin kullanılmasını gündeme getirmiştir. Buna ek olarak fosil yakıtlarının da yakıt hücrelerinin kullanılması gündeme gelmiştir. Pek çok Amerikan firması büyük ölçekte enerji üretiminde yakıt hücrelerinin kullanılmasıyla ilgili çalışmalar başlatmıştır. Yakıt hücreleri günümüzde hala büyük ölçüde güç üretiminde yerini almasa da, ufak üretimlerde ve araçlarda kullanabilmektedirler.

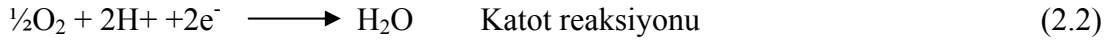
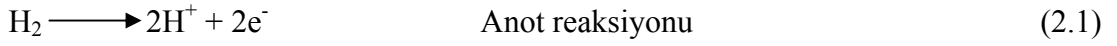
2.3. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi ve Avantajları

Yakıt hücreleri, elektrokimyasal yöntemle, yakıt ve oksitleyicide bulunan kimyasal enerjiyi minimum hareketle ve kayıpla, elektrik ve ısı olmak üzere istenilen enerji formunda sunmaktadır.

Yakıt hücrelerinde saf hidrojen kullanılabilineceği gibi hidrokarbon içeren yakıtlar da kullanılabilir. Yakıt olarak hidrojen gazı ve hidrokarbon yakıt kullanımı arasında farklılıklar vardır. Hidrokarbonların yakıt olarak kullanılması durumunda; dönüşüm için çok büyük katalizör yüzeyi gereklidir, ayrıca yüksek sıcaklık gerektiren oksidasyon problemleri ortaya çıkmaktadır. Hidrokarbon içeren yakıtlar, yakıt hücresine beslenmeden önce bir dönüştürücü yardımıyla hidrojene dönüştürülürler. Bu nedenle de hidrokarbon yakıt kullanılan yakıt hücrelerinin verimi direkt hidrojen kullanılan yakıt hücrelerine göre daha düşüktür [12].

Yakıt hücresinin çalışması kısaca şu şekilde özetlenebilir; Sistem içerisinde bulunan anoda yakıt gönderilir. Bu yakıt hidrojen, etanol veya metanol olabilir. Katoda ise hava veya oksijen gönderilir. Yakıttan ayrılan elektronlar, bir dış devre üzerinden katoda doğru devam ederken, iyonlar da elektrolit üzerinden katoda doğru hareket eder. İyonlar burada katottan gelen elektronlar ve hava ile reaksiyona girer ve devre tamamlanır. Böylelikle dış devreden dolaştırılan elektronların bulunduğu akım kolunda elektrik akımı oluşur.

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojen gazı ve oksitleyici olarak hava kullanıldığı zaman;



Yakıt hücrelerinde, anot ve katot elektrotlarının gazlara karşı duyarlılığı yüksek olmalıdır. Buna karşılık ise elektrolit gazlara karşı yalıtkan olmalıdır. Sistemden sürekli olarak yakıt geçirildiğinde buna karşılık elektrik gücü elde edilir. Yakıt hücresinde tek bir hücre gerilimi 1 volttan az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresini seri halde bağlanarak kullanması yoluna gidilmektedir.

Yakıt hücreleri geleneksel içten yanmalı sistemlere ve pillere göre alternatif bir güç kaynağıdır. İçten yanmalı ve şarj edilebilir bataryalara göre farklı güç üretir. Yakıt hücreleri diğer enerji kaynaklarına göre sessiz, temiz ve verimli elektrokimyasal aygıtlardır [13]. Yakıt desteği olduğu sürece enerji üretmeye devam eder. Yakıt hücrelerinde hareketli mekanik parçalar yoktur, bu sebeple sessiz çalışır ve oluşan enerjide mekanik kayıp meydana gelmez.

Yakıt hücrelerinde, yakıt olarak kullanılabilecek bir çok alternatifler söz konusudur (Doğal gaz, metanol, etanol, hidrojen v.b). Yapılması, çalıştırılması, bakımı, yakıt doldurumu kolaydır. Düşük titreşimli ve düşük masraflıdır. Yakıt hücrelerinin düşük emisyon değerlerine sahip olması, onu diğer fosil yakıtlara göre üstün kılar. Yakıt hücrelerinin bu özellikleri, diğer geleneksel teknolojilere karşı iyi bir alternatif olmasını sağlar[14].

Yakıt hücreleri ile geleneksel piller benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, birçok bakımdan ayrı özellikleri bulunmaktadır. Piller bir enerji depolama

aletleri olup, verebilecekleri maksimum, enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin tepkimesi bittiğinde pilin ömrü bitmektedir. Yakıt hücrelerinde ise kimyasallar tekrar yükleme yapılmak suretiyle tepkime geri çevrilmektedir ki bu da pilin içine dış bir kaynaktan enerji yüklemek anlamına gelmektedir. Yükleme işlemi uzun, zahmetli ve kirliliği arttırıcı etkisinin yanında, verimleri düşük ve maliyetleri yüksektir. Öte yandan, yakıt hücresi teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretme kapasitesine sahip enerji dönüşüm aletidir. Piller ile karşılaştırıldığında oldukça verimli, sessiz ve yok denecek kadar düşük emisyon değerine sahiptir. Gerçekte, performansta zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle yakıt hücrelerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da oldukça uzundur.

İçten yanmalı motorlarda yüksek sıcaklıklarda meydana gelen yanma işlemi düşük verimliliktedir ve zararlı emisyonlar, gürültü ve titreşim problemlerini de beraberinde getirir. İçten yanmalı motorlar ısı meydana getirmek için yakıtı yakar. Oluşan ısı mekanik enerjiye ve daha sonra bir güce çevrilir. Bu çevrimin verimi, ısı kaybı ve sürtünmelerden etkilenir. Yakıt hücrelerini içten yanmalı motorlara göre verimi çok daha yüksektir. Tıpkı içten yanmalı motorlar gibi bir yakıt deposundan beslenebilir ve yakıt desteği olduğu sürece çalışır. Yakıt hücrelerinde yakıt yanmadığı için zararlı emisyonlar da meydana gelmez[15].

Yakıt veya oksitleyici gazlar anot ya da katottan karşılıklı olarak elektrolitten geçerler ve yakıtın (genellikle hidrojenin) elektrokimyasal oksitlenmesi ve oksitleyicinin (genellikle oksijenin) elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Hidrojen gazı uygun katalizörler kullanıldığında çok çabuk tepkimeye girdiğinden uygulamaların birçoğunda yakıt olarak hidrojen gazı kullanılmaktadır.

Benzer şekilde, kolay ve ekonomik olarak havadan elde edilebilmesi ve kapalı çevrelerde tekrar kolayca depolanabilmesi nedeniyle en çok kullanılan oksitleyici oksijendir. Tepkime girdileri, elektrolit ve katalizörler arasında gözenekli elektrot bölgesinde bir ara yüzey oluşmaktadır. Bu ara yüzeyin yapısı özellikle elektroliti sıvı

olan yakıt pillerinde, yakıt pilinin elektrokimyasal performansında kritik bir rol oynamaktadır. Bu tip yakıt pillerinde, tepkime gazları gözenekli elektrotun bir kısmını da ıslatan ince elektrolit tabakasından difüzyon ile geçmekte ve uygun olan elektrot yüzeyinde elektrokimyasal tepkimeye girmektedir. Eğer gözenekli elektrot çok fazla elektrolit içeriyorsa, elektrot taşabilir ve gazların elektrolit fazından tepkime tarafına taşınması engellenebilir.

Sonuçta gözenekli elektrotun elektrokimyasal performansı da düşer. Bu durumda elektrot, elektrolit ve gözenekli elektrotun içindeki gaz fazları arasında çok hassas bir denge kurulmasının gerektiği açıkça anlaşılmaktadır. Yakıt pili araştırma çalışmalarının çoğu, daha yüksek ve daha kararlı elektrokimyasal performansı, daha düşük maliyetle elde edebilmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle elektrotun ve elektrolitin yapısı iyileştirilirken hücre bileşenlerinin kalınlığı da azaltılmaya çalışılmaktadır.

2.3.1.Elektrolit

Yakıt hücrelerinde, elektrotlar arasında çözünmüş tepkime gazlarını ve iyonik yükleri taşıyan elektrolittir. Böylece hücre elektrik devresini tamamlamaktadır. Ayrıca, fiziksel bir engel olmak suretiyle, elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını engeller. Yakıt pillerinde sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı kullanılan elektrolitin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Sulu ve polimer elektrolitli pillerde 80-200°C (düşük ve orta sıcaklıklı yakıt pilleri), eriyiklerde ise 600-1000°C (yüksek sıcaklık yakıt pilleri) arasında olmaktadır.

2.3.2.Elektrot

Yakıt pillerinde gözenekli gaz elektrotları kullanılmaktadır. Çünkü tepkime alanları tepkime hızını sınırlayabilir. Gözenekli elektrotlar yüksek yüzey alanına sahip

olduklarından daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. Gözenekli elektrotun yakıt pilindeki fonksiyonları şunlardır:

1. Gaz/sıvı iyonlaşma veya deiyonlaşma tepkimelerinin gerçekleşebileceği bir yüzey sağlamak
2. Bir kez oluştuktan sonra iyonları üç fazlı ara yüzeye/ara yüzeyden uzağa iletmek, (Bu nedenle elektrotun yüksek elektrik iletkenliğe sahip malzemeden yapılması gerekir.)
3. Yakıt gaz fazı ile elektroliti ayıracak fiziksel engel görevi yapmaktır. Elektrotun ilk görevi gerçekleştirebilmesi ve tepkime hızlarını artırabilmesi için gözenekli bir yapıya sahip olması ve iletken olduğu kadar katalizör özelliğine de sahip olan bir malzemeden yapılması gerekmektedir. Elektrotun katalitik fonksiyonu düşük sıcaklık yakıt pillerinde daha önemlidir. Çünkü iyonlaşma tepkimesinin hızı sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın artırılmadığı durumda tepkime hızı katalizör kullanımıyla artırılmaktadır. Bir başka önemli nokta da gözenekli elektrotların hem elektroliti hem de gazları geçirebilmesi ancak elektrolit taşmasına ya da gazların kurumasına da izin vermemesidir.

Gözenekli yakıt pili elektrotunda, elektrot yüzeyindeki sıvı elektrolit tabakasının yeterince ince olması idealdir. Bu durumda karşıt iyon birikmesi, derişim polarizasyonu kabul edilebilir sınırlar içinde kalmakta ve yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. Çünkü ince olan elektrolit tabakası tepkime bileşenlerinin elektro aktif bölgelere taşınmasını engellemeyecek (direnç oluşturmayacak) ve kararlı üç faz (katı-sıvı-gaz) ara yüzeyi kurulmuş olacaktır. Elektrolit miktarı gözenekli yapıda gerekenden fazla olduğunda elektrot taşmış olmakta ve derişim polarizasyonu da çok yükselmektedir. Otomotiv sanayinde kullanılan düşük sıcaklık yakıt pillerindeki gözenekli elektrotlar kompozit bir yapıdan oluşmaktadır

2.3.3.Yakıt pili modülü

Bir yakıt pilinden elde edilen gerilim (PEM tipi yakıt pili için yaklaşık 0.7 V) ve güç değerleri çok düşük olduğu için onlarca hatta yüzlerce yakıt pili birbirine seri ve paralel bağlanmak suretiyle, istenilen gerilim ve güç değerleri elde edilir. Yakıt pillerinin bu şekilde birbirine bağlanması ile oluşan yapıya “Yakıt Pili Modülü” adı verilir (Şekil 2.4) [16].



Resim 2.2.Yakıt hücresi modülü

Pillerde olduğu gibi tek yakıt pili hücreleri istenilen voltaj seviyelerine ulaşılacak sayıda birleştirilir ve daha sonra ara bağlantılar yardımıyla tutturulurlar.

2.4. Yakıt Hücrelerinin Termodinamiği

Tersinir elektrokimyasal bir reaksiyon için temel termodinamik eşitlikler aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

ve standart şartlarda (25 °C, 1 atm)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.5)$$

Eşitlikteki ΔG ; reaksiyonun kullanılabilir serbest enerjisini yani Gibbs serbest enerjisini, ΔH entalpiyi, ΔS entropiyi ve T değeri de sıcaklığı göstermektedir. ΔG , ΔH , ΔS değerleri yalnızca maddenin kendisine ve reaksiyonun başlangıç bitiş durumlarına bağlıdır. ΔG verilen reaksiyondan kullanılacak net enerjiyi gösterdiğinden, bir hücredeki kullanılabilir net elektrik enerjisi şu şekilde ifade edilebilir;

$$\Delta G = - nFE \quad (2.6)$$

ve

$$\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} \quad (2.7)$$

n ; transfer edilen elektron sayısı, F ; Faraday sabiti ve E hücre voltajıdır. Alışılmış termodinamik hesaplamalarda olduğu gibi sıcaklık ve basınç etkisinde direk elektrokimyasal reaksiyonlar içinde eklenebilir. Elektrokimyasal reaksiyonlar için Nernst eşitliği:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q \quad (2.8)$$

Eşitlikteki Q değeri reaksiyon gazlarının kısmi basıncına dayanmaktadır. Hidrojen yakıt hücresi düşünüldüğünde reaksiyon;



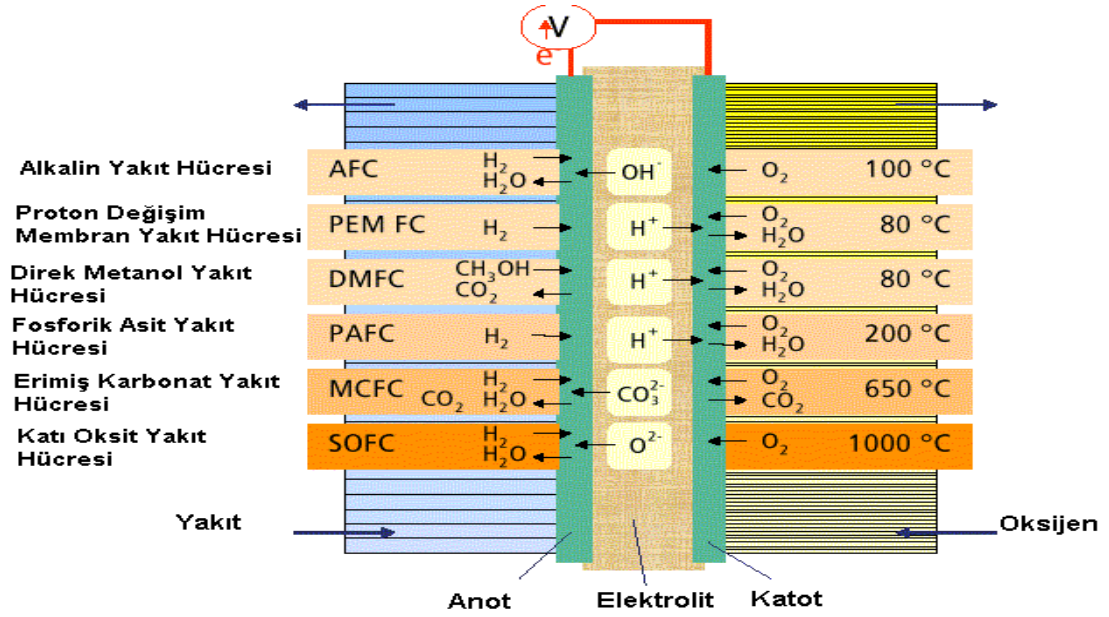
Reaksiyonda iki elektron transfer edilmekte ve eşitlik şu şekilde ifade edilebilmektedir:

$$E = E^0 - (RT/2F) \ln (P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}) \quad (2.10)$$

2.5. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt pilleri yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya direkt yoldan verilmesine, kullanılan elektrolit veya elektrot cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı şekilde sınıflandırılabilirler [17]. Yakıt hücreleri çeşitlerinin çalışma prensipleri birbirine benzese bile çalışma şartları, çalışma ortamı ve kullanılma alanları birbirinden farklı olabilir. Kullanılan elektrolit aynı zamanda taşınacak iyonun türünü ve akış yönünü de belirler. Yani iyonun anottan katoda doğru mu, yoksa katottan anoda doğru mu hareket edeceğini belirler. Günümüzde bilinen 6 çeşit yakıt hücresi bulunmaktadır (Şekil 2.3).

1. Alkali yakıt hücreleri,
2. Erimiş karbonat yakıt hücreleri,
3. Fosforik asit yakıt hücreleri,
4. Katı oksit yakıt hücreleri,
5. Direk metanol yakıt hücreleri,
6. Proton değişim membran yakıt hücreleri

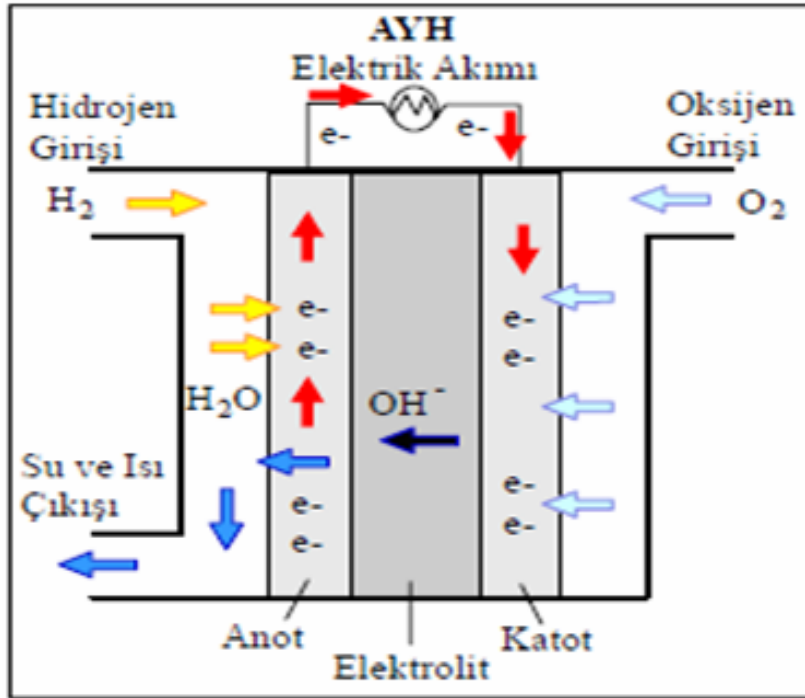


Şekil 2.3. Yakıt hücresi türleri

2.5.1. Alkali yakıt hücreleri

Bu tip yakıt hücrelerinde sulandırılmış potasyum hidroksit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen, yükseltgeyici olarak oksijen veya hava kullanılmaktadır. Bu tip yakıt hücreleri 100 °C sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda (60°C ila 80°C arası) çalışır. Sistemde anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar ile toplam hücre reaksiyonu sırasıyla Eş.2.11 – Eş.2.13'de verilmektedir:





Şekil 2.4. Alkali yakıt hücresi çalışma prensibi

Reaksiyon sonucu oluşan su elektrolitten buharlaştırılarak yada ayrı bir evaporatör ile elektrotlardan buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır.

Alkali yakıt hücreleri sadece H_2 ve O_2 ile çalışmaktadır. Çok az miktarda CO_2 (<250ppm) bile elektrolitin karbonatlaşmasına sebep olur. Ni ve Ag elektrotlar kullanıldığında bu etkinin azaldığını göstermiştir. Bu tip yakıt hücrelerin küçük bir hacimde yüksek güç elde ediklerinden yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Güç yoğunluğu 100-200 mW/cm² arasında değişmektedir [18].

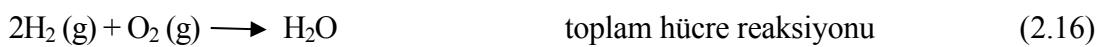
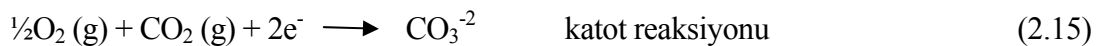
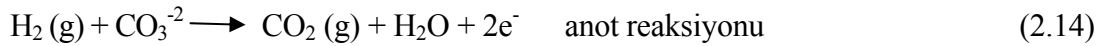
Alkalın yakıt hücreleri düşük sıcaklıklarda çalışırlar ve diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek voltaj verimi elde edilir. Bu tip yakıt hücrelerinde verim %30-80 arasındadır. Verimlilik, kullanılan yakıt, oksidanta ve sistem dizaynına göre değişir. Hücre ve elektrotlar düşük maliyetle karbon ve plastiklerden üretilir. Birçok malzemeyle iyi uyum sağlayabildiğinden alkalın yakıt hücreleri uzun işletim ömrüne sahiptir (15 000 saat gözlenmiştir). Ayrıca bulunabilecek katalizör seçeneği, asitli yakıt hücrelerindeki katalizör seçeneğinden daha fazladır.

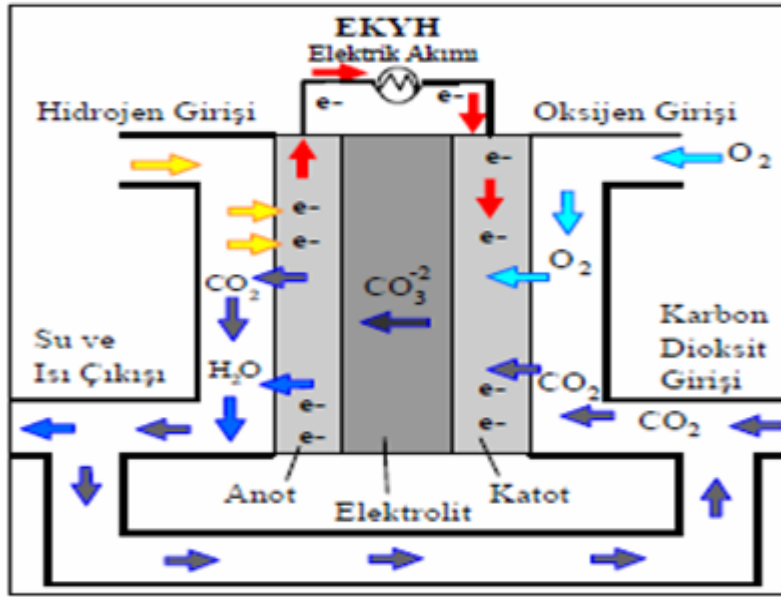
Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi bu hücreleri ekonomik kılmaktadır.

Alkalın yakıt hücrelerinin en önemli dezavantajı elektrolitin CO₂ gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesidir. Çünkü alkali ortamda CO₂, KOH ile reaksiyona girerek karbonat oluşumuna neden olmaktadır. Bu ise elektrolit içindeki gazların geçtiği yol izlerinin ve gözeneklerin tıkanmasına yol açmaktadır. Yeni araştırmalar Ni ve Ag elektrotlar kullanıldığında bu etkinin azaldığını göstermiştir. Ayrıca oluşan ısı ve suyun da uzaklaştırma gerektirmesi bu tür yakıt hücrelerin başka bir dezavantajıdır [19].

2.5.2. Erimiş karbonat yakıt hücreleri

Erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım ve daha küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle, elektrik hizmetleri ihtiyacını karşılamak için özellikle uygundur. Güç üretim verimlilikleri % 50 civarındadır. LiKCO₃ ve LiNaCO₃ gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için, doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların MCFC içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmezler [20].





Şekil 2.5.Erimiş karbonat yakıt hücresi çalışma prensibi

Bu hücreler, pratik uygulamaya yakın yakıt hücresi tiplerindendir. Böyle bir sistemin güç verimliliği yaklaşık olarak % 45-55 civarındadır.

Elektrot olarak metal esaslı malzemeler kullanılır. Anot malzemesi olarak önceleri Pt, Pd, veya Ni kullanılırken günümüzde Ni-%10 Cr içeren anotlar kullanılmaktadır. Katot ise Li-Ni oksittir. Elektrolit olarak alkali karbonatların karışımı, örneğin (Na ve K) veya $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (yaklaşık % 50 ağırlık) karışımı kullanılmaktadır. Bu elektrolit seramik bir matrikse tutturulmuştur. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Hücre yaygın olarak bulunabilen metal levhalardan baskı tekniği ile üretilir,
- Hücre reaksiyonlarında pahalı olan değerli metal katalizörler yerine Ni katalizör yeterli olmaktadır,
- Yakıt dönüştürme, gerekli katalizörün ilave edilmesiyle hücrenin içinde (iç yakıt dönüşümü) gerçekleştirilebilir ve böylece büyük verim kazancı sağlanabilir,
- CO doğrudan kullanılabilen bir yakıt türüdür,
- Hücrede açığa çıkan ısı buhar türbinlerinde veya kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir kadar yüksektir,

Erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek işletim sıcaklığı ve elektrolitin yapısı nedeniyle fosforik asit yakıt hücrelerinden ayrılırlar. Yüksek sıcaklık bu tür hücrelere daha yüksek toplam sistem verimlerini ve var olan yakıtların kullanımında daha fazla esneklik sağlamaktadır.

Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin dezavantajları da bulunmaktadır. Yüksek çalışma sıcaklığı korozyon kararlılığının ve hücre bileşenlerinin ömrünün azalmasına neden olmaktadır. Yakıt hücresinde iletkenlik karbonat iyonlarıyla sağlanması sebebiyle karbonat iyonunun oluşturulması için CO_2 kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Anotta CO_2 'in üretilmesi ve katotta da CO_2 'nin kullanılması gerektiğinden CO_2 aktarımına gereksinim vardır. Gelecekte CO_2 gazını ayıran ya da CO_2 aktaran cihaz ile hücrede daha yüksek H_2 tüketimi, dolayısıyla daha büyük sistem verimi elde edilebilecektir. Bu ise CO_2 aktarım cihazının araştırılması konusunu ortaya çıkarmaktadır. CO gazının doğrudan yakıt olarak kullanılamaması ancak su ile birleştiğinde (su gazı değişim reaksiyonu) ilave H_2 vermesi başka bir dezavantajdır. Diğer dezavantajları ise destek malzemesi olarak metalik malzemelerin kullanılmasının gerekliliğidir.

Bu tür yakıt hücreleri 21. yüzyılda parlak bir geleceğe sahip ve kömür yakmalı elektrik üretim santrallerinin yerini alacak gibi gözükmektedir. Ancak bunun için birkaç MW'lık küçük güç üniteleri üretilip alan testinde kendini kanıtlaması gerekmektedir. Yaklaşık olarak 5 yılda bu hücrelerin ticarileşmesi beklenmektedir. Bunun için teknik problemlerin çözülmüş olması gereklidir; ancak bu alanda araştırma ve ilgi eksikliği bulunmaktadır [21].

2.5.3.Fosforik asit yakıt hücreleri

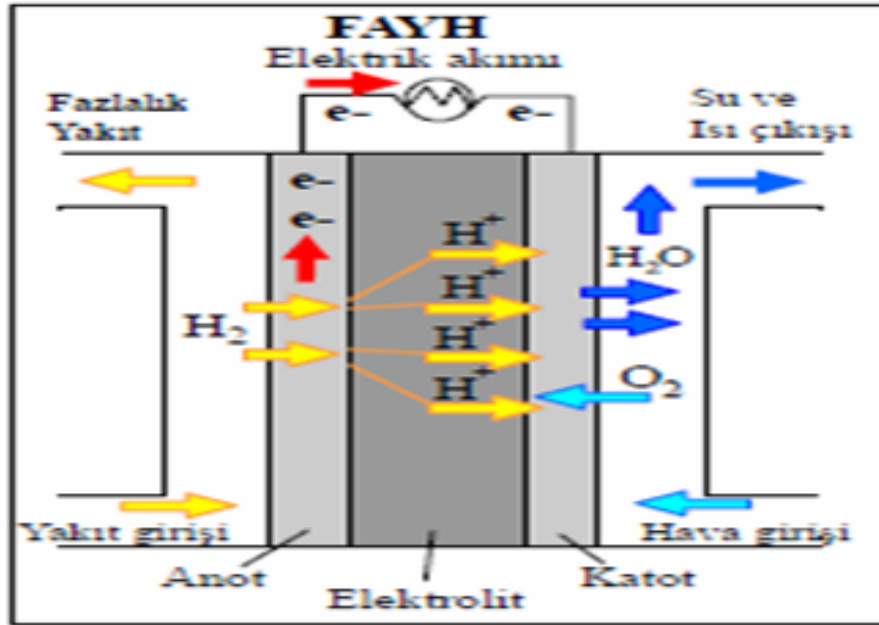
En çok gelişme gösteren yakıt hücre türüdür. Elektrolit olarak, fosforik asit kullanılır ve çalışma sıcaklığı ise 170°C ile 210°C arasındadır. Basit dönüşüm sağladıkları ve düşük sıcaklıklarda çalıştıkları için avantajları çoktur. Diğer yakıt hücresi türlerine

göre daha az verime (% 37-42) sahiptir ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle atık ısıların kullanımı sınırlıdır.

Bir yakıt hücresi, hava elektrotu (katot), yakıt elektrotu (anot) ve iki elektrotun arasına yerleştirilen bir elektrolitten oluşmuştur. PAFC de kullanılan elektrolit adından da anlaşılacağı gibi fosforik asittir. Yakıt elektrotunda hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşür. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, fosforik asit elektrolitinden geçerek yakıt elektrotuna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek su oluşturur [22].

1960'lı yıllardan itibaren Fosforik asit yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalara başlanmıştır. Birkaç kW'dan, birkaç MW'a kadar çeşitli güç ve kapasitelere sahip olan birçok fosforik asit yakıt hücreleri güç üretim tesisleri vardır. Bir fosforik asit yakıt hücresi güç istasyonu; yakıt hücre grupları, yakıt işleme sistemleri, inverter ve kontrol sistemlerinden meydana gelir. Bu hücrelerde ince silikon karbür matris içindeki % 100'lük fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Asidik ortamda meydana gelen hücre reaksiyonları Eş.2.17 – Eş.2.19'da verilmektedir:





Şekil 2.6.Fosforik asit yakıt hücresi çalışma prensibi

Fosforik asit, elektrotlar arasında gözenekli bir tabakada sabitlenmiştir. % 100'lük saf asit kullanımı sayesinde suyun buhar basıncını minimize etmektedir. Böylece bu yakıt hücresinde su yönetimi de kolay olmaktadır. Kullanılan elektrolit karardır ve bu hücreler karbondioksit içeren hava ile de çalışabilirler. Ancak bu durumda anottaki Pt katalizörün CO zehirlenmesi ise ciddi bir sorundur. Gözenekli grafit, katalizör tabakası için destek olarak kullanılır.

Bu hücrelerde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğal gaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı ($H_2 + CO_2$) kullanılır. Performansı sınırlayan bir faktör oksijen indirgeme reaksiyonunun kinetiğinin yavaş olmasıdır. Alkali elektrolitlerde, asit elektrolitlere göre bu kinetik daha hızlıdır. Sonuç olarak hücrede soy metal elektro katalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajın yanı sıra fosforik asit bir elektrolit olarak birçok avantaj da sağlamaktadır. Bunlar;

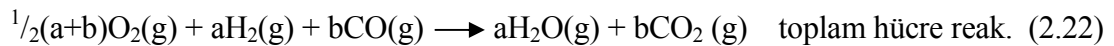
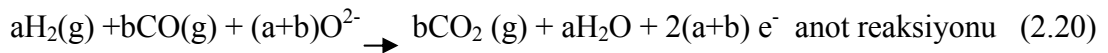
1. Mükemmel ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,

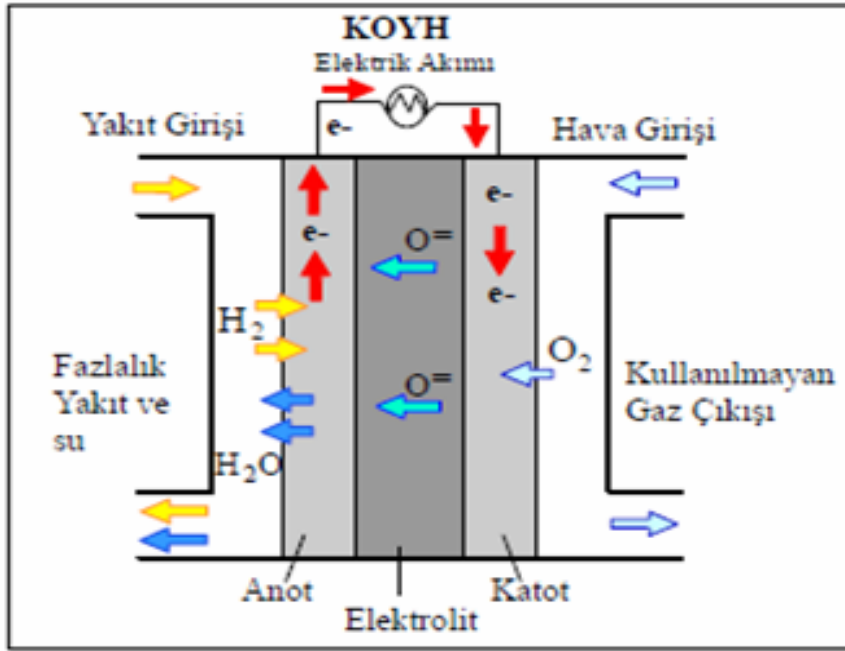
2. 150°C'nin üzerinde diğer inorganik asitlerden göreceli olarak daha düşük uçuculuğa sahip olmasıdır.

Her ne kadar bu teknoloji pazara sunulacak kadar olgunlaşmış gibi görünüyorsa da problemler hala vardır. Karbon veya grafit, hücrenin elektrot koşullarında ve gaz atmosferde termodinamik olarak kararlı değildir. Katot ömrü ve karbon kararlılığı en önemli problemdir. İşletim süresi için yapılan denemelerde 24 000 saate kadar ulaşılabilmiştir; ancak üreticiler 40 000 saate kadar yakıt pillerinin (% 5-7'yi geçmeyen verim kaybıyla) çalışacağını söylemektedirler. Üreticiler 40 000 saatten sonra hücre katodundaki karbon miktarının % 20 azaldığını belirtmektedirler. Kararlı hücrenin ömrünü uzatacak ve akım yoğunluğunu artıracak destek malzemesine yönelik araştırmalar halen devam etmektedir [5].

2.5.4.Katı oksit yakıt hücresi

Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH) sıvı elektrolit yerine sert seramikten yapılan elektrolit kullanır. Katı oksit yakıt hücreleri 1000°C'a ulaşan sıcaklıklarda çalışır. Çok yüksek çalışma sıcaklığından dolayı itriyum oksit ya da Zirkonyum oksit gibi katı seramikten yapılan malzemeler kullanılır. Bu materyal karışımı 800 °C'da O²⁻ iyonlarını iletir [23].





Şekil 2.7.Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi

Bu tip yakıt hücreleri, istenilen büyüklükteki sistemlere rahatça uygulanabilir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığından dolayı pahalı katalizör kullanımasınada gerek yoktur, yakıt doğrudan yakıt hücresinde kullanılabilir. Gaz geçişi düşük, elektrolitin elektronik iletkenliği yüksek olduğu için açık devrede teorik voltajın en az % 96'sını verebilmektedirler. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde CO₂ çevrimine ihtiyaç varken, bu tip yakıt hücrelerinde buna gerek yoktur. Yüksek sıcaklık ve yakıttan gelebilecek safsızlıklara toleransının çok yüksek olması bu tür hücrelerini daha da çekici kılmaktadır. Yakıt hücresinde açığa çıkan enerji kömür gazlaştırma ya da hidrokarbon yakıt dönüşümü için rahatlıkla kullanılabilir. Katı elektrolit oldukça kararlıdır ve sorun çıkarmaz. Sıvı faz olmadığından ara yüzey sorunları, gözeneklerden su taşması, katalizörü ıslatmanın gerekliliği gibi problemleri yoktur. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı açığa çıkan ısı elektrik enerjisi üretiminde de kullanılabilir. Termodinamik analizler elektrik veriminin % 80'in üzerinde olduğunu göstermiştir [24].

KOYH’de yüksek sıcaklıklarda çalışmanın dezavantajları da mevcuttur. Hücrenin çalışmaya yavaş başlaması, ısıyı kaybetmemek ve kullanıcıyı korumak için belirgin bir ısı muhafaza gerektirmesi dezavantajlarından biridir. Isı muhafaza gerektirmesi konut uygulamaları için uygun olabilir ancak ulaşım ve küçük ulaşım araçları için kabul edilebilir değildir. Yüksek çalışma sıcaklıkları aynı zamanda malzemeler üzerine kısıtlamalar getirir. Hücre çalışma sıcaklıklarında düşük maliyetli, yüksek dayanımlı malzemelerin geliştirilmesi bu teknolojinin yüzleştiği başlıca meydan okumadır.

2.5.5.Doğrudan metanollü yakıt hücreleri

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı enerjisine çeviren birçok yakıt hücresi çeşidi arasında Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri son yıllarda araştırmacıların oldukça dikkatini çekmektedir. PEM yakıt hücrelerinin başlıca iki türü olan hidrojen PEM yakıt hücreleri ve Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri (DMYH) yüksek verim elde edilmesini sağlamakla beraber, aynı zamanda geleneksel elektrik jeneratörleri için yer değişim kolaylığı sağlamaktadır [25].

DMYH’de teorik olarak Hidrojen yakıt hücrelerine yakın bir performans gösterebilmektedir ama bu teorik performansa ulaşabilmek için metanolün tam yükseltgenmesi ve metanol geçişinin engellenmesi gerekmektedir. Metanolü daha iyi yükseltgeyecek bir katalizör ve daha az metanol geçiren bir membran üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bunların yanında akım yoğunluğuna bağlı olan hücre potansiyelinin karakteristiği, üç ana kaybın sonucudur. Aktivasyon kaybı, ohmik kayıp ve konsantrasyon kaybı. Verilen fiziksel şartlarda, bu üç kayıp operasyon koşullarına, hücre sıcaklığı, reaktant basıncı, nem ve konsantrasyona bağlıdır. [26].

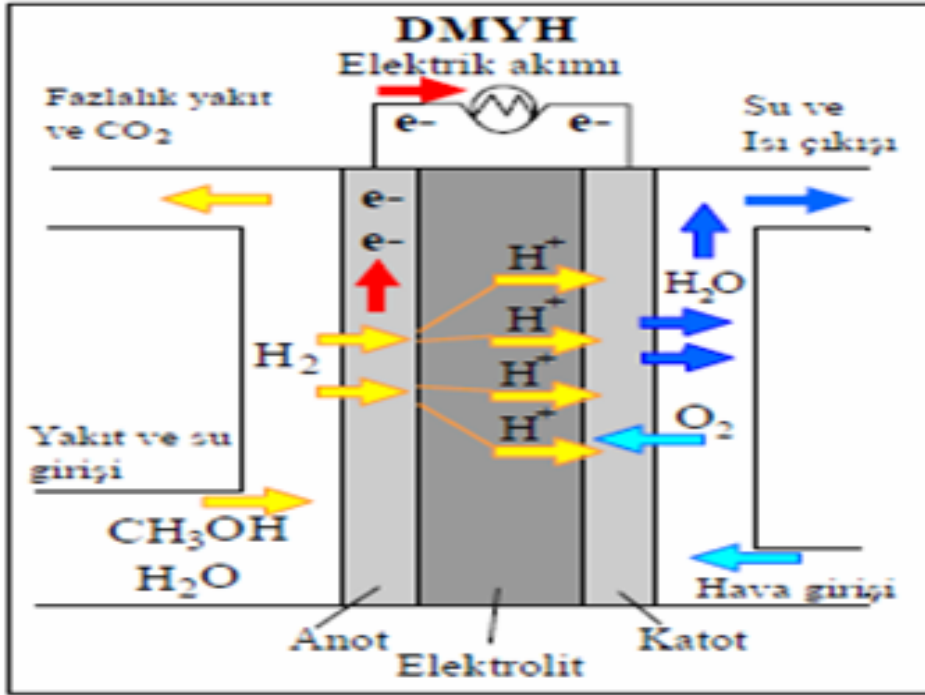
DMYH’de sıvı yakıtla çalışması sebebiyle yakıt hücresi çeşitleri arasında kullanım açısından daha ideal olduğu düşünülmektedir. Özellikle de taşınabilir sistemlerde, petrol dağıtım ağı gibi dağıtılabılır olması bir avantaj sağlamaktadır. Yakıt hücresi ile çalışan araçların uygulamalarında doğrudan metanollü yakıt hücreleri geniş bir yer

kaplamaktadır. Daha çok ulaşım ve taşınabilir sistemlerde kullanımı amaçlanmaktadır. Ancak metanol dolaşımı ve aşırı gerilim halen yakıt hücresinin performansını engellemektedir. Doğrudan metanollü yakıt hücresi ile ilgili araştırmalar; anot katalizörünün formülünün iyileştirilmesi, membran geliştirilmesi, katot zehirlenmesini engelleyecek katot katalizörü yapımı ve anottan katoda metanol göçü ile oluşan yakıt kayıplarının azaltılması üzerinde odaklanmıştır.

Doğrudan metanol kullanılan bu yakıt hücrelerinin çalışmalarında en öncelikli sırayı, kullanılan zarın seçiciliği, elektrolit yapısı ve katalizör seçimi almaktadır. Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, doğrudan metanollü yakıt hücrelerinde anotta oksidasyon verimini arttırarak yüksek akım yoğunluğu elde edilmesini sağlayan katalizör çeşidinin %50 Platin % 50 Rutenyum karışımı olduğu görülmüştür [27].

DMYH'de anot ve katot birbirinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Yakıt olarak sıvı metanol kullanılmaktadır. Anotta sıvı metanol (CH_3OH), su varlığında CO_2 , hidrojen iyonları ve elektronlara dönüşmektedir. Serbest elektronlar dış devreden geçirilerek akım elde edilmesi sağlanır. Oluşan protonlar diğer ürünlerden seçici özelliğe sahip olan polimer elektrolit zardan geçer ve katoda göç eder. Katotta hidrojen iyonları, havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Sistemde anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar:





Şekil 2.8.Doğrudan metanollü yakıt hücresi çalışma prensibi

Anot yüzeyi için seçilen katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek katalizörün metanollü hidrojene dönüştürme performansı, yakıt hücresinin performansını ve verimini doğrudan etkiler. Katot katalizöründen beklenen özellikler; metanol geçişi nedeniyle oluşan oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi, proton oksidasyonunu artırması, yüksek performansta düşük maliyete sahip olması olarak sıralanmaktadır

Doğrudan metanol yakıt hücresinin performansını arttırabilmek için üzerindeki çalışmalar pek çok alanda devam etmektedir. Düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve sıvı yakıt beslemesinin doğrudan uygulanması, bu hücreleri düşük ve orta derecedeki güç uygulamalarında kullanılabilir hale getirmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışabilmeleri (50-120°C) ve herhangi bir yakıt dönüştürücüsüne ihtiyaç duymamalarından dolayı, cep telefonu gibi oldukça küçük uygulamalardan, otomobil gibi büyük çaptaki uygulamalara kadar, değişik kullanım alanlarına sahiptirler.

En büyük dezavantajları metanolün düşük sıcaklıklarda hidrojen iyonları ve karbondioksit oksidasyonunda oldukça aktif katalizörlere ihtiyaç duymasındır. Bu durumda hücre maliyeti oldukça arttırmaktadır. Bir diğer dezavantaj ise metanolün toksik olmasıdır. Bütün bu dezavantajlar doğrudan metanol yakıt hücrelerinin gelişimi etkilemektedir. Maliyette oluşan problemler çözüldüğü zaman, bu tür hücrelerin gelecekte taşınabilir düşük ve orta güç ihtiyacına sahip sistemlerde kullanımının artacağı düşünülmektedir [28].

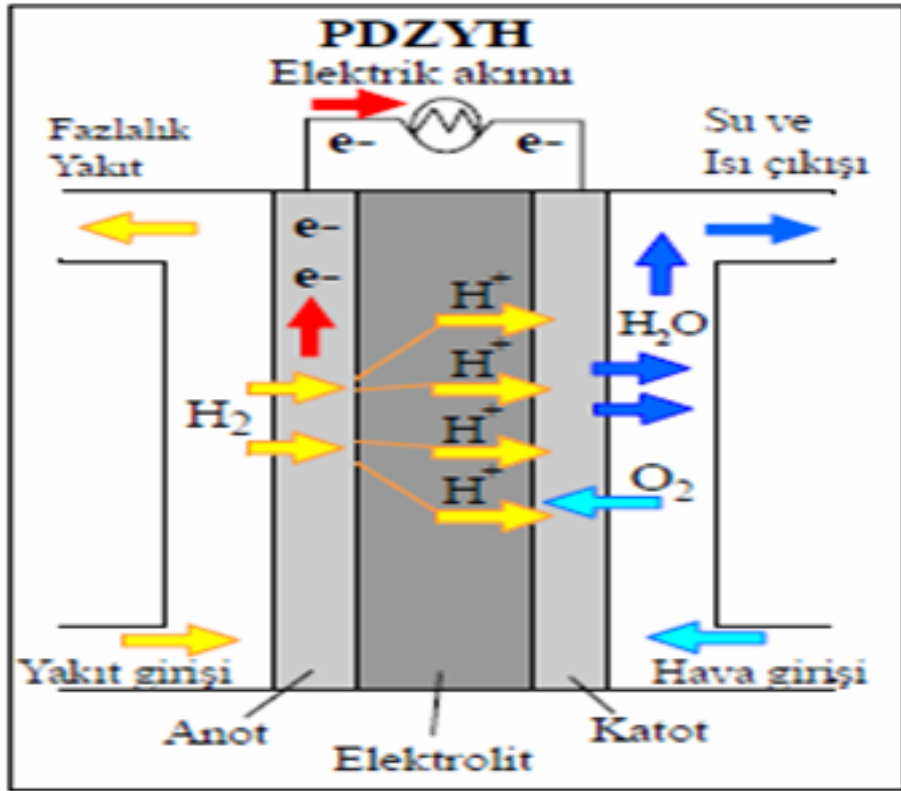
2.5.6.Proton değişim membran yakıt hücreleri

Proton değişim membran (PDM) yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığına sahip olduğu halde yüksek verimle sessiz çalışması, saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmaması gibi üstün özelliklere sahip olan türdür. PDM yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra; ilk olarak uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde kullanılmak amacıyla geliştirilmiştir [29].

PDM yakıt hücreleri diğer yakıt hücre çeşitleri içinde en çok gelecek vaad eden gruptur. Bu yakıt hücrelerine özellikle otomotiv sektöründen büyük talep gelmiştir. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları ve düşük sıcaklıklarda çalışıp, hızlı bir şekilde bu sıcaklık değerine ulaşmaları PDM yakıt hücrelerini cazip hale getirmektedir [30].

PDM yakıt hücreleri anot ve katot olmak üzere iki adet elektrot içerir. Bu elektrotlar birbirlerinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot tabakası da bir kenarından ince katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrot birleşimini oluştururlar. Anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar ile toplam hücre reaksiyonu sırasıyla Eş.2.26 – Eş.2.28’de verilmektedir.





Şekil 2.9.Proton değişim zarlı yakıt hücresinin çalışma prensibi

Hücresinin anot kısmından yakıt olarak hidrojen beslenir. Anotta platin katalizör eşliğinde hidrojen gazı, serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı çevrilirler. Ayrılan protonlar ise, polimer membran elektroliti geçerek katoda doğru yönelirler. Havadan gelen oksijen ve dış çevrimden gelen elektronlar katot bölmesinde birleşerek saf su ve ısı oluştururlar. Bireysel yakıt hücreleri yaklaşık olarak 0.6 volt güç üretirler. PDM yakıt hücreleri düşük güç seviyelerinde maksimum verimliliğe ulaşabilmektedirler.

2.6.Yakıt Hücresinde Katalizörler

2.6.1. Katalizörlerin önemi

Yakıt hücrelerinde anot ve katot taraflarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak için katalizörler kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde pek çok katalizör denenmiştir. Bu katalizörlerin içinde platin elementinin hem anotta hem de katotta bu reaksiyonları aktive ettiği görülmüştür. Ancak tek başına platin elementi ile bu reaksiyonlar için yeterli olmamakta hem de bu aktivasyon için çok miktarda platin harcanmaktaydı. Platin elementinin çok pahalı olması sebebiyle kullanım miktarını azaltmak ve reaksiyonların aktifliğini arttırmak için birçok çalışma yürütülmektedir.

Katalizör yüzey alanını arttırmak her iki temel amacı sağlamaya yönelik ilk adımdır. Bunun için birkaç farklı yönde çalışmalar yürütülmüştür. İlkinde platin tanecikleri karbon destekler üzerine yerleştirilmiştir. Değişik Pt/C oranlarında saf platine nazaran çok daha yüksek yüzey alanı değerleri, dolayısıyla aktiflik gözlemlenmiştir. Bir başka çalışmada platin taneciklerinin boyutlarını küçültmeye yönelik bir çalışmadır. Ne kadar küçük boyutlu tanecikler elde edilip kullanıldıysa yüzey alanı ve aktiflik değerleri o oranda artmıştır. Yüzey alanını ve aktifliği arttırmak için daha yüksek yüzey alanına sahip karbon destekleri kullanılmıştır [31].

Platinin PEM tipi yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılması maliyeti arttırmaktadır. Platin miktarını azaltmak için, platin ile başka metallerin alaşımları kullanılmaktadır. Diğer metallerinde yakıt hücrelerine dahil edilmeye çalışılması maliyetlerinde düşmesine sebep olacaktır.

Platinin tek başına yakıt hücrelerinde tek başına kullanılması, 0,3 – 0,4V'a kadar katodik gerilim kaybına sebep olmaktadır. Bu düşüşü engellemek için günümüzde bunun üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Katodik hücre potansiyelindeki düşüşü engellemek ancak platinden daha aktif bir katalizör sistemi geliştirmekle mümkün olabilir[32].

Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler anot ya da katot bölmesinde kullanılır. Katalizörler yükseltgenme veya indirgenme basamaklarına, potansiyellerine ve kullanılacak yakıtın cinsine göre uygun bölmede kullanılır. Yaptığımız bu çalışmada kullandığımız katalizörler anot bölgesi için hazırlanmıştır.

2.6.2. Yakıt hücreleri için katalizör hazırlanması

Yakıt hücreleri için yüksek performanslı katalizör hazırlayabilmek için dar bir partikül aralığı ve oluşan nanopartiküllerin aynı bir bileşimde olması gereklidir. Bunlardan ilki katalizörün bir şekilde gaz geçirgen tabakanın üzerine aktarılması ile başlayan yaklaşımdır. Diğeri ise katalizör tabakalarının zarın iki tarafına aktarılması ile yakıt hücresi hazırlamaya çalışmaktır. Her iki yaklaşım için de katalizör çamuru hazırlanması gerekmektedir [31].

Katalizör çamuru hazırlamak için bir kaba katalizör ve katalizör madde ağırlığının 3 katı distile su konulur. Sonra katalizöre ağırlığının % 15-25'i kadar nafyon çözeltisi konulur. Nafyon konulmasının nedeni ise bağlayıcı ve H^+ iyonlarının geçişini kolaylaştırıcı olmasıdır. Nafyon eklendikten sonra katalizör ağırlığının 10 katı kadar su konulur. Daha sonra 2–3 misli kadar izopropanol ve su miktarına yakın bir miktar propandiol eklenir. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken alkolünde uçması sağlanır. Karıştırma işlemi çamur kıvamına gelene kadar devam eder. Böylelikle katalizör çamurumuz hazırlanmış olur.

Katalizör çamurunun karbon kâğıdına ya da teflon kâğıda kaplanmasında 4 tane çok kullanılan yöntem vardır. Bunlar en basit halde bir fırça ile katalizör çamurunu istediğimiz yere sürmek, baskı makinesi ile ipekten geçirmek, çamuru sprey haline getirip püskürtmek ve hassas püskürtme ile yüzeyin kaplanmasıdır.

Fırça ile katalizör çamurunun sürülmesi

Katalizör çamuru bir yere kaplanmak istendiğinde bir fırça ile içinde bulunduğu kaptan alınır ve istenen yere sürülür. Kaplamanın homojen elde edilmesi çok zordur ve katalizör kaybı çok yüksektir.

Baskı makinesi ile ipekten geçirmek

Katalizör çamuru belli kısmı açık bırakılmış ipek bir ekranın altına geçirmeyen kısmına yerleştirilir. Bu sırada bu ekranın altına teflon film yerleştirilir. Bu teflon filmin baskı sırasında hareket etmemesi için aşağıdan vakum ile film yüzeye yapıştırılır. Vakum ufak bir pompa ile sağlanır, üzerine birçok ufak delik açılmış metal bir parça ile teflonun her tarafına eşit vakum uygulanması sağlanmıştır.

İpek ekranın geçirmeyen kısmına konmuş katalizör çamuru bir ravle ile geçiren kısmın üzerine doğru ittirilir ve böylece katalizör alt tarafa geçmiş olur. Teflon filmler baskıdan önce ve sonra tartılarak ne kadar katalizör çamurunun kaplandığı belirlenir. Bu işlem istenen yükleme oranına göre birçok kez tekrarlanabilir.

Sprey ile kaplama

Katalizör çamuru akışkanlığı yüksek hale getirilir ve ucunda spreyci olan bir kaba konulur. Kaplama yapılmak istenen alana püskürtülür ve daha sonra viskoziteyi sağlayan alkolün buharlaşması beklenir. Homojen bir dağılım elde etmek hayli zordur.

Hassas püskürtme ile kaplama

Bu yöntemle kaplama dış ortamdan etkilenmeden, vakum altında her tarafa homojen bir şekilde kaplanması sağlanır. Diğer yöntemlere nazaran daha pahalı bir ekipman gereklidir ve kaplanacak malzeme özel olarak makineye uyumlu bir şekilde

hazırlanmalıdır. Bu yöntem ile çok düşük yükleme oranları ile çok yüksek aktif yüzey alanı değerleri elde edilebilmektedir.

2.6.3.Karbon kağıt

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

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

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

Vulcan türü karbon siyahı yüzeyinde aynı zamanda oksit formunda fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde çok fazla miktarda yüzey oksitlerinin mevcudiyeti karbonun hidrofilliğini artırır. Elektriksel iletkenliğini azaltır ancak reaksiyon hızının artmasına katkıda bulunur. Bu nedenle katalizörden sağlanan fayda destek malzemesine ait yüzey özelliklerinin artırılması ile artırılabilir. Karbon yüzeyinde metalin dağılımı, oluşacak metal partiküllerin boyutu, partiküllerin desteğe olan bağlılığı, sinterleşme ve karbonlaşmaya olan kararlılığı gibi özelliklerin

tamamı karbon yüzeyine bağlıdır. Ayrıca karbon yüzeyinde bulunan + ve – yüklü siteler ile metal iyonları arasındaki elektrostatik ilişki, destek yüzeyine metal yüklemesi ve dispersiyonuna etki eder. Karbon yüzeyinin kimyasal kompozisyonu, katalizör çekirdeklerinin nerede ve nasıl bulunacağına karar verilmesinde önemli rol oynar [44].

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

Yapılan çalışmalarda Vulcan XC 72'den sağlanan faydanın düşük olmasının en temel nedeni, yüzey porlarında mikroporların yoğun olması (%43) ve bunların 2nm'den küçük olup, reaktanların bu porlar içerisine giriş zorluğu nedeniyle çok az yada hiç elektrokimyasal aktivite göstermemeleridir. Sonuçta daha fazla platin sarfıyatı yapıldığı halde yüksek performans ve yüksek güç yoğunluğu sağlanamaz.

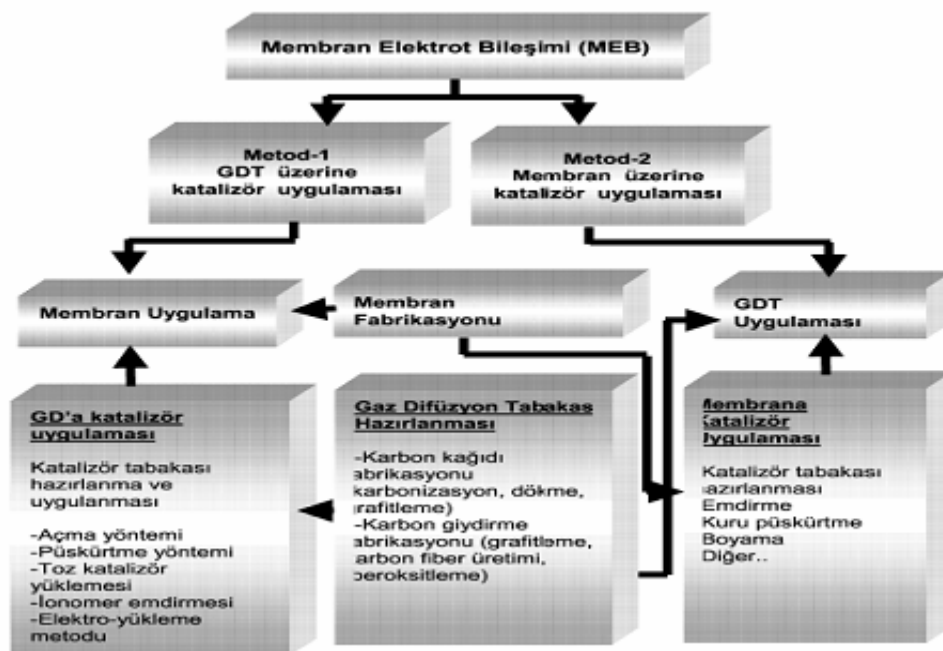
Yüksek platin sarfıyatı yüksek maliyetlere yol açar. Bu da PEM tipi yakıt hücreleri için hazırlanan katalizörlerin neden nano boyutta hazırlanmasının gerekli olduğunu açıklar. Böylelikle 2 nm'den küçük olan mikroporları düşünüp, 2 nm altında katalizörler hazırlanabilirse mikroporlardan sağlanan fayda artmış olacak ve böylece vulcan yüksek partikül durumuna göre daha yüksek yüzey alanlıymış gibi davranacaktır. Aynı zamanda daha küçük partikül boyutlu katalizörler halinde iletken vulcanla olan temas yüzeyi artacak ve neticede daha yüksek akım elde edilebilecektir.

2.6.4. Gaz difüzyon destek tabakaları

Yakıt hücrelerinde anot ve katot kısmında olmak üzere destek tabakaları bulunmaktadır. Gaz difüzyon tabakaları reaksiyonlara direk olarak katılmasa bile çok önemli fonksiyonlara sahiptir.

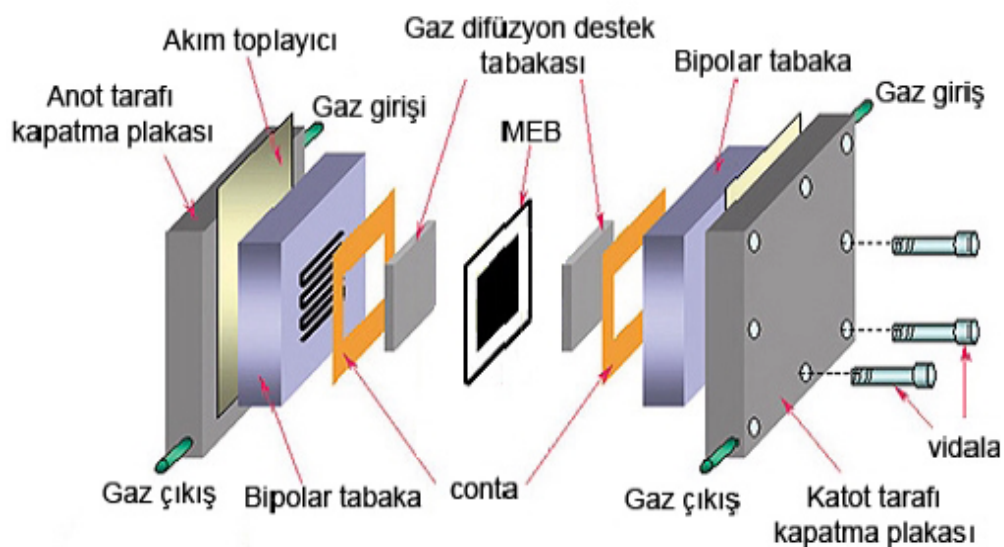
1. Gözenekli yapıda olmasından dolayı, tepkimeye giren gazların elektrot üzerindeki katalizörlere daha iyi şekilde difüzlenmesini sağlar.
2. Reaksiyon sonucu meydana gelen suyun katalizörden uzaklaşmasını sağlar ve hücrede olası bir taşmayı engeller.
3. İletken yapılarda olmasından dolayı katalizör tabakalarının bipolar tabakalara elektriksel olarak bağlanmasını sağlar.
4. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ısının katalizörlerden bipolar tabakalara doğru aktararak uzaklaşmasını sağlar.

Gaz difüzyon tabakalarında (GDT) en iyi sonuç karbon fiber kâğıt ve karbon kumaş gibi dokuma malzemelerden elde edilmiştir. GDT'nin yakıt hücrelerinde kontak direncini azaltabilmek için iyice sıkıştırılması gerekmektedir. Karbon kumaş dokumalarının, karbon kâğıda göre sıkıştırılabilirliği oldukça fazladır.



Şekil 2.10.Membran elektrot bileşimi hazırlama yöntemleri

Karbon kâğıt kullanmamızın avantajlarını belirtmiştik. Önemli avantajlarından birisi de, yakıt hücrelerine uygulanabilirliğinin kolay olmasıdır. Birçok hazırlık gerektiren ön işlemlere gerek duymadan direk olarak hücreye konulmasıdır. Bu çalışmada katalizörümüz, hücremizin anot kısmına yapıştırarak yerleştirilmiştir.



Şekil 2.11.Genel olarak yakıt hücresinin bileşimleri

2.6.5. PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizör çeşitleri

Önceleri yakıt hücrelerinde, katalizör olarak Pt tabanlı elektrot kullanarak yakıtların oksidasyonu çalışıldı. Ancak Pt'nin pahalı bir katalizör olması sebebiyle Pt dışındaki alternatif katalizör çalışmalarına önem verilmiştir. PEM tipi yakıt hücrelerinde yakıtların oksidasyonu için gerçekleştirilen alternatif katalizör çalışmalarında en iyi sonuç veren katalizörlerden birisi de nikeldir. Bu sebeple nikelin alkollere ve diğer yakıtlara karşı katalitik reaksiyonuyla ilgili pek çok çalışmalar yapılmıştır.

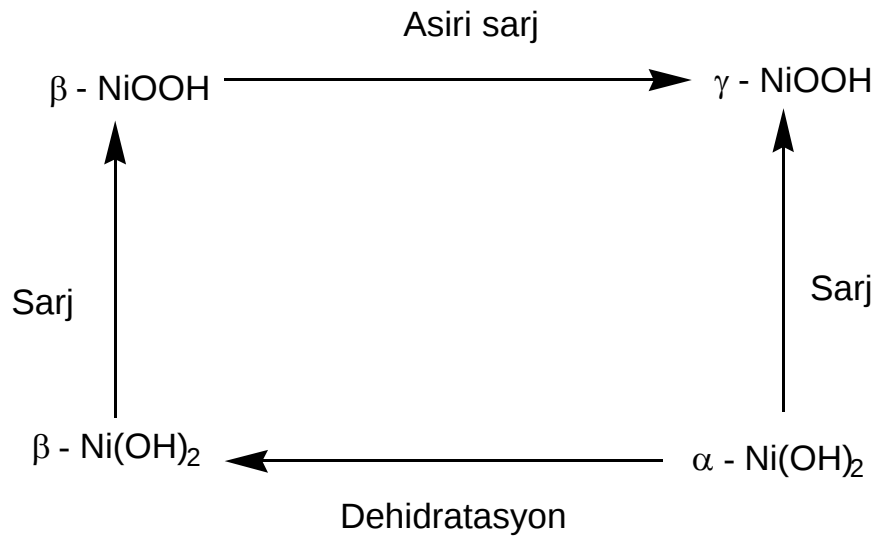
Küçük organik bileşiklerin, nikel elektrot üzerinde elektrokatalitik olarak yükseltgenmesi 1970'li yıllardan sonra geniş ölçüde çalışıldı. Bu çalışmalarda alkoller, aminler ve glikoz molekülleri kullanıldı. Bu maddeler içinde alkoller, direkt alkol ile çalışan yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi sebebiyle özel bir ilgiye sahipti. Bu yakıt hücrelerinde geriye doğru kazanım olması, düşük maliyet ve geleneksel araçlarda petrol gibi yakıtlara alternatif olması oldukça avantaj sağlamaktaydı.

Havaya açık bazik bir çözeltide nikel, çözünmüş olan oksijenle Ni(OH)_2 tabakasını oluşturmak üzere reaksiyon verir. Ni(OH)_2 alkali bataryalarda pozitif elektrot olarak kullanıldığından sentezi ve özelliklerinin incelenmesi büyük önem taşır. Alkali yakıt hücrelerinde nikel oksit ve nikel alaşımları anot materyali olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni onların yüksek korozyon dirençleri, düşük maliyetleri ve O_2 eldesi için yüksek elektro katalitik aktiviteleridir. Ni anotlar, O_2 eldesinde oldukça çok kullanılır[33].

Ni(OH)_2 , 400-600 mV aralığındaki potansiyelde NiOOH 'e dönüşür. Bu potansiyel değeri ortamın pH'ına bağlı olarak değişir. pH'ın azalması, redoks çiftinin anodik kaymasına bağlantılıdır. Pek çok literatürde bu reaksiyonlar kantitatif analizlerde kullanıldığı bilinmektedir[34].

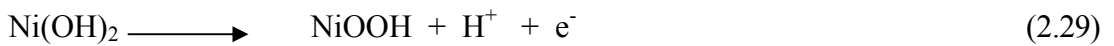
Nikel hidroksit elektrotunun yüzeyinde $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, $\beta\text{-NiOOH}$ ve $\gamma\text{-NiOOH}$ olmak üzere dört fazın mevcut olduğu voltamogram çalışmaları üzerinden bilinmektedir. $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 'in oksidasyonu ile $\beta\text{-NiOOH}$, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 'nin

oksidasyonu ile γ -NiOOH oluşur. Alkali çözeltilerde α -Ni(OH)₂ ve β -Ni(OH)₂ 'in dehidratize olmasıyla β -NiOOH ve γ -NiOOH oluşur. β -NiOOH fazın alkali çözeltilerde yüksek elektrokimyasal performans vermesi sebebiyle iyi bir elektro aktif malzeme olarak kullanılmaktadır. Tüm bu dönüşümler Gamez ve arkadaşları tarafından aşağıdaki dönüşüm şeması ile gösterilmiştir [35].

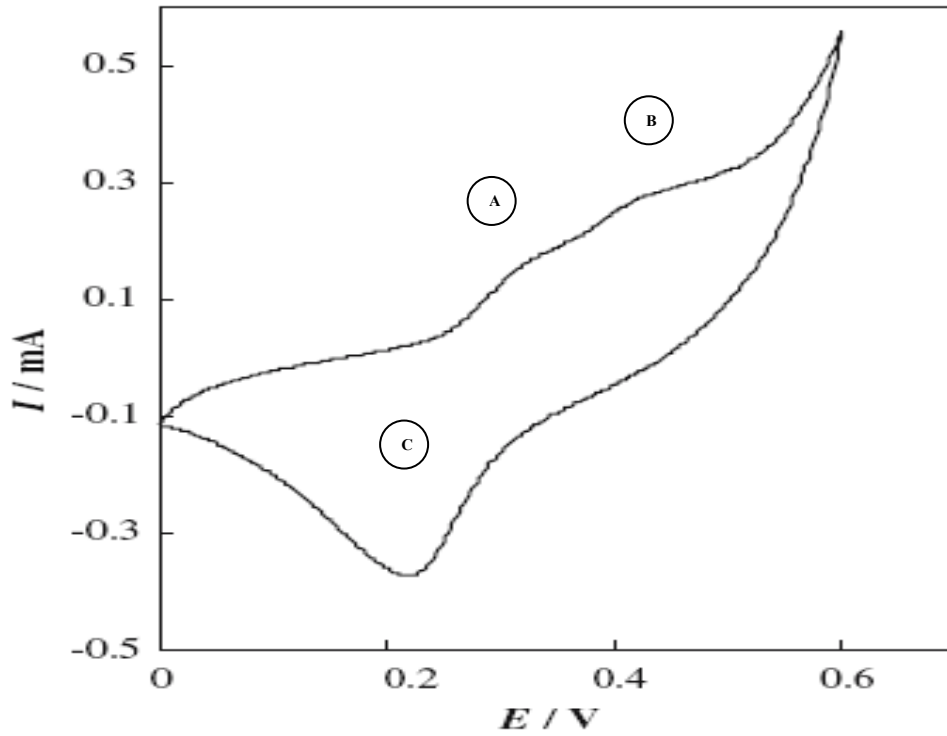


Şekil 2.12.Nikele ait hidroksit ve oksit hidroksit dönüşümlerini gösteren şema

Nikel katalizöre ait olan dönüşümlü voltamogram çalışmalarımızda, katodik yönde 0-200 mV aralığında görülen pik ise β -Ni(OH)₂'e aittir. β -Ni(OH)₂ ile α ve β NiOOH bileşikleri arasında alkali ortam da meydana gelen geçişler şu şekildedir;



Bu redoks tepkimesine ait dönüşümlü voltamogram şekil 2.13'de görülmektedir. NiOOH'in α ve β fazlarının varlığını voltamogram eğrisi üzerinde örtüşmüş olarak görmekteyiz.



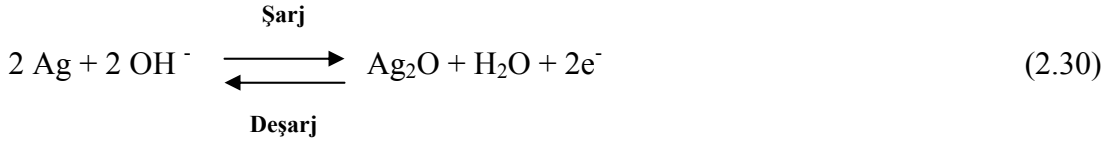
Şekil 2.13. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve NiOOH dönüşüm voltamogramı

Şekil 2.14 de A, B ve C ile gösterilen pikler Ni katalizöre ait fazlara işaret etmektedir. Dönüşümlü voltamogram eğrisinde anodik bölgede görülen, 0,34 ve 0,44 V'da A ve B numaralı bölge NiOOH 'in α ve β fazlarıdır. Katodik bölgede 0,22 V'da görülen, C piki ise $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'nin β fazına aittir.

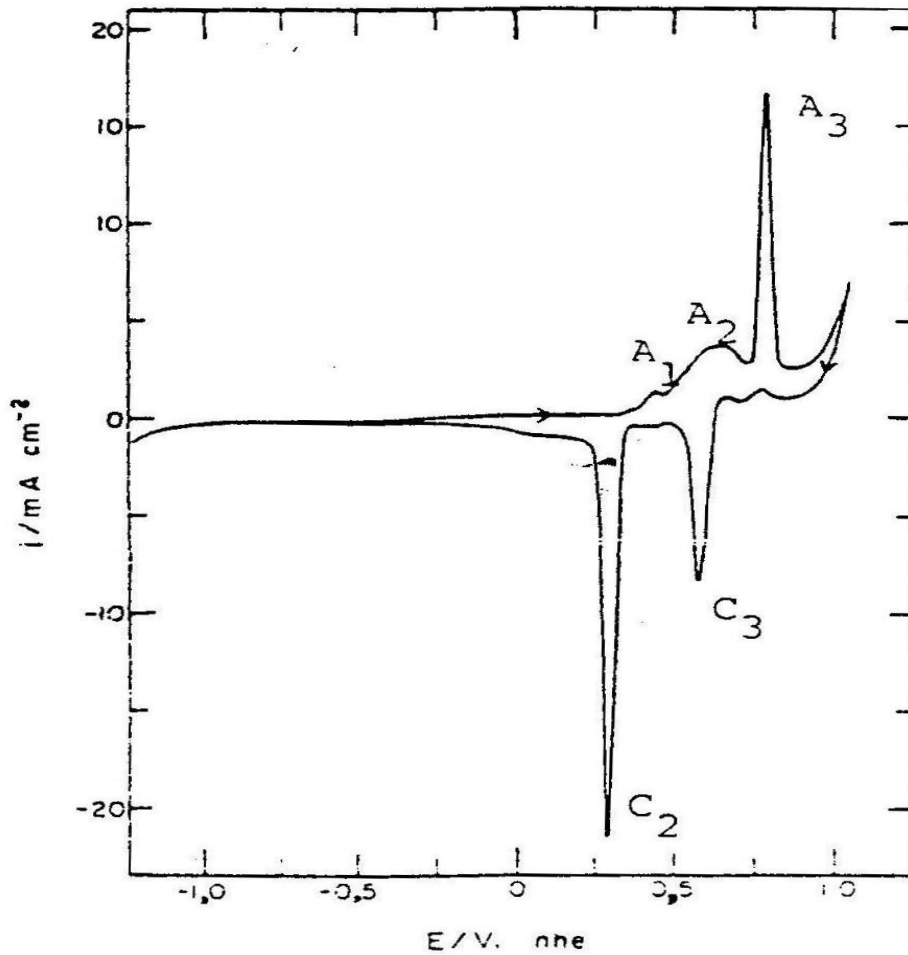
Ortamin pH'ına bağlı olarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / NiOOH redoks çiftinin dönüşüm potansiyeli anodik veya katodik yönde kayma yapabilir[34].

Yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılan metallerden birisi de gümüş elementidir. Yakıt hücrelerinde gümüş metali genellikle katot katalizörü olarak kullanılmaktadır. bu çalışmada, gümüş elementinin kendisi anot katalizörü olarak denenmektedir.

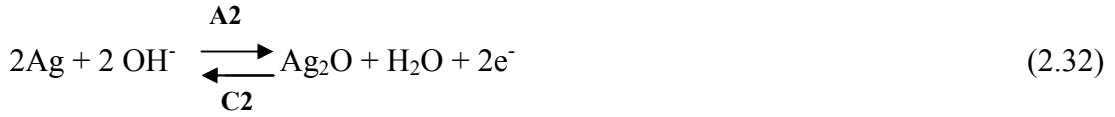
Alkali çözeltide gümüş metali, OH^- iyonlarıyla Ag_2O tabakasını oluşturmak üzere reaksiyon verir. Nano yapılandırılan Ag_2O , yüksek potansiyellerde hızlı şarj/deşarj yönlenmesine sahiptir. Bu yüzden elektrokimyasal kapasitörler için nano yapıdaki elektro aktif $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ kullanılmaktadır[36].



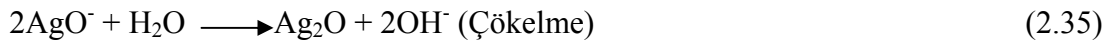
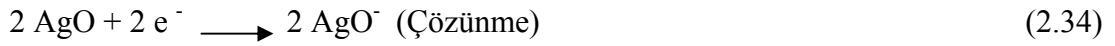
Ponud, Mac donald ve Tomlinson gümüş katalizörün yapısında bulunan fazlara ait dönüşümlü voltamogramlardaki piklerin yerlerini ve bunlara karşılık gelen reaksiyonları şu şekilde tanımlamıştır[37].



Şekil 2.14. Ag ve fazlarına ait olan dönüşüm voltamogramı [Aksu L.,1989];



Miller yaptığı çalışmalarda AgO'nun hemen hemen tamamının indirgenmesiyle yüzeyin tamamen Ag₂O ile kaplandığını ileri sürmüştür.



Çıplak ve kaplanmış yüzeylerde ise aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir:



Burstein ve Newman 1980 yılında yaptıkları çalışmalarda Ag'nin 1 M KOH çözeltisindeki oksidasyonu üzerinde aşağıdaki sonuçları elde etmiştir.

- Ag metalinin KOH içinde AgO-Ag₂O tersinir potansiyelinden en az 700 mV daha negatifteki potansiyellerde oksitlenmiş bir yüzey tek tabakası ile kaplıdır.
- Ag'de KOH içinde biri -350 ile -50 mV diğeri de +50 ile +350 mV (SHE) arasında iki tane tek tabaka ile kaplama şekli mevcuttur. Bu tek tabakalar sırasıyla AgOH ve Ag₂O olduğu sanılmaktadır.
- $2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ reaksiyonunun tersinir potansiyelinin altındaki bir potansiyelde Ag₂O oluşumu mekanizmalı bir reaksiyonla meydana gelir.

2.6.6.Yakıt hücrelerinde yakıt seçimi

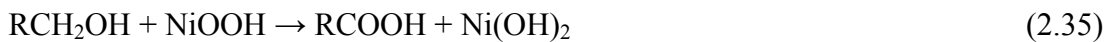
PEM tipi yakıt hücreleri geleneksel bataryalara ve jeneratörlere, taşınabilir güç kaynağı olarak alternatiftir. Bu hücrelerde kullanılacak olan yakıtın seçimini için pek çok faktör etkiler.

- * Hacimsel yoğunluk
- * Kütsel yoğunluk
- * Yakıt taşıyıcısının ağırlığı ve kullanım ömrü
- * Kimyasal enerjinin, elektrik enerjisine dönüşüm verimi

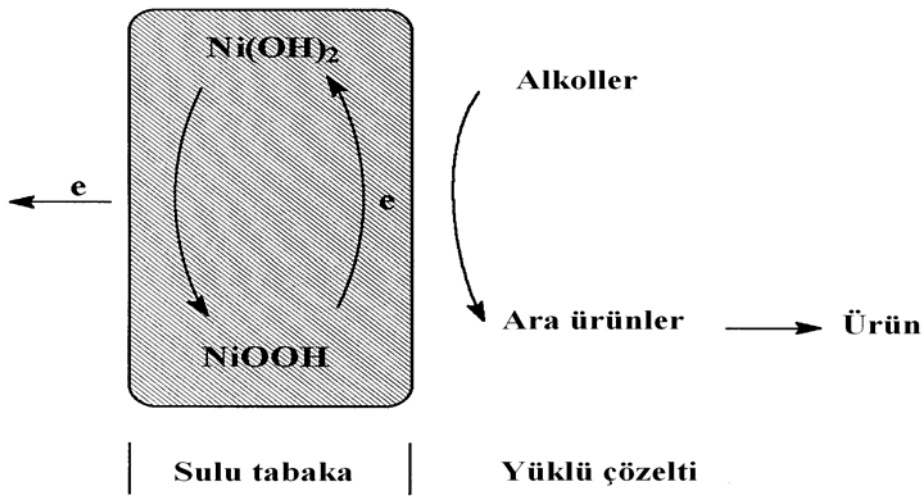
Yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan yakıt hidrojendir. Hidrojen kaynağı olan başka yakıtlar ise dolaylı yakıt olarak kullanılırlar. Metanol, etanol, NaBH_4 , H_2O_2 , doğal gaz, benzinli çalışan yakıt pilleri bulunmaktadır. Metanol ve NaBH_4 ise dolaylı yakıt oldukları gibi doğrudan yakıt olarak da kullanılabilme özelliğine sahiptirler.

Kullanılan yakıtların, katalizörler eşliğinde yükseltgenmesinden oluşan elektronlar katoda gider ve bu esnada elektrik akımı meydana gelir. Yakıt hücrelerinde katalizörler bu reaksiyonların hızlı yürümesini sağlarlar[38].

Alkali ortamda $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / NiOOH katalizörü birincil alkollerı yükseltgeyerek organik asitlere dönüşmesine neden olur. Bu reaksiyonun mekanizmaları şu şekildedir.



Alkali ortamda Ni(OH)_2 / NiOOH katalizörleri kullanarak birincil alkollerin oksidasyonu ile organik asitlere dönüşüm mekanizması Fleischmann ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. Kowal ve arkadaşları bazik ortamda metanolün nikel katalizörde elektrokimyasal oksidasyonunu incelemiştir. NiOOH multi-katmanlı elektrot yüzeyinde metanolün oksidasyonu 0,36-0,44 V (vs SCE) potansiyel aralığında iki aşamada gerçekleşir. 0,45 V'dan daha yüksek bir potansiyelde daha fazla oksidasyon sebebiyle karbonat iyonları meydana gelmektedir [39].



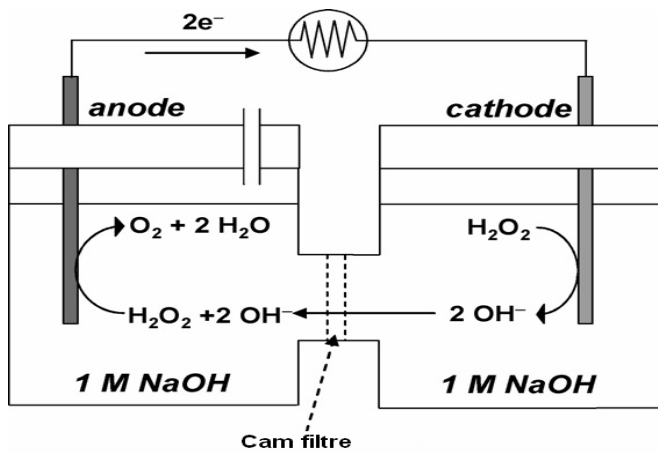
Şekil 2.15. Ni/NiOOH katalizör eşliğinde alkolün yükseltgenme tepkimesi [40]

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılmaya başlanan elektrolitlerden birisi de H_2O_2 'dir. Daha önceki yapılan çalışmalarda H_2O_2 'nin elektrokimyasal davranışları hakkında daha fazla bilgi sahibi olabilmek için Nikel elektrot Au, Ag, Pt ve Pd elementleriyle karşılaştırıldı[41]. H_2O_2 çözeltisinin elektrokimyasal oksidasyonu için kullanılan nikel katalizörler oldukça iyi sonuç vermiştir.

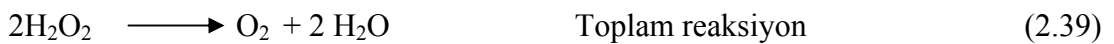
Ni elektrot üzerinde H_2O_2 kolayca oksidasyon tepkimesi verir. Öte yandan, Pt ve Pd elektrotlar da H_2O_2 çözeltisinde yüksek aktiviteyle oksidasyon ve redüksiyon tepkimesi verir. Bu arada her iki katalizör yüksek elektrokimyasal aktivitesi sebebiyle H_2O_2 'nin ayrışmasına ve ara ürün olarak oksijen oluşmasına sebep olur. Bu da yakıt hücrelerinde güvenlik sorununa neden olacaktır. Pt ve diğer soy metaller,

aşırı oksijen oluşturmaları sebebiyle yakıt hücrelerinde yüksek derecede potansiyel azalmaya sebep olmaktadır [42].

H₂O₂ yakıt olarak kullanıldığı yakıt hücreleri H-tipi yakıt hücreleri olarak bilinmektedir. H-tipi yakıt hücrelerinde yakıt olarak H₂O₂ kullanılarak elektrokimyasal olarak performanslarını ölçmek mümkündür. H-tipi hücreler, cam filtre ile iki bölmeye ayrılır. H-tipi yakıt hücreleri ve bu hücrelerde bazik ortamda meydana gelen olası reaksiyonlar şu şekildedir.



Şekil 2.16.H₂O₂ yakıt hücresi



H₂O₂'nin alkali ortamda Ni(OH)₂ / NiOOH katalizörü eşliğinde su ve oksijen gazına dönüştüğü görülmektedir.

Yakıt hücrelerinde, yakıt olarak kullanılan, yüksek hidrojen depolama imkânı olan Sodyum borhidrür ile ilgili çalışmalar oldukça ilgi görmektedir. NaBH₄ örneği yüksek gravimetrik hidrojen kapasitesine sahiptir (Kütlece %10,6 Hidrojen). Ayrıca NaBH₄ kullanımı kolay, güvenli ve kolayca taşınabilir bir yakıttır.

Doğrudan bor hidrürlü yakıt hücreleri, teorik olarak yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek hücre gerilimine sahiptir.

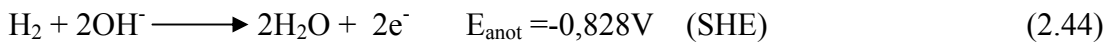
NaBH₄ sulu alkali ortamda sekiz elektron üreterek BO₂⁻'ye yükseltgenir[43]. Doğrudan bor hidrürlü yakıt hücrelerinde (DBYH) alkali ortamda anot, katot ve toplam reaksiyonları;



Doğrudan borhidrürlü yakıt hücreleri için hidrolize olmuş BH₄⁻ iyonlarının kendiliğinden ara ürünlü geçişle BO₂⁻ iyonlarına dönüşmesi büyük bir problemdir. Bu geçişin genel denklemi;



Doğrudan borhidrürlü yakıt hücrelerinde (2.43) 'de gösterilen reaksiyon sebebiyle anot üzerinde hidrojen varlığı oluşması aşağıda belirtilen reaksiyonun da gerçekleşmesine sebep olur;



Genellikle anot katalizörü olarak kullanılan Nikel, var olan fazları sayesinde metanol, etanol, H₂O₂ ve NaBH₄ gibi yakıtların yükseltgenerek elektrokimyasal tepkime vermesini sağlar. Gümüşün de nikel katalizör gibi mevcut fazları bulunmaktadır. Bu fazlar sayesinde kullanılan yakıtların yükseltgenmesini sağlar ve nikel katalizördeki gibi aynı yükseltgenme ürünlerinin oluşmasını sağlar[44].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sunulan tez kapsamında, yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, karbon kağıt destekli metal katalizörler hazırlanmış ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk önce, karbon kâğıt aktifleştirilmiş ve ardından üzerine nikel, gümüş ve nikel-gümüş metalleri karbon destek üzerine NaBH_4 vasıtasıyla indirgenmiş ve elde edilen katalizörler karakterize edilmiştir. Elde edilen katalizörler farklı elektrolitler içinde elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar üç ana grupta toplanabilir. Birinci grupta, karbon kâğıt aktif hale getirilmiş olup üzerine nikel, gümüş ve nikel-gümüş metal iyonları uygun indirgeyici ajanlarla biriktirilerek katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey analizleri ve bileşimleri için XRD, SEM ve EDAX analizleri ile belirlenmiştir.

İkinci grupta, farklı elektrolit çözeltiler içinde hazırladığımız katalizörlerin elektrokimyasal davranışları incelenmiş olup hücredeki akım ve yük miktarındaki artışa katkısı ölçülmüştür. Üçüncü grupta, hazırladığımız katalizörler içinde elektrokimyasal olarak yüksek aktivite gösteren katalizörün gerçek yakıt hücresinde testleri yapılmıştır. Teorik olarak bulduğumuz deneysel verilerin gerçek bir yakıt hücresinde aynı sonuçları verip vermediği gözlemlenmeye çalışılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Sodyum Borhidrür(NaBH_4)	(merck)
Hidrojen Peroksit(H_2O_2)	(merck)
%99.9'luk Metanol(CH_3OH)	(merck)
%99.9'luk Etanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	(merck)

Nikel klorür($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	(merck)
Gümüş nitrat(AgNO_3)	(merck)
Potasyum klorür(KCl)	(merck)
Potasyum hidroksit(2 M KOH)	(merck)
Derişik hidroklorik asit(HCl)	(merck)
Derişik amonyak(NH_3)	(merck)
Karbon kağıt	Freudenberg FCCT KG (H2315I3C1)
Deiyonize su (18 Ω)	

Karbon kâğıt yüzeyini aktifleştirmek için 0,4 M HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Katalizörlerin hazırlanması için gerekli nikel ve gümüş elementleri; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 metal tuzlarından sağlanmıştır. Ortamın pH'ını 11'e ayarlamak için derişik amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmalarımızda sodyum borhidrür bileşigi hem metal iyonlarını indirmek için hem de yakıt bileşeni kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri analizleri ölçümleri, 2 M KOH üzerine metanol, etanol, sodyum borhidrür ve hidrojen peroksit eklenmek suretiyle yapılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin yıkanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

Çalışmamızda katalizör yüzeyini arttırabilmek için destek madde olarak karbon kâğıt kullanıldı. Karbon kağıt kullanılmasının, toz karbona göre bir çok avantajı vardır. Mekanik dayanıklılığının yüksek olması, kullanılan çözeltilere batırılıp çıkarılmasındaki kolaylık ve santifürüj ile ayırma gibi işleme gerek duyulmaması karbon kâğıdın avantajlarındandır.

Deneyisel çalışmamızda, Almanya'da özel olarak üretilen ve mekanik dayanıklılığı yüksek olan Freudenberg H2315 I3 C1 marka karbon kağıt kullanılmıştır. Kullanılan karbon kâğıda ait teknik özellikler;

Kâğıdın sıklığı	260 μm
Yüzey ağırlığı	145 g/m^2
Yüzey direnci	0.8 W
Alan başına akım geçirgenliği	3 $\text{l/m}^2.\text{s}$
Düzlem hava geçirgenliği	2 μm^2
Gerilme direnci	80 N/50mm

Karbon kâğıdımız mikro göznekli yapıda ve hidrofob yapıya sahiptir. Hidrofobik yapıyı ancak yüzey işlemleri ile aktif ve hidrofilik hale getirilmiştir.

3.2. Analizde Kullanılan Yöntemler ve Cihazlar

3.2.1. X-ışını kırınım analizleri(XRD)

XRD (X-ışını kırınımı) katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. X ışınları oldukça küçük dalga boyuna sahip olduğu için katı maddelerin iç yapısını aydınlatmada kullanılır. XRD yöntemiyle yığın fazın yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek mümkündür. Bu analiz yönteminin de X ışınlarının kristali yapıdaki kırılımı ve yansımından yararlanılır.

X ışınları kristallere çarptığı zaman düzenli biçimde dizilmiş atomlar tarafından Bragg Brentano yansıma şartına göre belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristale gelen ışın demeti ile çıkan ışın demeti arasındaki yansımalar, birçok farklı atom düzeninin olduğunu gösterir. Yani yansıyan X ışınları kristal yapı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar[45].

Bir numuneden 5-6 mg alınır ve üzerine monokromatik X ışınları gönderilir. Numune belirli bir ekseninde döndürülerek X ışınlarının örgü düzeninde yansıması sağlanır. Gelen ışın ile örgü düzlemi arasında θ açısı oluşur. Bu açı ile örgü düzlemleri arasında bir bağıntı vardır.

$$n\lambda = 2b = 2d \sin \theta \quad (\text{Bragg Yasası}) \quad (3.1)$$

Bu eşitlik sayesinde katmalar arası uzaklığı gösteren d 'yi buluruz. Kristalin yapısı d uzaklığı ve θ açılarıyla karakterize edilir. Elde edilen katalizörlerin oksit yapılarını belirlemek için D8-Discover x-ışını kırınımı cihazı kullanılmıştır.

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopu-SEM (Scanning Electron Microscopy)

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

- 1) Elektronların örnek içinden enerji kaybına izin vermeksizin doğrudan yani yansıma ya da kırılma yapmadan geçebilme oranları örnek kalınlığına bağlıdır. Işınları güç kaybı da örneğin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. Bu çeşit elektronlar taşıyıcı elektronlardır ve örneğin fotoğrafının iki boyutlu görülmesini sağlarlar.
- 2) Elektronlar örnek içindeki atomlara çarptığı zaman arka tarafta dağılabilirler. Bu elektronlar geri saçılan elektronlardır. Özellikle atom ağırlığının arttığı zaman etkilidirler.
- 3) Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır.

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

3.2.3. Dönüşümlü voltametri tekniği (CV)

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

Bu tür düzeneklerde üç elektrot metodu kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu, üzerinde çalışma yapılan elektrottur. Çalışma elektrotu genellikle camı karbon, platin veya altın esaslı olabilmektedir. Yaptığımız çalışmalarda çalışma elektrotumuz, teflon kullanarak hazırladığımız karbon kâğıt destekli metal katalizörlerdir.

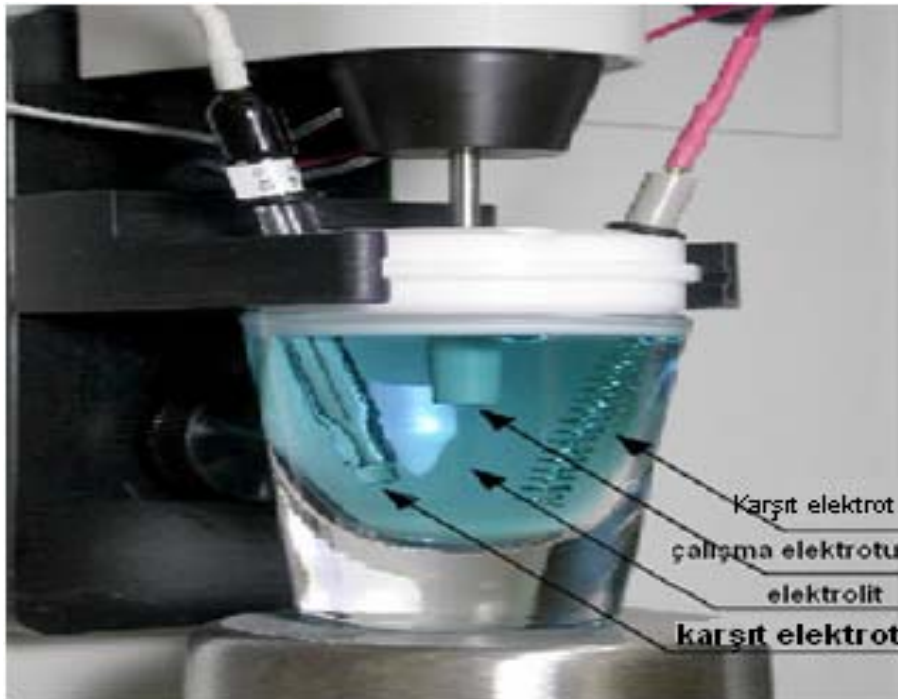


Resim 3.1. CHI 660 C Electrochemical Workstation marka cihaz

Referans elektrot, sistemde potansiyeli pek değişmeyen elektrottur. Referans elektrot elektrokimyasal bağlantıyı elektrolit ile sağlamaktadır. Bu elektrot potansiyel değiştirilerek uygulanan dögüsel voltametri deneylerinden sonra referans hidrojen elektrotuna nazaran potansiyelini nispeten koruduğu ve kimyasal direnci iyi olduğu için doymuş kalomel elektrot seçilmiştir.

Karşıt elektrot ise bir nevi kaynak görevi üstlenmektedir. Elektronları alır ve böylece akım dış devreden hücreye doğru akar. Fakat karşıt elektrotun potansiyeli ne llebilir ne de bilinebilir. Dönüşümsel voltamogram eğrilerinde karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Hazırlamış olduğumuz katalizörün, çalışma elektrodu desteği yüzeyine çok iyi bir şekilde temasının sağlanması için camsı karbon kullanıldı. Çünkü karbon kağıt destekle, camsı karbon aynı iletkenlik değerine sahiptir. Karbon destekli katalizörümüzün camsı karbon yüzeyine sıkıca yapışabilmesi için çalışma elektrodumuzun teflon malzeme ile dizayn edilmiştir.



Resim 3.2.l elektrot sistemi

Analiz esnasında çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşı elektrot bir potansiyometre'ye bağlanır. Potansiyometre aracılığıyla elektrokimyasal hücreye dönüşümlü voltamogramlar alınır. Döngü yaklaşık olarak referans elektrotu göre -1.2V ile 0.8 V değerleri arasında yapılır. Yapılan analiz sonucunda zamana karşı potansiyel ölçümü referans ile çalışma elektrotu arasında yapılırken, akım ise çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında ölçülmektedir. Elde edilen voltagramlarda akım 'i', potansiyel ise 'E' harfi ile ifade edilmektedir.

Hazırlanan karbon destekli metal katalizörlere ait dönüşümlü voltamogramlar 50 mVs⁻¹ tarama hızında, 2 M KOH çözeltisinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, hazırlanan karbon destekli metal katalizörler çalışma elektrodu olarak kullanılmış ve anot katalizörü olarak test edilmiştir.

Karşı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır.

3.3. Katalizörlerimizin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3.3.1. Karbon kâğıdın aktifleştirilmesi

A4 kağıdı boyutlarındaki karbon kağıtlardan 10cm x 10cm ebatlarında kesilen numuneler yüksek sıcaklık fırınına konuldu. 600 °C de toplam 3 saat süreyle 10-15 psi akış hızında argon atmosferinde fırımlandı. Bu şekilde aktif hale getirilen karbon kâğıt, deneylerimizde kullanılmak üzere inert atmosfer ortamında cam desikatöre yerleştirildi.

Katalizörün üzerinde bulunan inorganik maddelerin uzaklaştırılması için karbon kâğıttan 3cm x 1cm ebatlarında kesildi. Kesilen ebatlardaki karbon kağıt, 0,4 M HCl içinde 30 dak boyunca bekletildi. Böylelikle üzerinde adsorblanan kimyasal maddeler uzaklaştırıldı. Böylelikle fiber karbon kağıdımız, ısı ve kimyasal yöntemlerle aktif hale getirildi.

3.3.2. Nikel katalizörün hazırlanması

Aktifleştirilen karbon kâğıdımızdan 3cm x 1cm ebatlarında(0,0325 gram) numune alındı ve tartıldı. Literatür çalışmalarında belirlediğimiz değerlerde olacak şekilde, aktifleştirilmiş karbon kağıt üzerinde nikel biriktirmek için 0,17 M KCl + 0,054 M NiCl₂ çözelti karışımı hazırlandı. Bu karışım sıcaklık kontrolü olan manyetik bir karıştırıcıya yerleştirilerek sıcaklığın 80°Cde sabit kalması sağlandı. Aktifleştirilmiş karbon kâğıt bu çözeltiye daldırılarak 15 dak. bekletildi. Daha sonra sıcaklık sabit tutularak derişik NH₃ çözeltisiyle pH 11'e ayarlandı.

Diğer taraftan pH' 11 olan 1 M NaBH₄ çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti damla damla yukarıdaki çözelti içerisine ilave edildi. Tepkimenin devam edip etmediği hidrojen gazı çıkışıyla takip edilen tepkime tamamlandıktan sonra ortamdan alınan aktif karbon kağıt deiyonize suyla yıkandı ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilerek kurutuldu.

3.3.3. Gümüş katalizörün hazırlanması

Aktifleştirilen karbon kâğıdımızdan 3cm x 1cm ebatlarında(0,0340 gram) numune alındı ve tartıldı. Literatür çalışmalarında belirlediğimiz değerlerde olacak şekilde, aktifleştirilmiş karbon kağıt üzerinde gümüş biriktirmek için 0,17 M KCl + 0,018 M AgNO₃ çözelti karışımı hazırlandı. Bu karışım sıcaklık kontrolü olan manyetik bir karıştırıcıya yerleştirilerek sıcaklığın 80°Cde sabit kalması sağlandı. Aktifleştirilmiş karbon kâğıt bu çözeltiye daldırılarak 15 dak. bekletildi. Daha sonra sıcaklık sabit tutularak derişik NH₃ çözeltisiyle pH 11'e ayarlandı

Diğer taraftan pH' 11 olan 1 M NaBH₄ çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti damla damla yukarıdaki çözelti içerisine ilave edildi. Tepkimenin devam edip etmediği hidrojen gazı çıkışıyla takip edilen tepkime tamamlandıktan sonra ortamdan alınan aktif karbon kağıt deiyonize suyla yıkandı ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilerek kurutuldu.

3.3.4. Gümüş-Nikel katalizörün hazırlanması

Aktifleştirilen karbon kâğıdımızdan 3cm x 1cm ebatlarında(0.0350gram) numune alındı ve tartıldı. Aktifleştirilmiş karbon kâğıt üzerinde nikel ve gümüş biriktirmek için 0,085 M KCl + 0,009AgNO₃ + 0,027 M NiCl₂ çözelti karışımı hazırlandı. Bu karışım sıcaklık kontrolü olan manyetik bir karıştırıcıya yerleştirilerek sıcaklığın 80°Cde sabit kalması sağlandı. Aktifleştirilmiş karbon kâğıt bu çözeltiye daldırılarak 15 dak. bekletildi. Daha sonra sıcaklık sabit tutularak derişik NH₃ çözeltisiyle pH 11'e ayarlandı

Diğer taraftan pH' 11 olan 1 M NaBH₄ çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti damla damla yukarıdaki çözelti içerisine ilave edildi. Tepkimenin devam edip etmediği hidrojen gazı çıkışıyla takip edilen tepkime tamamlandıktan sonra ortamdan alınan aktif karbon kâğıt deiyonize suyla yıkandı ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilerek kurutuldu.

3.4.Elektrokimyasal Ölçümler

3.4.1.Katalizörlerin hazırlanma sıcaklıklarının, elektrolit konsantrasyonunun ve elektrokimyasal ölçümlerdeki tarama hızının tespiti

Hazırlanan katalizörlerin yakıt denemelerinde ölçüm alma koşullarını yani çalışma şartlarını tespit etmek gerekir. Bunun için fiber karbon kâğıt destekli Nikel katalizörün hazırlanma sıcaklığına , bulunduğu KOH çözeltisi derişimine ve dönüşümlü voltamogram alınan cihazda tarama hızına bakıldı.

Elektrolit konsantrasyonunun akım-potansiyel eğrileri üzerine etkisini incelemek amacıyla CK/Ni katalizörün 2 M, 4 M ve 6 M KOH çözeltileri içinde akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Tarama hızının akım-potansiyel eğrilerine etkisini görebilmek için aynı katalizörle çalışmak suretiyle, 2 KOH çözeltisi içinde 10mVs⁻¹,

20 mVs^{-1} , 30 mVs^{-1} , 40 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Aynı zamanda katalizör hazırlama sıcaklığının akım –potansiyel eğrilerine etkisini görebilmek amacıyla 40 °C, 60 °C ve 80 °C ‘ler de hazırlanan katalizörlerin 2 M KOH çözeltisi içinde 50 mVs^{-1} tarama hızındaki dönüşümsel voltamogramları incelenmiştir.

3.4.2. Hazırlanan katalizörlerde metanol ve etanol oksidasyonunun elektrokimyasal davranışı

Hazırlanan katalizörlerde yakıt olarak metanol ve etanolün oksidasyonunu incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramları alındı. Bu amaçla hazırlanan üç elektrotlu sistemde 2 M KOH çözeltisi üzerine 1 M metanolden ve 1 M etanolden kısım kısım belli hacimlerde ilave edilerek her bir ilaveden sonra 50 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramları elde edildi.

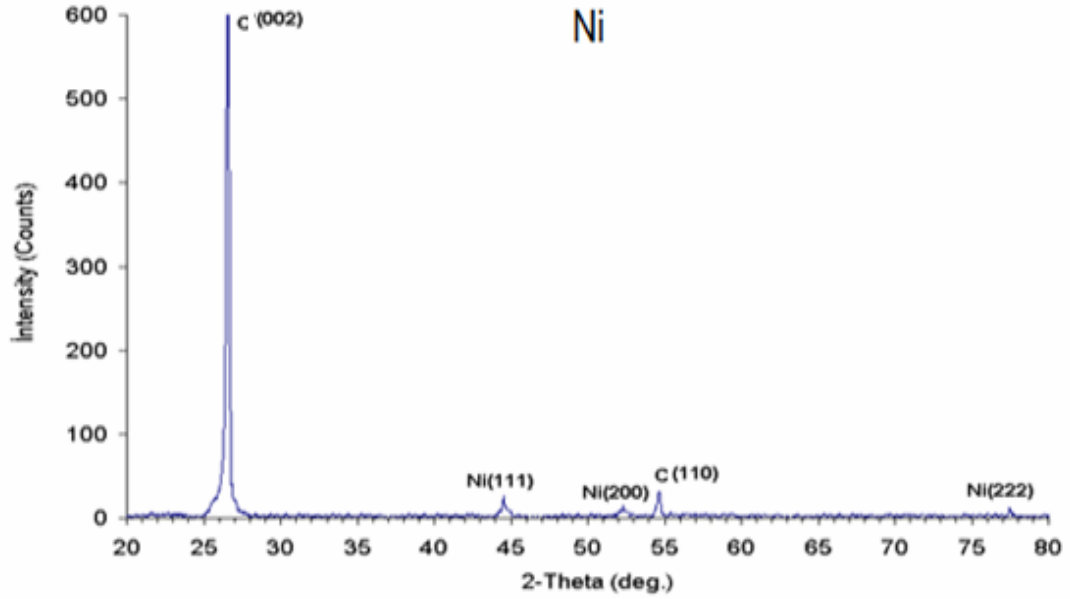
Hazırlanan üç farklı katalizörün (CK/Ni, CK /Ag ve CK/Ni-Ag) karşılaştırılması 7 M metanol çözeltisi ile elde edilen döngüsel voltamogramlarla yapılmıştır.

3.4.3. Hazırlanan katalizörlerde Hidrojen peroksit ve Sodyum bor hidrür oksidasyonunun elektrokimyasal davranışı

Hazırlanan katalizörlerde yakıt olarak Hidrojen Peroksit ve Sodyum bor hidrür oksidasyonunu incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramları alındı. Bu amaçla hazırlanan üç elektrotlu sistemde 2 M KOH çözeltisi üzerine 1 M Hidrojen Peroksit ve 1 M Sodyum bor hidrür kısım kısım belli hacimlerde ilave edilerek her bir ilaveden sonra 50 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramları elde edildi.

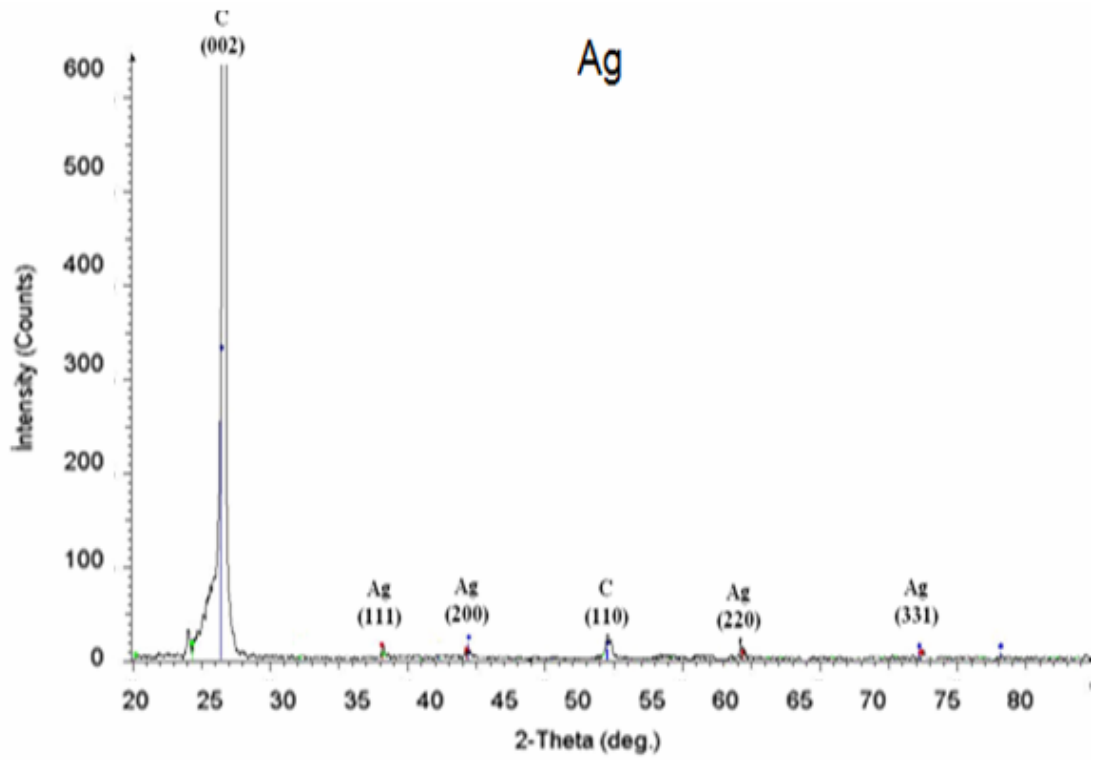
3.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.5.1. XRD sonuçları



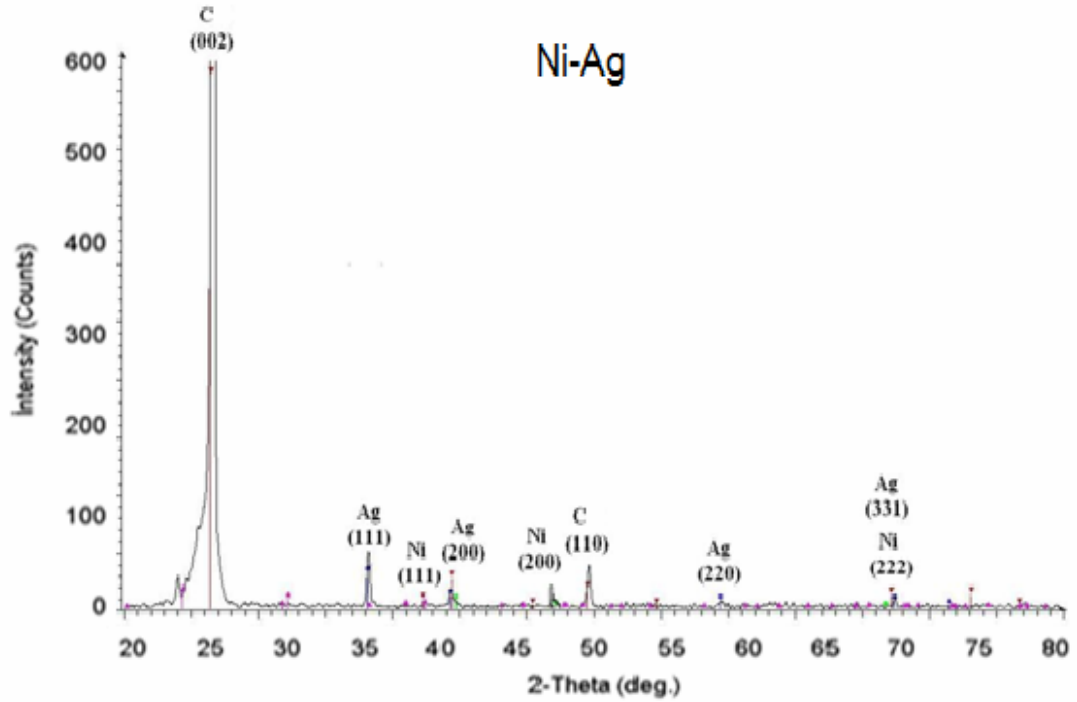
Şekil 3.1. Karbon kağıt destekli Nikel katalizöre ait XRD deseni

Karbon kağıt destekli nikel katalizöre ait olan XRD sonuçları şekil 3.3' de sunulmuştur. XRD kırınım desenlerinde 2 tane pikin karbon kağıda ait olduğu görülmektedir ki bunlar (1 1 0) ve (0 0 2) indeksleriyle belirtilmektedir. Nikele ait olan 3 tane karakteristik sinyaller tespit edilmiş olup ($2\theta=44.54^\circ$, 53.8° ve 77.4°) bunlarda kendilerine ait olan (1 1 1) , (2 0 0) ve (2 2 2) indeksleriyle belirtilmiştir.



Şekil 3.2.Karbon kağıt destekli Gümüş katalizöre ait XRD deseni

Karbon kağıt destekli gümüş katalizöre ait olan XRD deseni şekil 3.4’ de sunulmuştur. XRD kırınım desenlerinde gümüşe ait olan 4 tane karakteristik sinyaller tespit edilmiş olup ($2\theta=38.15^\circ$, 44.1° , 64.55° ve 77.65°) bunlarda kendilerine ait olan (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) indeksleriyle belirtilmiştir.



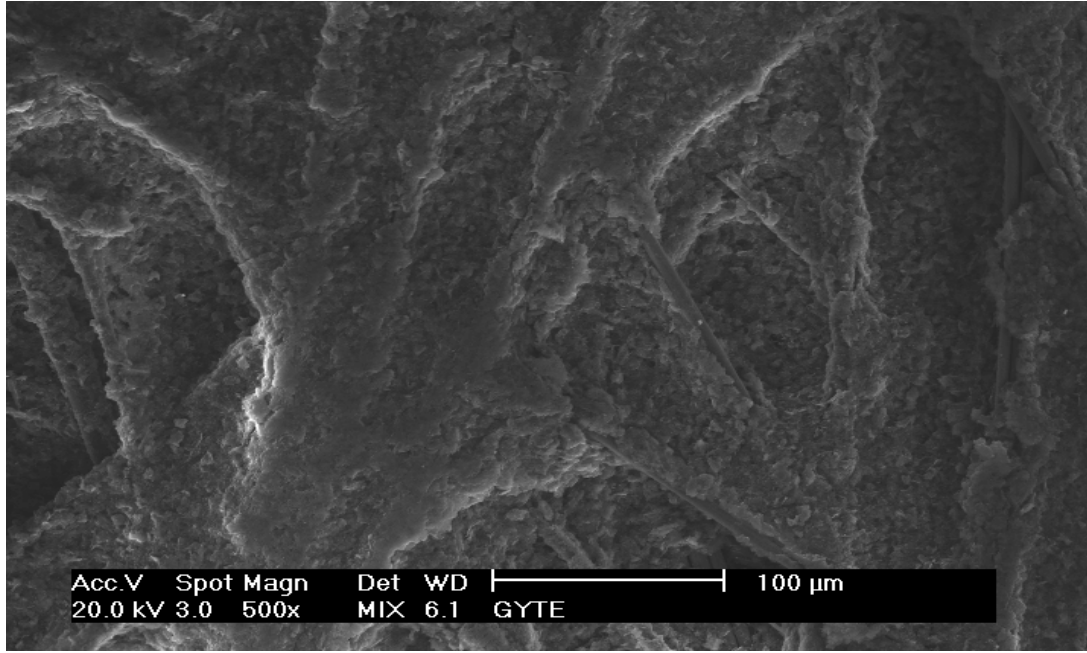
Şekil 3.3.Karbon kâğıt destekli Gümüş-Nikel katalizöre ait XRD deseni

Şekil.3.5’de karbon kağıt destekli Nikel-Gümüş katalizöre ait olan XRD deseni ve desendeki metal fazlarına ait olan indeksler görülmektedir. Sadece gümüş ve nikel katalizörde görülen metal fazlarına ait olan indeksler, bu XRD deseninde de görülmektedir.

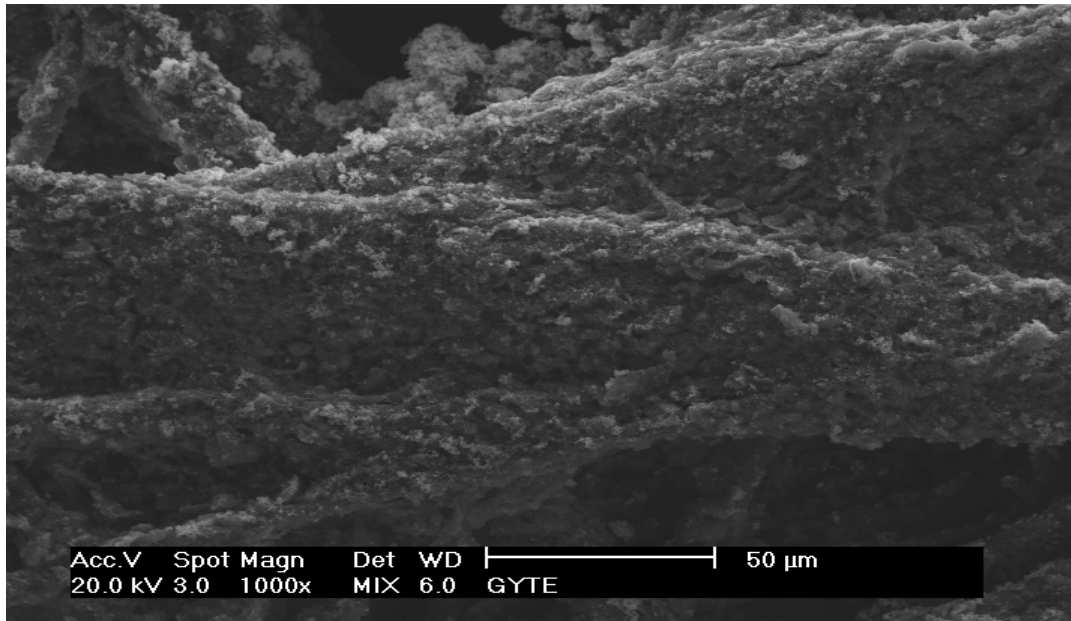
3.5.2. SEM –EDAX analizleri

Karbon kağıt ve karbon kağıt destekli katalizörlerin (CK, Ni/CK, Ag/CK ve Ni-Ag/CK) SEM fotoğrafları Resim 3.3-Resim 3.6 ve bunlara ait EDAX analizler Şekil.3.4-Şekil 3.7 de görülmektedir. Kullanılan karbon kağıt karbon tozu destekli olduğundan hem toz karbona ait hem de alttaki fiber yapıya ait yüzey görünimleri mevcuttur ve Şekil 3.4 de bu yüzeye ait karbon piki görülmektedir. Resimlerden de görüldüğü gibi yüzeyde metallerin birikmesine ait açık renkli çökeltiye göze çarpmaktadır. Ni, Ag ve Ag-Ni ye ait EDAX analizlerinde bu metallere ait pikler oldukça belirgindir. Resim 3.4’de nikel’e ait birikmeler diğerlerine göre daha homojen görünürken, Şekil 3.6’da nikel-gümüşe ait birikmelerin iki ayrı yapıda

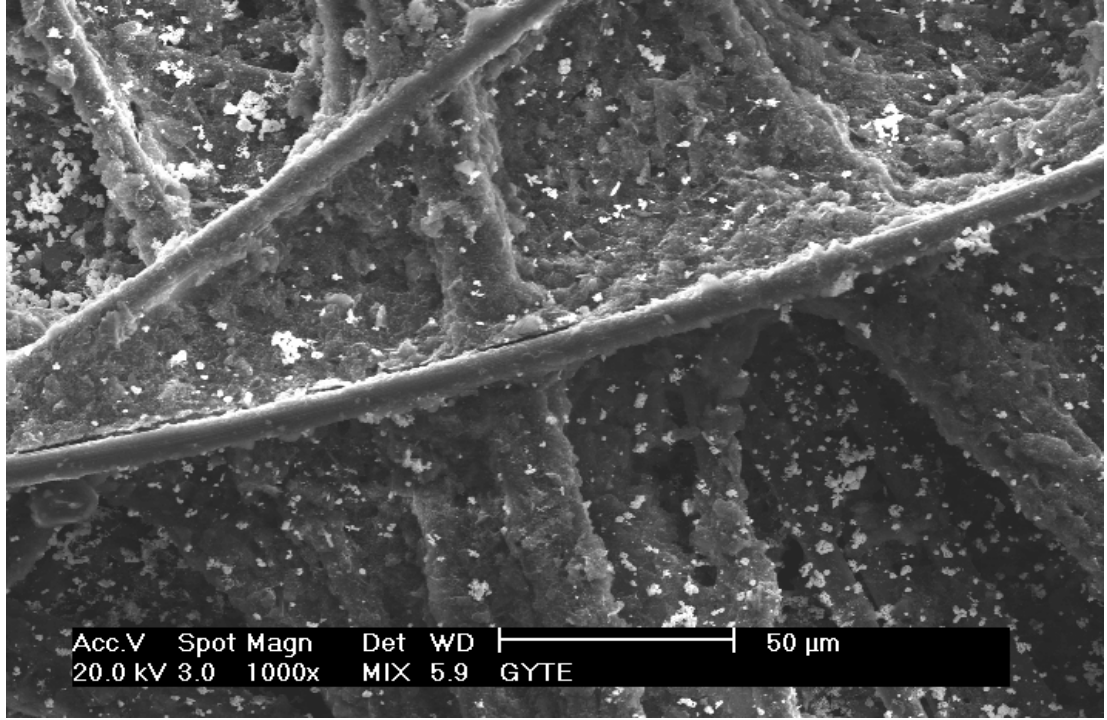
olduğu görülmektedir. Resimlerden de görüldüğü gibi akımsız ortamda elde edilen bu katalizörlerin yüzeyinde biriken metallerin dağılımları ve partikül boyutları oldukça homojendir.



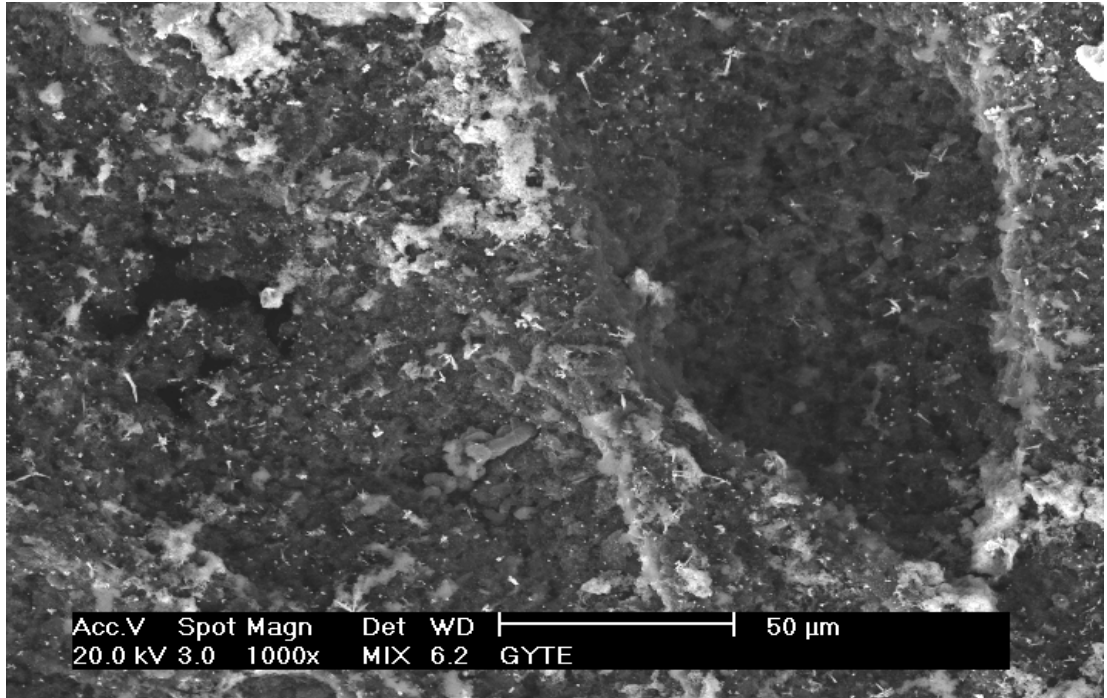
Resim 3.3.Saf karbon kâğıt



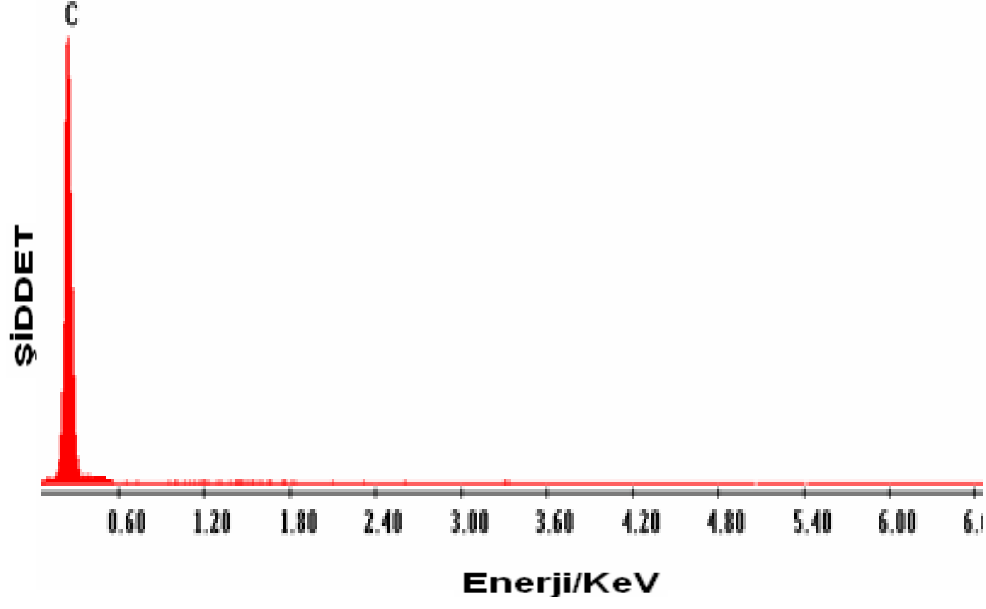
Resim 3.4.Karbon kâğıt destekli Nikel katalizör



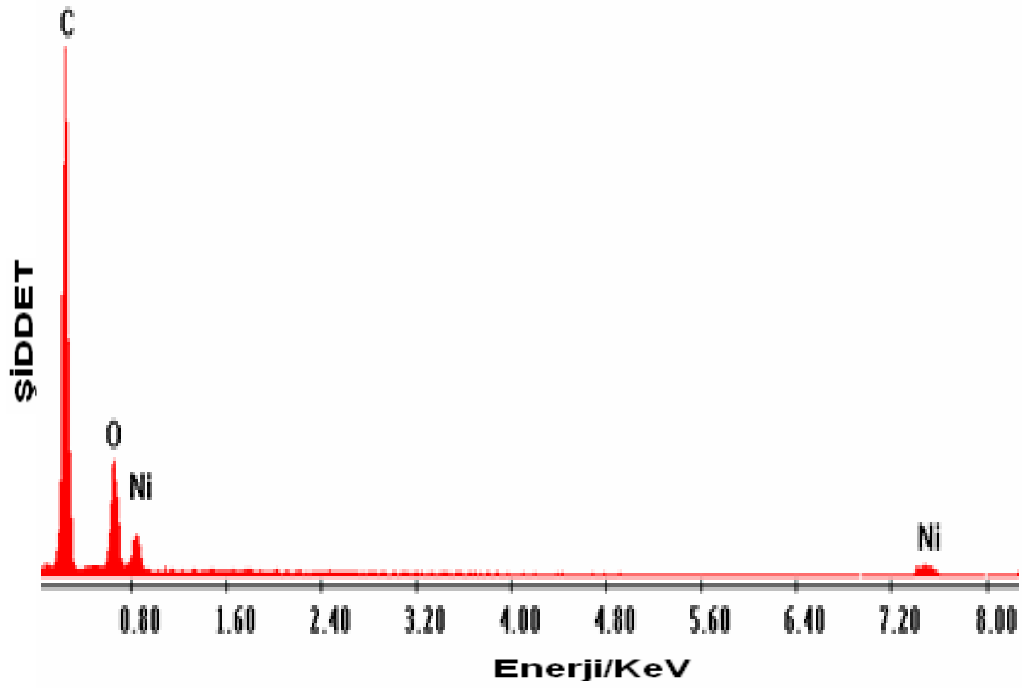
Resim 3.5.Karbon kâğıt destekli gümüş katalizör



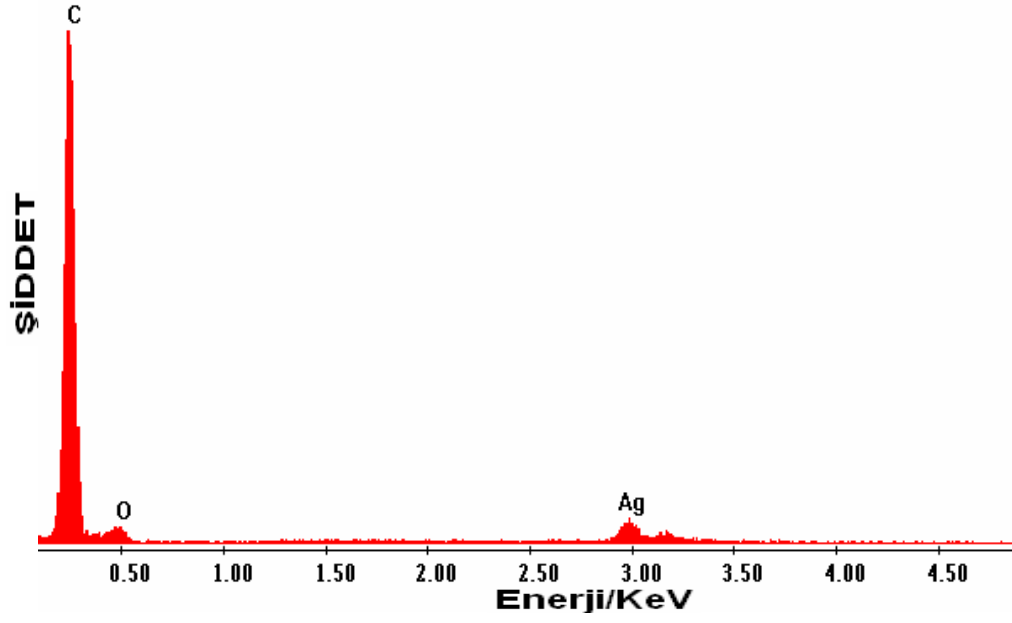
Resim 3.6.Karbon kâğıt destekli gümüş-nikel katalizör



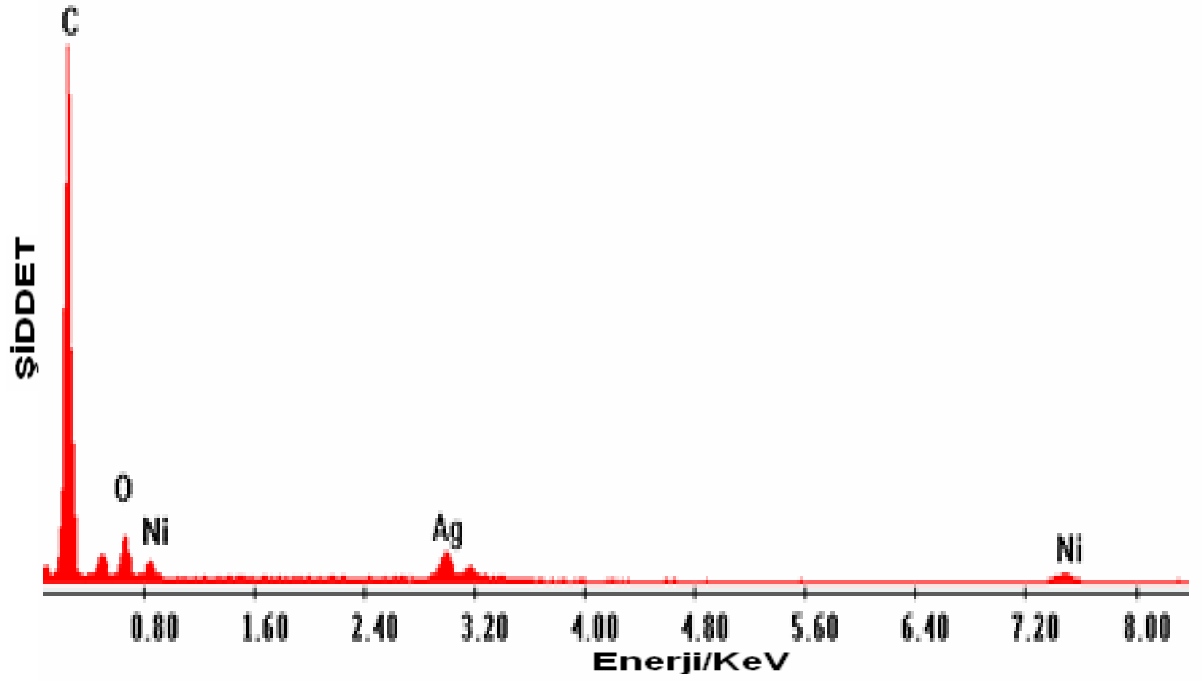
Şekil 3.4.Saf karbon kâğıt



Şekil 3.5.Karbon kâğıt destekli nikel katalizör



Şekil 3.6.Karbon kâğıt destekli gümüş katalizör

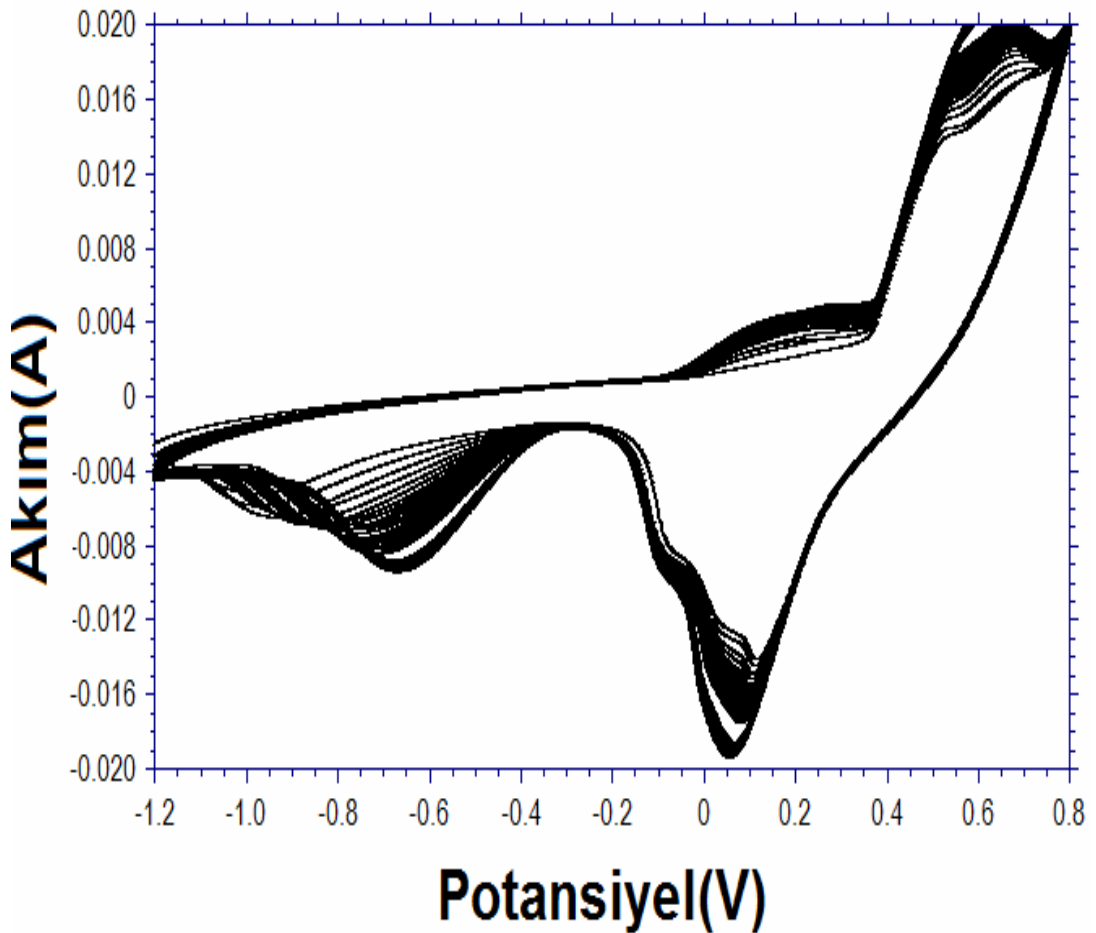


Şekil 3.7.Karbon kâğıt destekli gümüş- nikel katalizör

4. BULGULAR

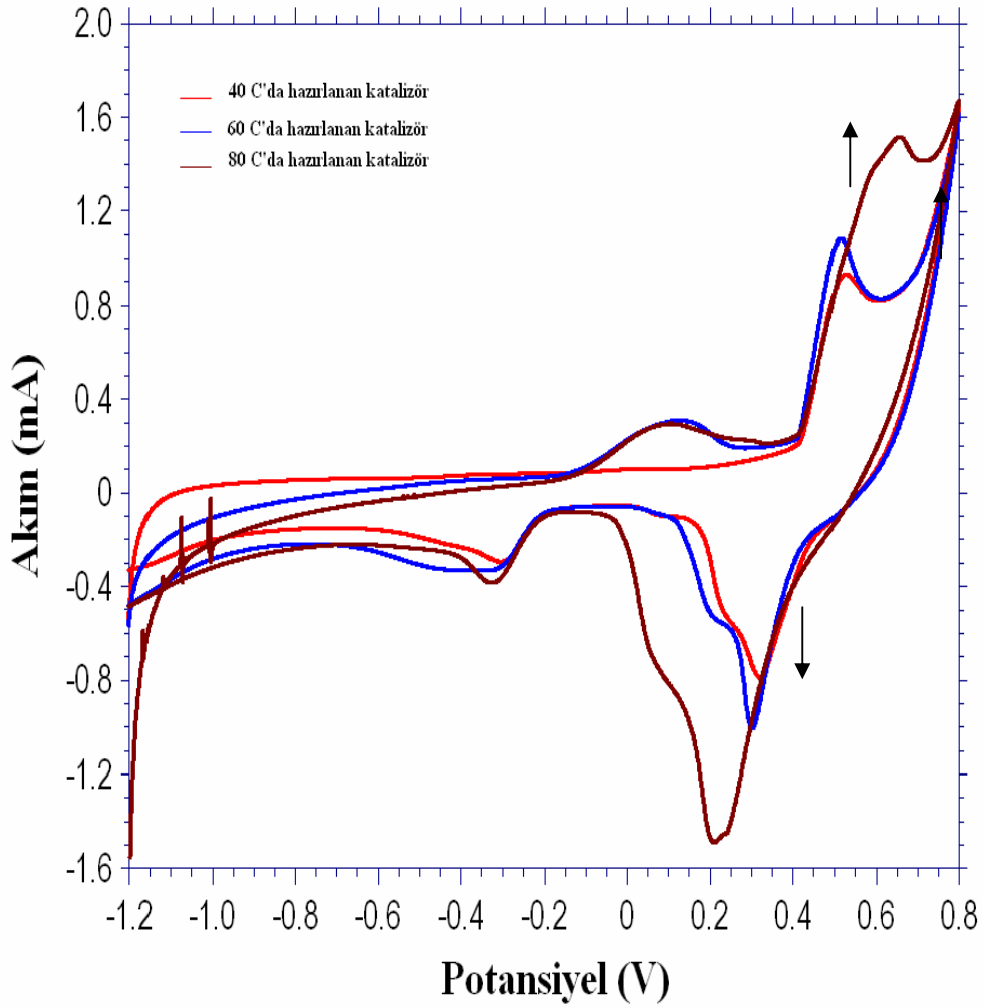
4.1.Çalışma Parametrelerinin Döngüsel Voltametri Yöntemi ile Belirlenmesi: Katalizörün Hazırlanma Sıcaklığı, Tarama hızı ve Elektrolit Derişimi

Şekil 4.1’de Ni/CK katalizörün çoklu akım potansiyel eğrileri görülmektedir. Karbon kağıt destekli nikel katalizöre ait 2 M KOH çözeltisinde 50 mVs^{-1} tarama hızında 50 adet dönüşümlü voltamogram alınarak yüzeyin kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Şekil 4.1 de arka arkaya alınan 50 taramada 49. ve 50. taramanın üst üste çakıştığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda ölçümlerden önce çoklu voltamogramlar alınmak suretiyle, eğrilerin üst üste çakışması takip edilmiştir.



Şekil 4.1. Karbon destekli Ni katalizörün 50 mV.s^{-1} de 2 M KOH çözeltisinde çoklu döngüsel voltamogramları.

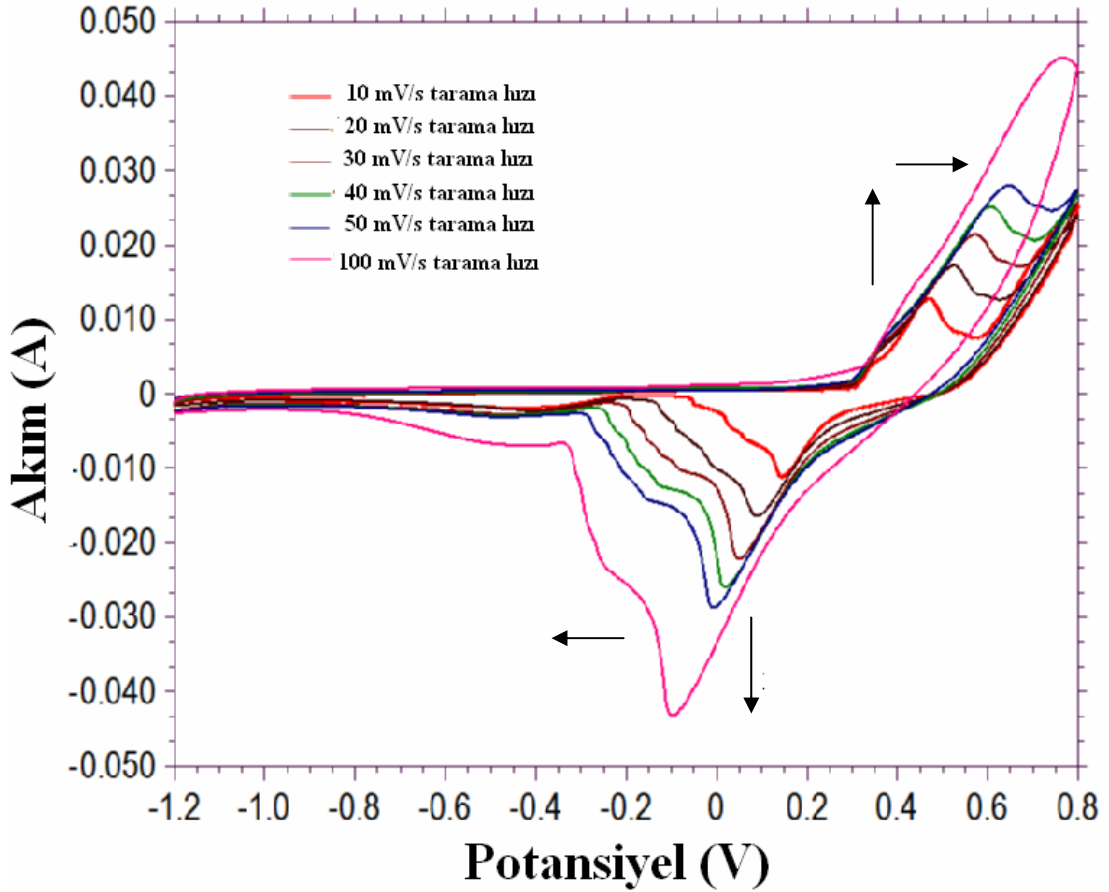
Karbon kağıt destekli katalizörlerin hazırlanma sıcaklıklarının elektrokimyasal özelliklere etkisini incelemek amacıyla, 40 °C , 60 °C ve 80 °C da hazırladığımız nikel katalizörlerin akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir (Şekil.4.2). 2 M KOH çözeltisinde, 50 mV.s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrileri alınmıştır.



Şekil 4.2. Karbon destekli Ni katalizörün 50 mVs⁻¹ de 2 M KOH çözeltisinde 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de hazırlanma sıcaklığına ait voltamogramlar

Hazırlama sıcaklığı arttıkça, anodik ve katodik pik potansiyellerinde kayma olmakta ve anodik ve katodik akım değerleri artmaktadır. Buna göre Ni/CK katalizörü için hazırlanma sıcaklığı olarak 80 °C olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.3’de dönüşümlü voltamogram eğrileri üzerine tarama hızının etkisini görebilmek için oda sıcaklığında, 2 M KOH çözeltisi içinde, 80 C sıcaklıkta hazırladığımız nikel katalizör kullanarak, 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogram eğrileri alınmıştır.

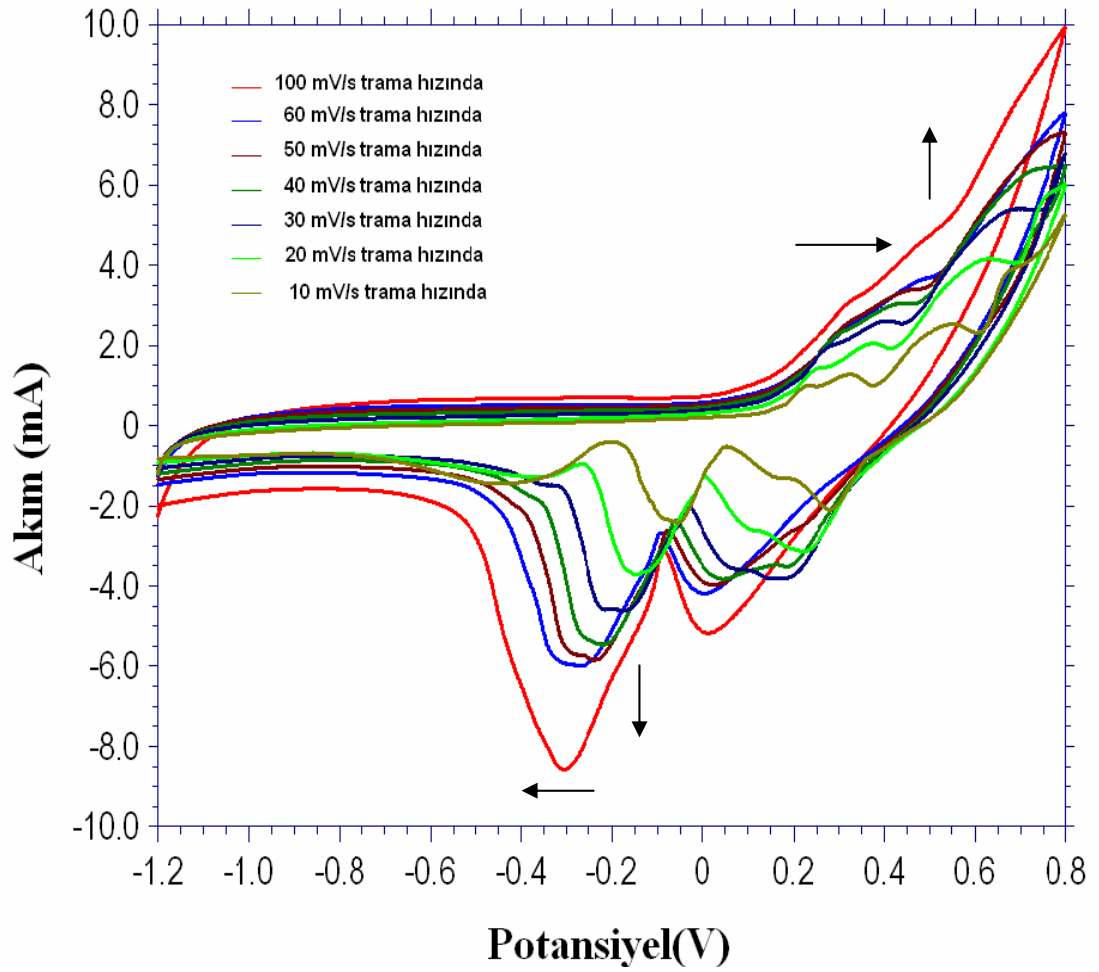


Şekil 4.3. Karbon destekli Ni katalizörün 2 M KOH çözeltisinde 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mV.s⁻¹ tarama hızlarında alınan döngüsel voltamogramları

Şekilden de görüldüğü gibi tarama hızının artmasıyla anodik ve katodik pik potansiyellerinde kayma olmakta ve anodik ve katodik akım değeri artmaktadır. 100 mVs⁻¹ de alınan voltamogramın akım değeri diğerlerine göre yüksek olmasına karşın özellikle anodik bölgedeki pikler belirginliğini kaybettiği için çalışmalarımızda bundan sonra voltamogramlar 50 mV.s⁻¹ tarama hızında alınmıştır.

Şekil 4.4’de Ni/CK ‘de olduğu gibi nikel-gümüş katalizör için dönüşümlü voltamogram eğrileri üzerine tarama hızının etkisini görebilmek amacıyla oda

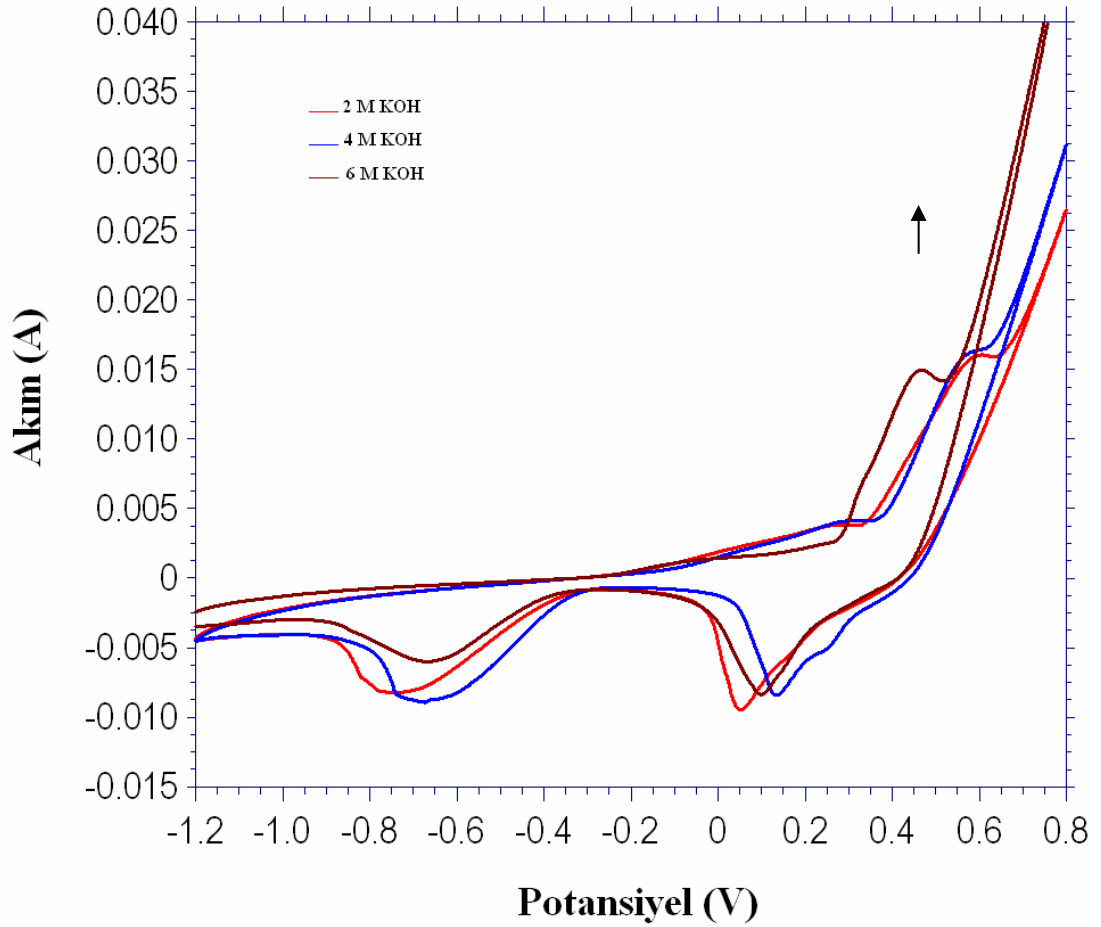
sıcaklığında, 2 M KOH çözeltisi içinde, 80 C sıcaklıkta hazırladığımız kullanarak, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarında dönüşümlü voltamogram eğrileri alınmıştır.



Şekil 4.4. Karbon destekli Ni-Ag katalizörün 2 M KOH çözeltisinde 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 100 mV.s^{-1} tarama hızlarına ait döngüsel voltamogramları

Şekilden de görüldüğü gibi Ni/CK katalizöründe olduğu gibi tarama hızının artmasıyla anodik ve katodik pik potansiyellerinde kayma olmakta ve anodik ve katodik akım değeri artmaktadır. Yine 100 mVs^{-1} de alınan voltamogramın akım değeri diğerlerine göre yüksek olmasına karşın hem anodik hem katodik bölgedeki pikler belirginliğini kaybettiği için çalışmalarımızda bundan sonra voltamogramlar 50 mV.s^{-1} tarama hızında alınmıştır

Farklı elektrolit derişimlerinin etkisini görebilmek amacıyla karbon destekli nikel katalizör ile alınan akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.5’de görölmektedir. Elektrolit olarak kullanılan KOH’in 2, 4 ve 6 M derişimdeki çözeltileri hazırlanarak oda koşullarında, 50 mV.s^{-1} tarama hızında voltamogramlar alınmıştır.



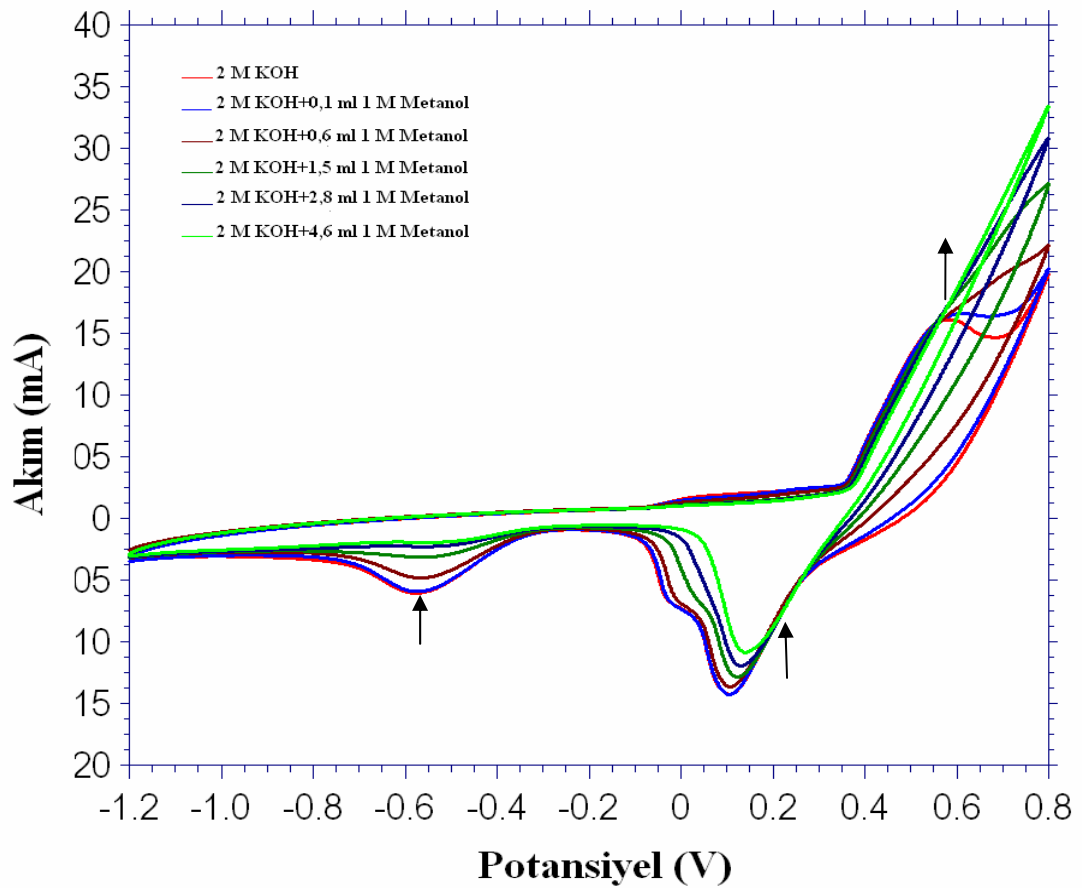
Şekil 4.5.Karbon kağıt destekli nikel katalizörün farklı derişimlere sahip KOH elektroliti içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması

KOH’in derişim artması sebebiyle, anodik ve katodik yönde bir miktar akım artışı görölmektedir. Yüksek alkali ortam, hücre bileşenlerinin aşınmasına neden olacağından bundan sonraki çalışmalarda 2 M KOH çözeltisi kullanılmasına karar verilmiştir. Gerçek yakıt hücre ölçümlerinde, KOH konsantrasyonu değişiminin hücre potansiyeline etkisi ölçölmüştür.

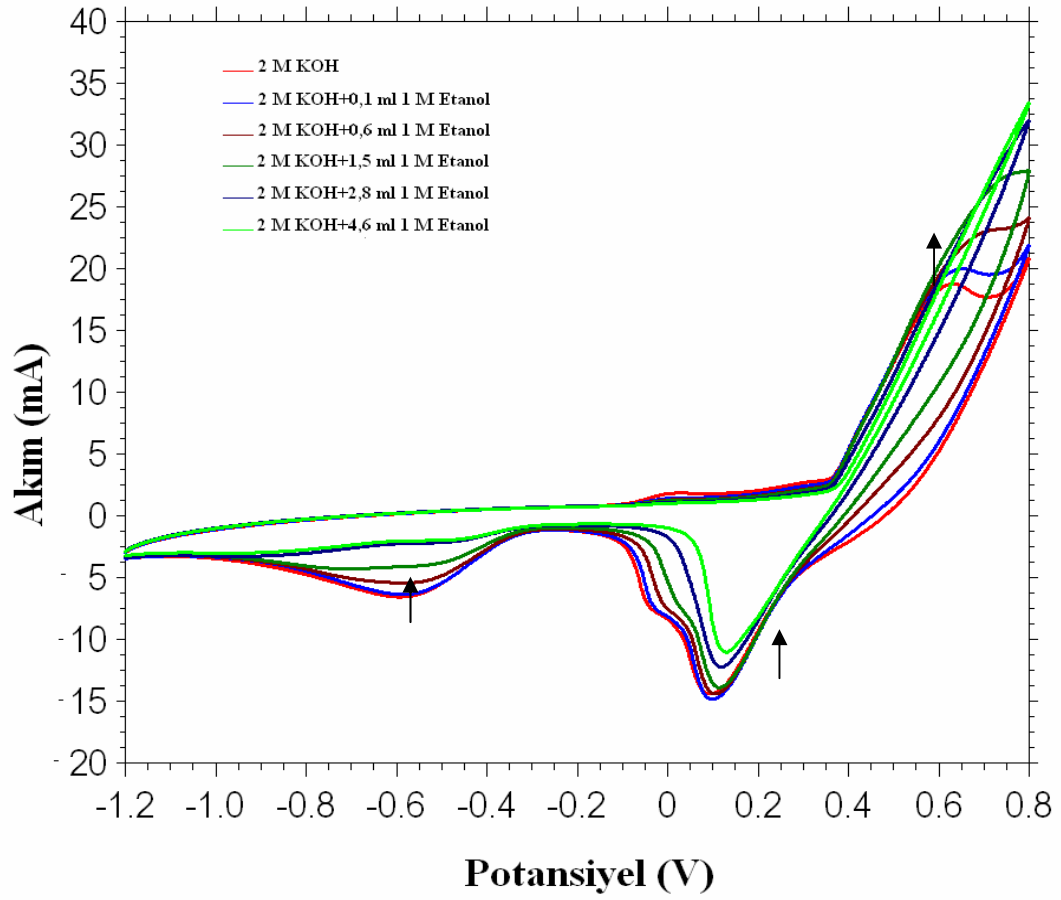
4.1.1.Katalizörlerde metanol ve etanol oksidasyonuna ait akım-potansiyel eğrileri

Hazırlanan katalizörlerde yakıt olarak metanol ve etanolün oksidasyonunu incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramları alındı. Bu amaçla hazırlanan üç elektrotlu sistemde metanolden ve etanolden 1 M'lık çözeltiler kısım kısım 2 M KOH çözeltisi üzerine belli hacimlerde ilave edilerek her bir ilaveden sonra voltamogramları elde edildi.

Şekil 4.6 ve 4.7'de farklı miktarda metanol, etanol ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar görülmektedir.



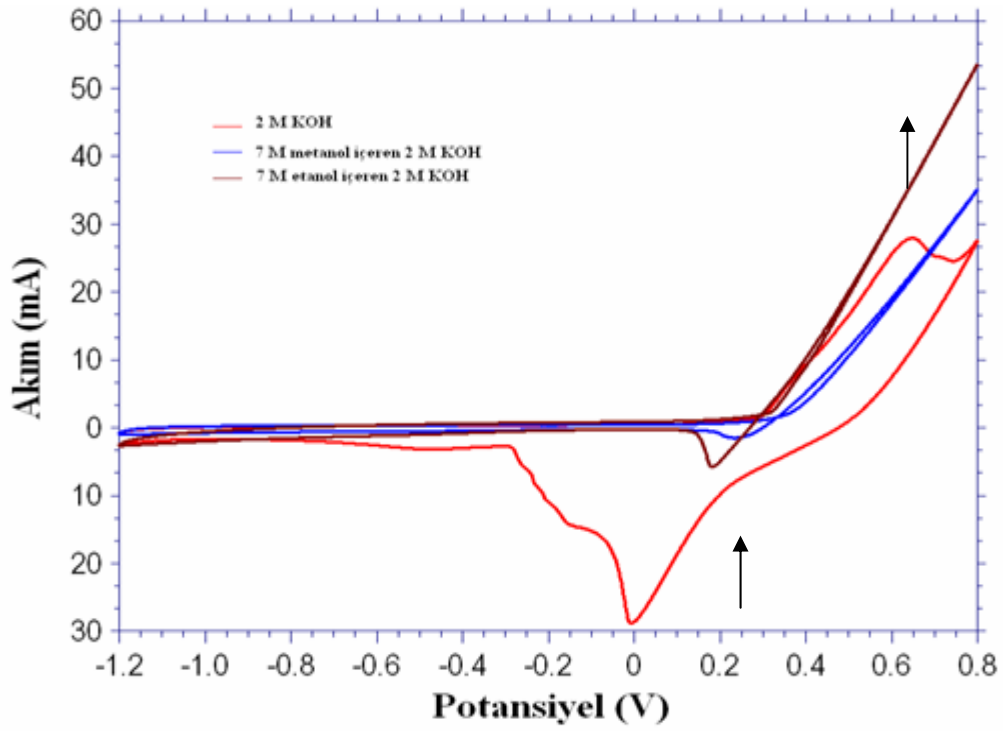
Şekil 4.6. Farklı miktarda metanol ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar



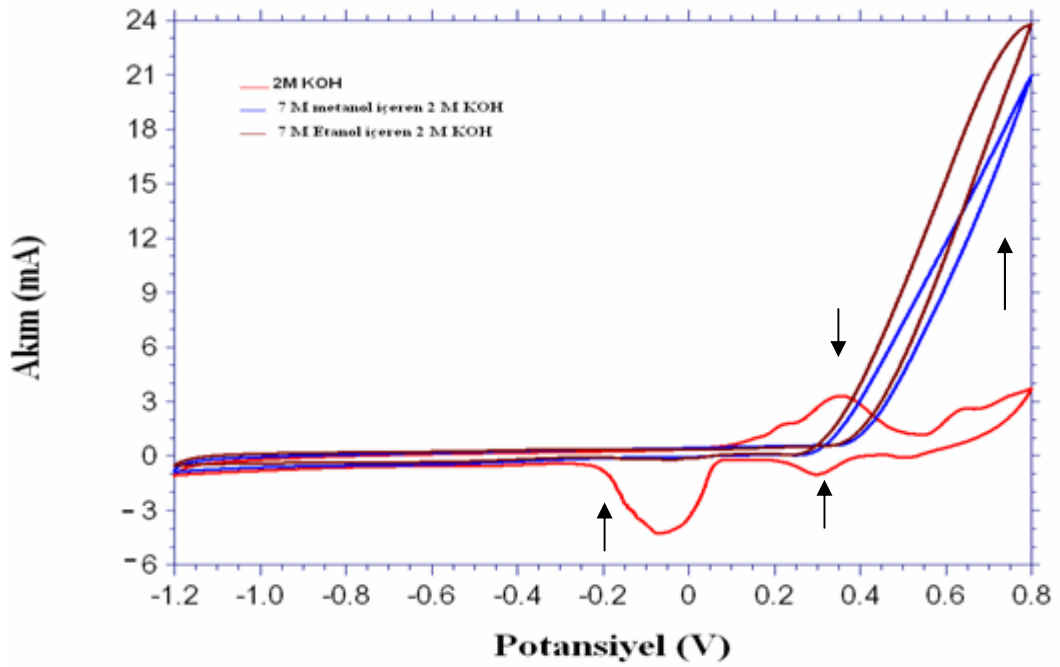
Şekil 4.7. Farklı miktarda metanol ilaveleri ile Ni kataizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.6 ve 4.7’den de görüldüğü gibi metanol ve etanol ilaveleriyle yüzeydeki nikel oksit yapısı değişmektedir. Anodik bölgede metanol ve etanol ilaveleriyle NiOOH ’e ait pik kaybolurken katodik bölgede tek bir Ni(OH)_2 piki kalmaktadır.

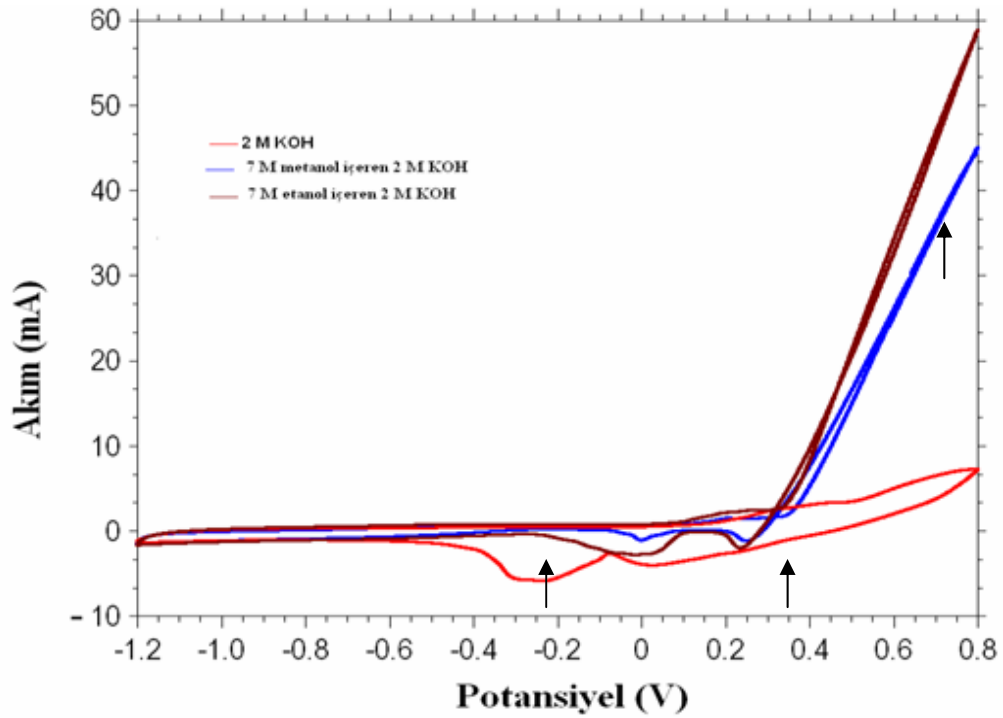
Hazırlanan üç farklı katalizörün (Ni/CK, Ag/CK ve Ni-Ag/CK) karşılaştırılması 7 M metanol ve etanol çözeltisi ile elde edilen döngüsel voltamogramlarla yapılmıştır.



Şekil 4.8. Nikel katalizörün 7 M metanol ve etanol içeren 2M KOH içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.9. Gümüş katalizörün 7 M metanol ve etanol içeren 2M KOH içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması

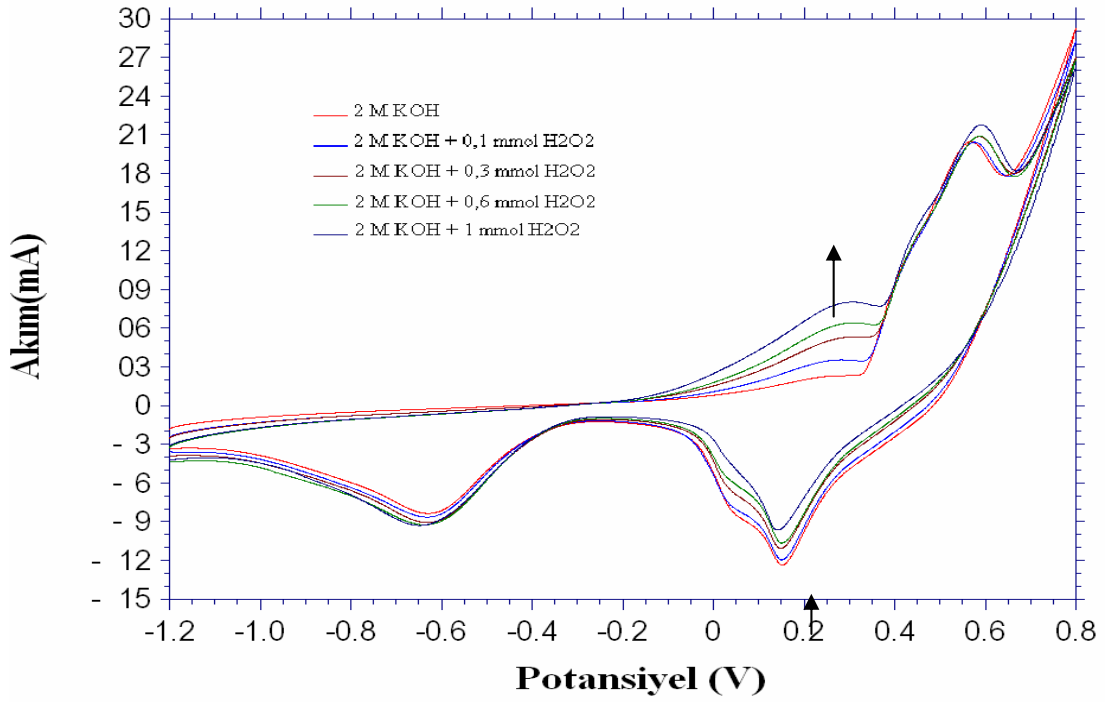


Şekil 4.10. Nikel-Gümüş katalizörün 7 M metanol ve etanol içeren 2M KOH içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin karşılaştırılması

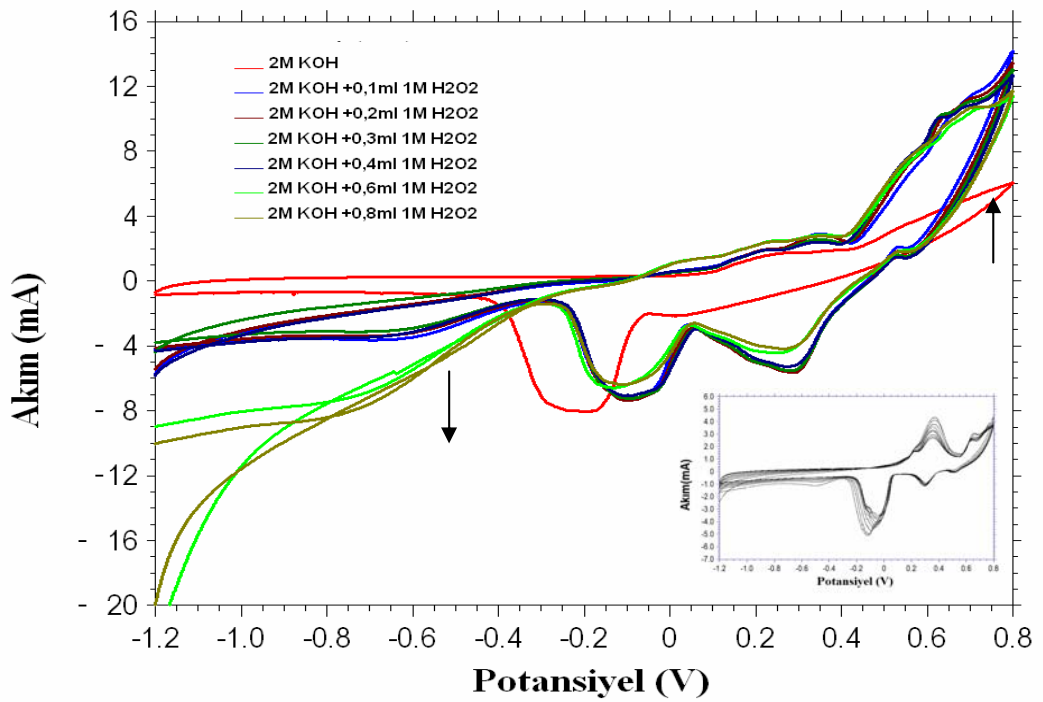
Şe.4.8 – Şe.4.10’den da görüldüğü gibi Ni/CK, Ag/CK ve Ni-Ag/CK katalizörleri 7 M metanol ve etanol çözeltileriyle yüzeydeki nikel oksit yapısı değişmektedir. Anodik bölgede metanol ve etanolün yüksek derişimi sebebiyle NiOOH’e ait pik kaybolurken katodik bölgede tek başına bir Ni(OH)₂ piki görülmektedir.

4.1.2. Katalizörlerde hidrojen peroksit oksidasyonuna ait akım-potansiyel eğrileri

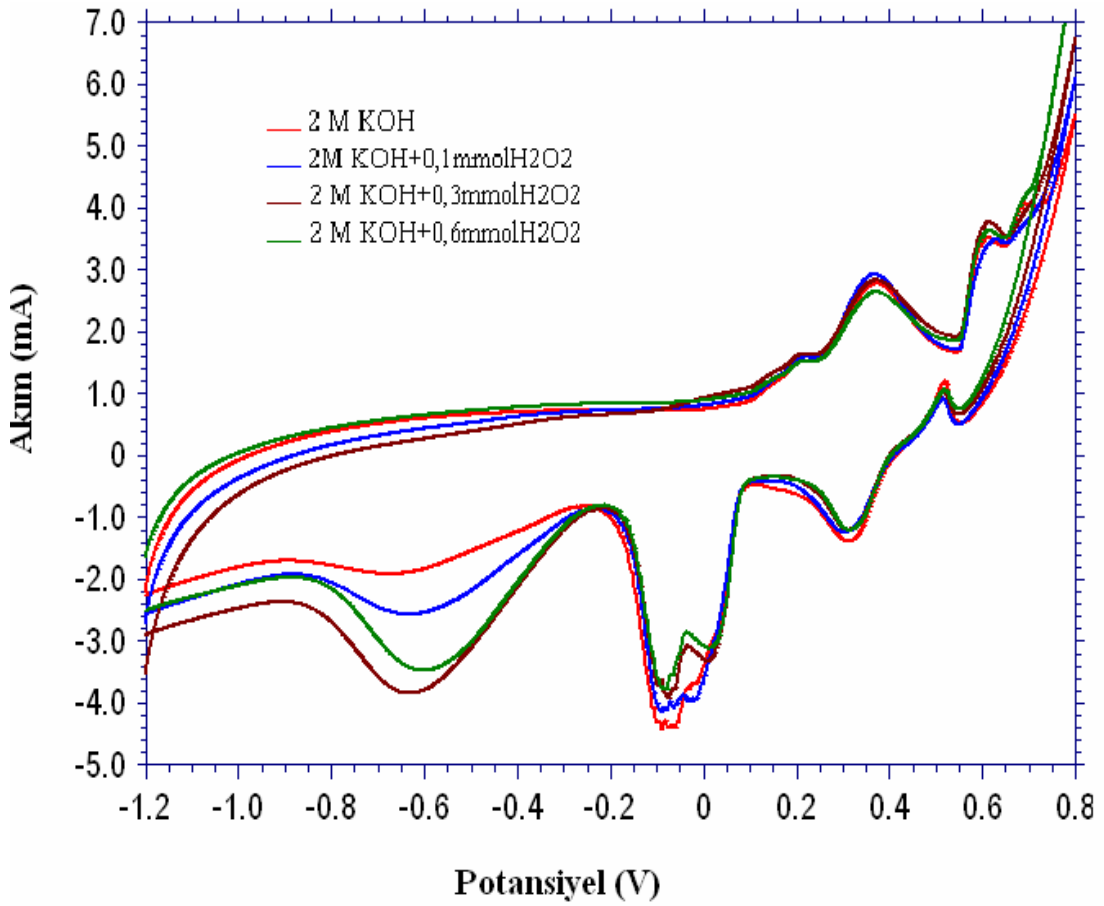
Hazırlanan katalizörlerde yakıt olarak Hidrojen Peroksit oksidasyonunu incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alındı. Bu amaçla hazırlanan üç elektrotlu sistemde 2 M KOH çözeltisi üzerine 1 M Hidrojen Peroksit kısım kısım belli hacimlerde ilave edilerek her bir ilaveden sonra 50 mV.s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları elde edildi.



Şekil 4.11. Farklı miktarda Hidrojen ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.12. Farklı miktarda Hidrojen ilaveleri ile Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar (2 M KOH çözeltisinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında Ag/CK'nın çoklu taraması)

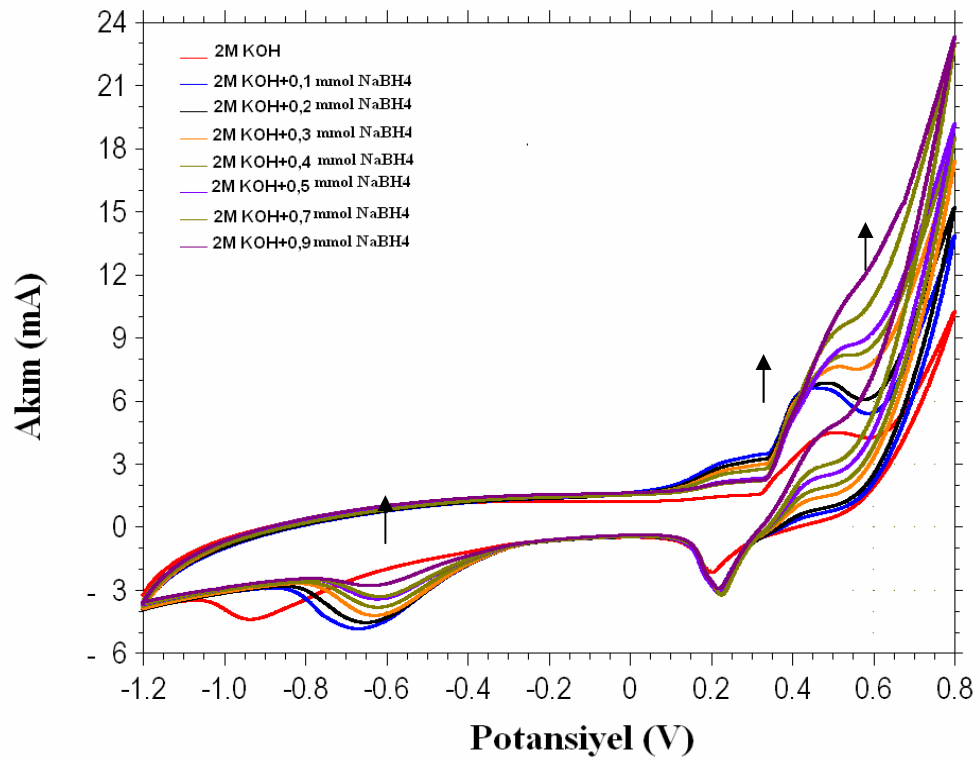


Şekil 4.13. Farklı miktarda Hidrojen ilaveleri ile Ni-Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.11’de Ni/CK katalizörünün H_2O_2 varlığında anodik akım artarken katodik akımın bir miktar azaldığı görülmektedir. Bu tip davranışlar Tipik elektrokimyasal reaksiyonların varlığını gösterir. Anodik taramada H_2O_2 ’in oksidasyonu gerçekleşmektedir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi ilk kısım H_2O_2 ilavesinin ardından anodik bölgede AgO pikinin kaybolduğu geri dönüşümde ise Ag_2O pikinin büyüdüğü görülmektedir. Sonraki H_2O_2 ilavelerinde dönüşümlü voltamogramların değişmediği şekilden görülmektedir. Şekil 4.13’de ise Ni-Ag katalizörünün H_2O_2 ilaveleriyle elde edilen voltamogramında -50 mV civarında pikin ikiye yarıldığı, Ag_2O ’nun Ag’ye dönüşmesinin belirginleştiği görülmektedir. Nikel ve gümüşe ait oksit piklerinde H_2O_2 ilaveleriyle akımda bir artış görülmemektedir.

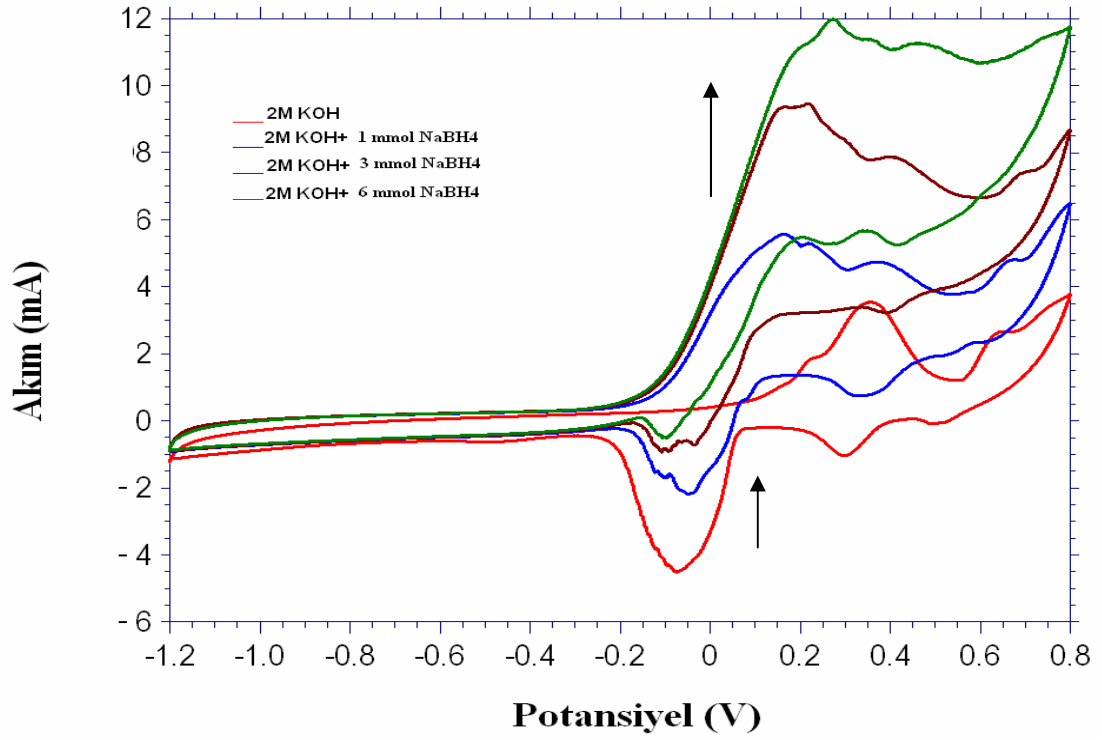
4.1.3.Sodyum borhidrür katkılı elektrolitlere ait dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri

Hazırlanan katalizörlerde yakıt olarak Sodyum borhidrür'ün oksidasyonunu incelemek amacıyla dönüşümlü voltamogramlar alındı. Bu amaçla hazırlanan üç elektrotlu sistemde 2 M KOH çözeltisi üzerine 1 M Sodyum Bor Hidrür'ün kısım kısım belli hacimlerde ilave edilerek her bir ilaveden sonra 50 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramları elde edildi.

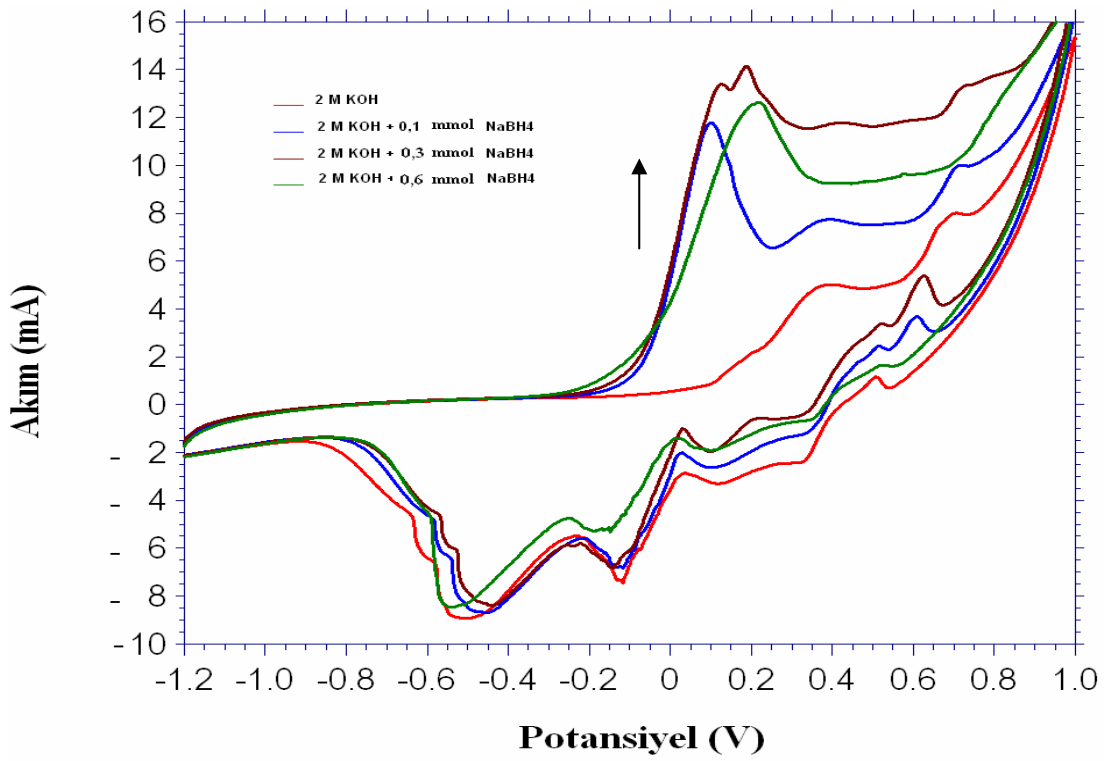


Şekil 4.14.Farklı miktarda Sodyum borhidrür ilaveleri ile Ni katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.14 de görüldüğü gibi Sodyum borhidrür ilaveleriyle yüzeydeki nikel oksit yapısı değişmektedir. Anodik bölgede Sodyum borhidrür ilaveleriyle NiOOH 'e ait pik kaybolurken katodik bölgede tek bir Ni(OH)_2 piki kalmaktadır.



Şekil 4.15. Farklı miktarda Sodyum Bor Hidrür ilaveleri ile Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar



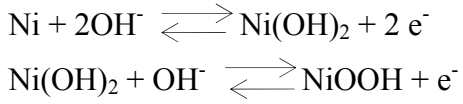
Şekil 4.16. Farklı miktarda Sodyum Bor Hidrür ilaveleri ile Ni-Ag katalizörde 2 M KOH içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.15 ve 4.16’da NaBH_4 ilavesiyle metal oksit tabakalarına ait anodik bölge bölgedeki pik akımlarında artış görülürken katodik bölgede ise pik akımlarında azalma olduğu görülmektedir.

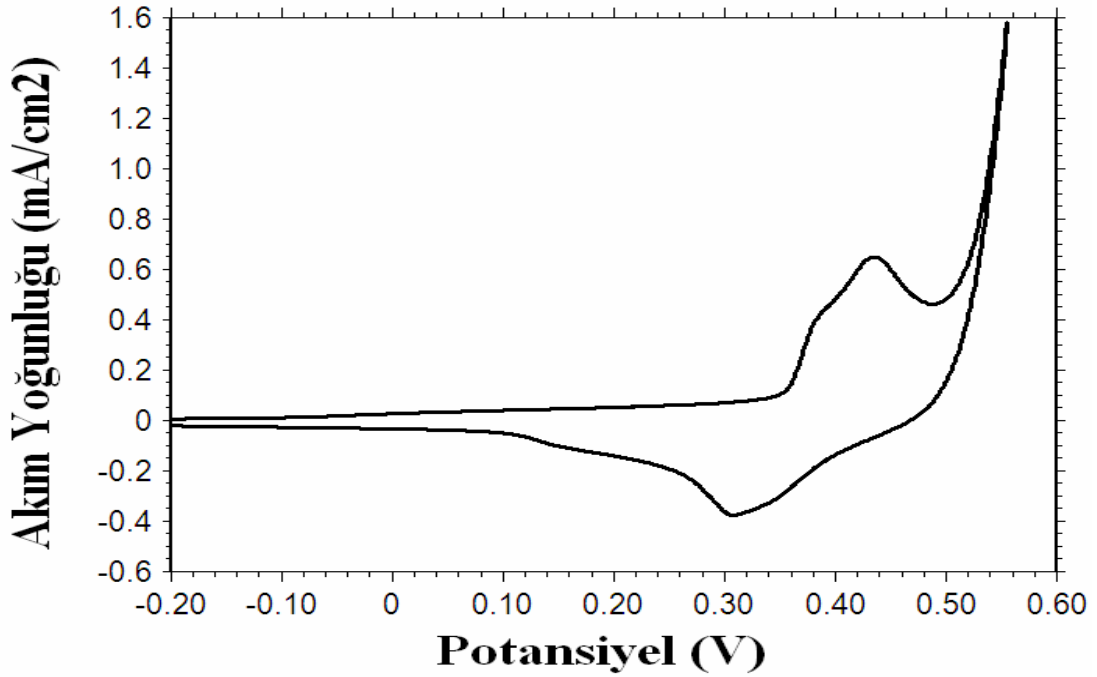
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Nikel Katalizör

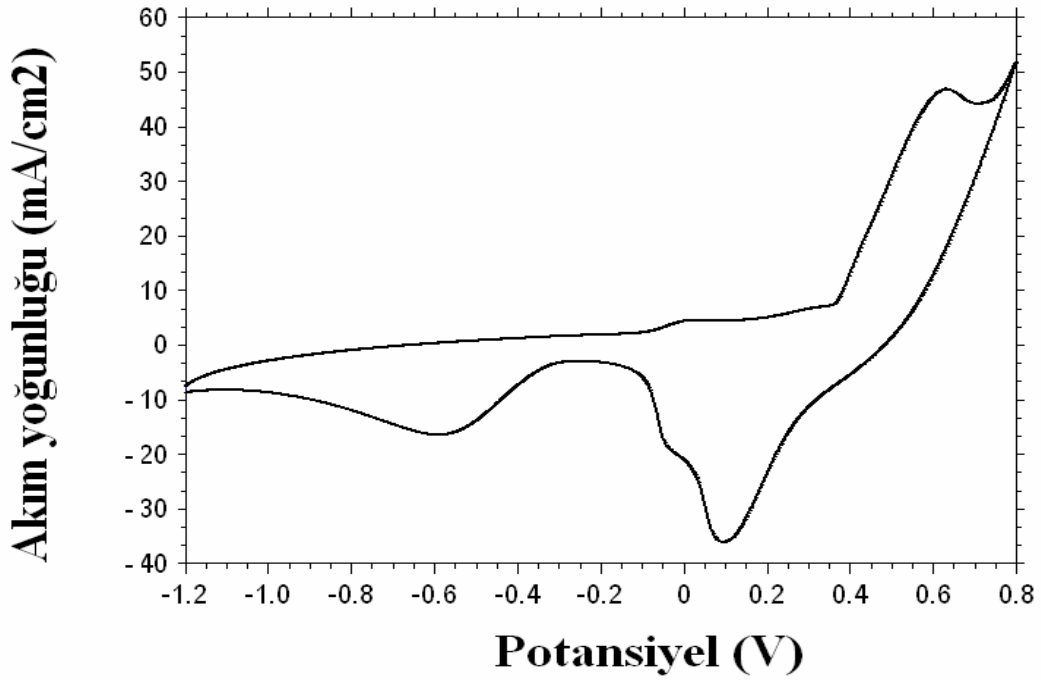
Şekil 4.1’de karbon destekli nikel katalizörün 2 M KOH içinde dönüşümlü voltamogram eğrilerinde, Ni(OH)_2 ’in 0–600 mV aralığında yükseltgenerek NiOOH ’e dönüştüğü görülmektedir. Geri dönüşümde ise 0-200 mV aralığındaki geri dönüşüm piki Ni(OH)_2 ’ye aittir. Bu geçişleri ait mekanizma:



Saf nikel metali ve karbon kağıt destekli nikel katalizörün (Ni/CK) , oda koşullarında, 50 mV/s tarama hızında, $[-1,2) - (+0.8)]$ V tarama aralığında doymuş kalomel elektrota karşı, 2 M KOH çözeltisi içinde dönüşümlü voltamogramları 5.1 ve şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.1.Nikel metalin 2 M KOH 50 çözeltisinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

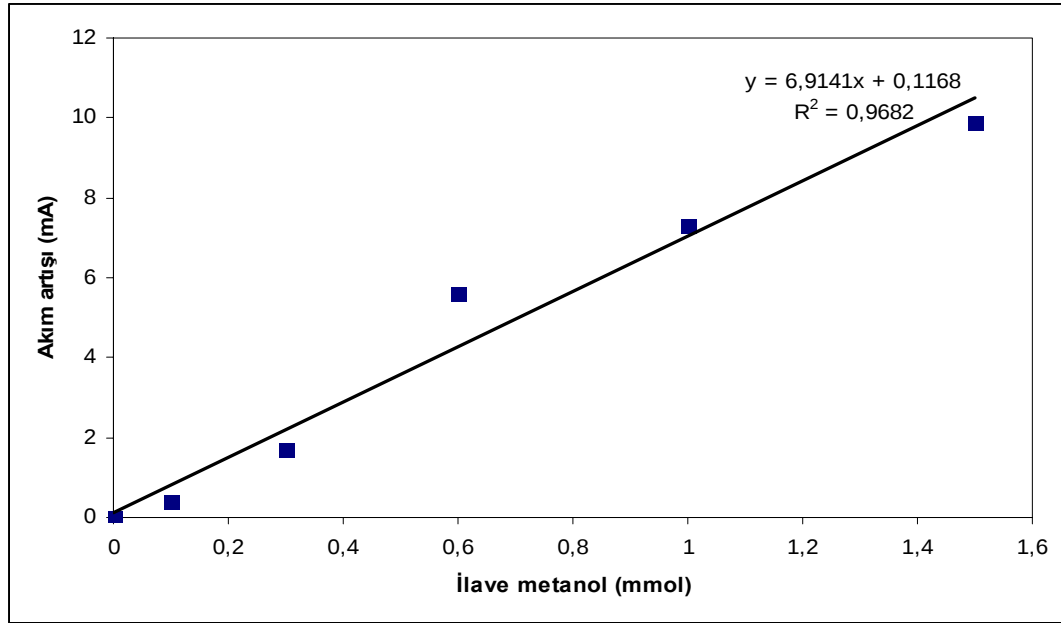


Şekil 5.2.Ni/CK katalizörünün 2 M KOH 50 çözeltisinde 50 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

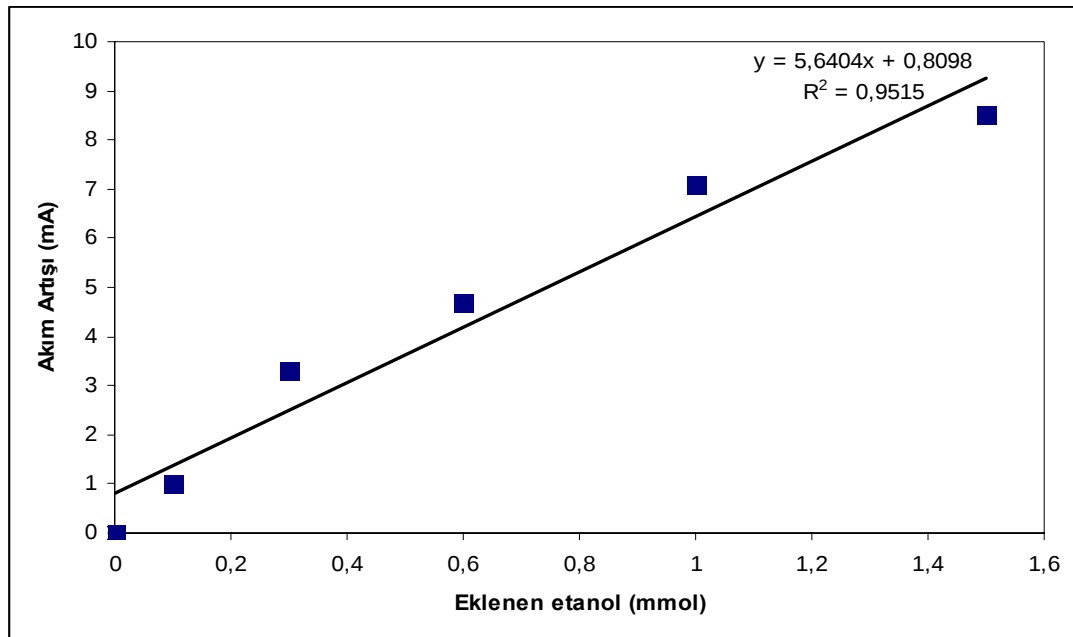
Şekil.5.1 de saf Nikel metaline ait anodik akım yoğunluğu $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ iken, CK/Ni katalizörüne ait anodik akım yoğunluğu $5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 'dir. CK/Ni katalizörünün anodik akım yoğunluğu, saf nikel metaline göre 100 kat artmıştır. Bu oran, karbon kâğıt destekli nikel katalizörümüzde bulunan aktif nikel metalinin gerçek yüzey alanına bölünürse yüksek akım yoğunluğu değeri daha da artacaktır.

Alkali ortamlarda metanol ve etanolün oksidasyonu için hazırlanan Ni/CK anot katalizörüne ait dönüşümlü voltamogram eğrisi şekil.4.6 ve 4.7'de sunulmuştur. Eğriler incelenip karşılaştırıldığında, yüzey oksit yapısında metanol ve etanol ilavesiyle değişiklik meydana geldiği, ayrıca anodik bölgede NiOOH'e ait olan pikin kaybolarak yeni ortaya çıkan yüzey yapısının metanol ve etanol ilaveleri ile akımda artışa sebep olduğu görülmektedir. NiOOH tabakası üzerinde metanol ve etanol oksidasyonu gerçekleşmektedir ki bu reaksiyon mekanizmanın hız belirleyen basamağıdır (Bkz: şekil 2.15).

Ni/CK katalizörün alkali ortamda, metanol ve etanolün ilavelerine karşı pik akımlarındaki artış grafiğe geçirildiğinde şekil 5.3 ve 5.4’de görülen lineer eğriler elde edilmektedir. Bu eğriler, metanol ve etanol oksidasyonunun Ni/CK katalizör üzerinde gerçekleştiğini ispatlamaktadır.



Şekil 5.3. İlave edilen metanol miktarına göre akım artışı



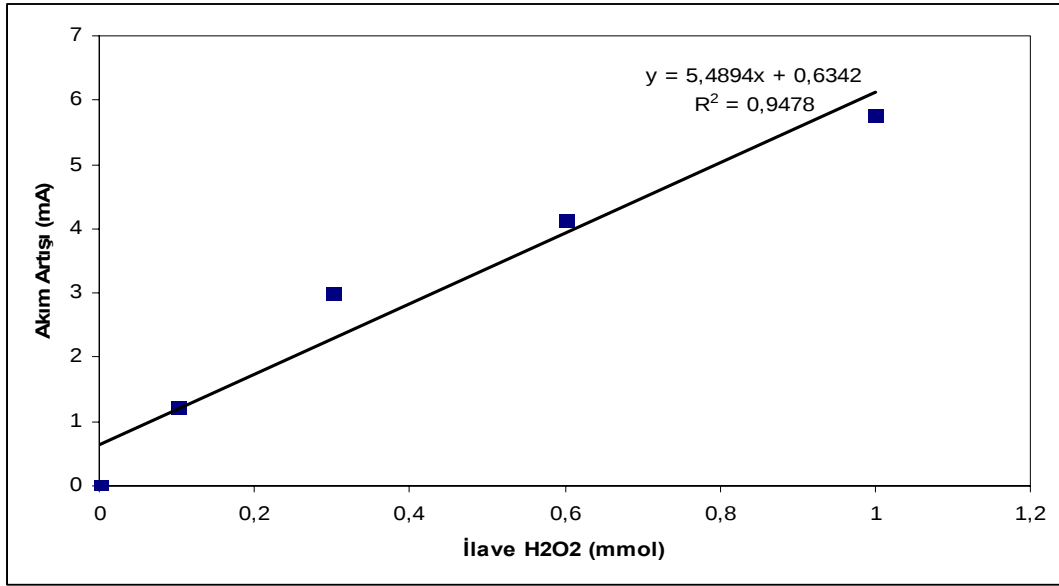
Şekil 5.4. İlave edilen etanol miktarına göre akım artışı

Metanol ve etanol ile yapılan çalışmalarda ilave edilen miktara bağlı olarak akım artışı her iki bileşikte de yakın eğim değerine sahip doğru denklemini vermektedir.

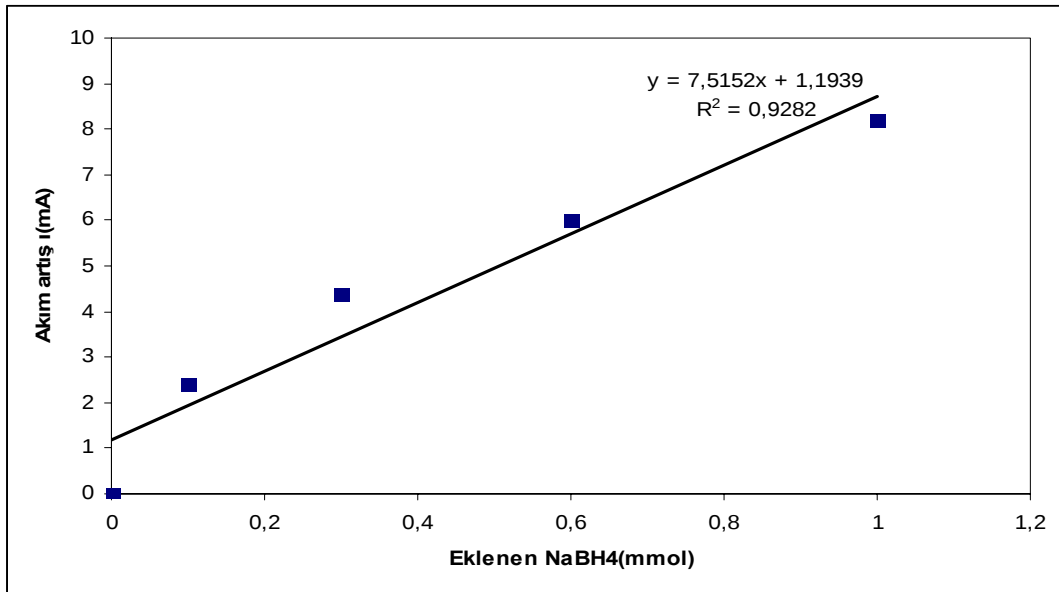
Bu tepkimelere göre alkol yakıt kullanıldığında metanol ve etanolün yükseltgenmesine karşılık NiOOH 'in de Ni(OH)_2 'ye dönüşmektedir. Bu sebeple NiOOH katalizör yüzeyinde azalmakta ve bunun neticesinde de bu maddeye ait olan anodik bölgede ki pik kaybolmaktadır.

Şekil 4.11de görüldüğü gibi H_2O_2 ilaveleri ile CK/Ni katalizörle elde edilen döngüsel voltamogramların, alkali ortamda H_2O_2 ilavesi olmadan döngüsel voltamogramlar ile aynı bölgelerde pik vermektedir. döngüsel voltamogramın sadece 0,2-0,35 V aralığındaki NiOOH 'a ait olan pik şiddetinde artış görülmektedir, katodik bölgede ise Ni(OH)_2 ye ait olan pik şiddetinde değişme olmadığı görülmektedir. Bu durum alkali ortamda yüzey oksit yapısının değişmediğini gösterirken aynı zamanda yüzeyde H_2O_2 oksidasyonunun ve Ni(II) Ni(III) tersinir redoks reaksiyonunun olduğunu da ispatlamaktadır.

Ni/CK katalizörün alkali ortamda, H_2O_2 ve NaBH_4 ilavelerine karşı pik akımlarındaki artış grafiğe geçirildiğinde şekil 5.5 ve 5.6'de görülen lineer eğriler elde edilmektedir. Bu eğriler, H_2O_2 ve NaBH_4 oksidasyonunun Ni/CK katalizör üzerinde gerçekleştiğini ispatlamaktadır.



Şekil 5.5.İlave edilen H₂O₂ miktarına göre akım artışı

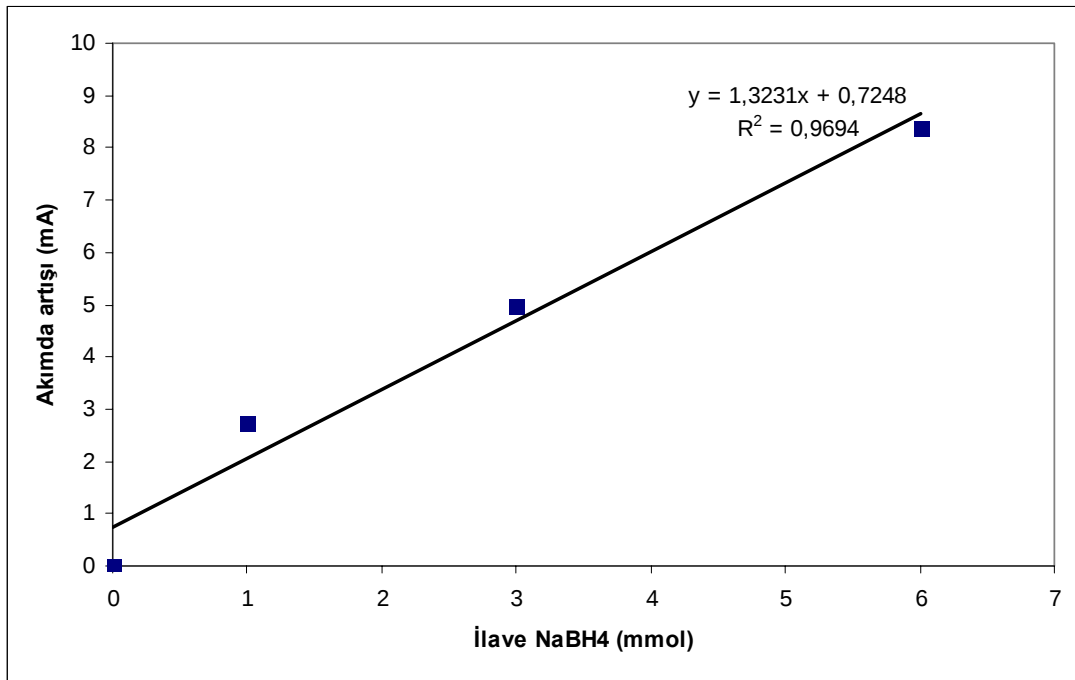


Şekil 5.6.İlave edilen NaBH₄ miktarına göre akım artışı

Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi yüzey yapısı değişmeden en yüksek akım değeri 0,2- 0,35 V aralığında 1 mmol H₂O₂ ilavesiyle elde edilmiştir. NaBH₄ ilaveleri ile 0,45 V civarındaki pik şiddeti artmakta ancak voltamogram ilavelerle şeklini kaybetmektedir. Buda yüzey yapısının değişerek zamanla pasif hale geçtiğini göstermektedir.

5.2. Gümüş Katalizör

Gümüş katalizörün, NaBH_4 ile iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Karbon destekli gümüş katalizörümüzün NaBH_4 ile yapılan çalışmalarında ilave edilen yakıt miktarına bağlı olarak akımdaki artış Şekil 5.7 de görülmektedir.



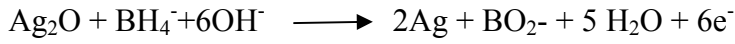
Şekil 5.7. İlave edilen NaBH_4 miktarına göre akım artışı

NaBH_4 'ün Ag/CK katalizör üzerinde oksit tabakası üzerinden yükseltgendiği pik şiddetlerindeki artıştan anlaşılmaktadır. Alkali ortamda anodik taramada yüzeye adsorbe olan AgO - önce Ag_2O 'e sonra ardından AgO 'ya dönüşmektedir.. Gümüş (I) Oksitin (Ag_2O) oluştuğu 200-400 mV civarında BH_4 'ün yükseltgenmesi gerçekleşmektedir[46]. Bu sonuçlara dayanarak, çalışma şartlarında oluşan Ag_2O oksit tabakasının, yakıt pillerinde NaBH_4 'ün direkt yakıt olarak kullanılmasında, yükseltgenme mekanizmasını katalizleyici etkiye sahip olduğu söylenebilir. Elektrot

yüzeyinde Ag metali OH^- iyonlarıyla yükseltgenerek Ag_2O tabakasını oluşturmakta ve NaBH_4 bu tabaka üzerinden indirgenmektedir.

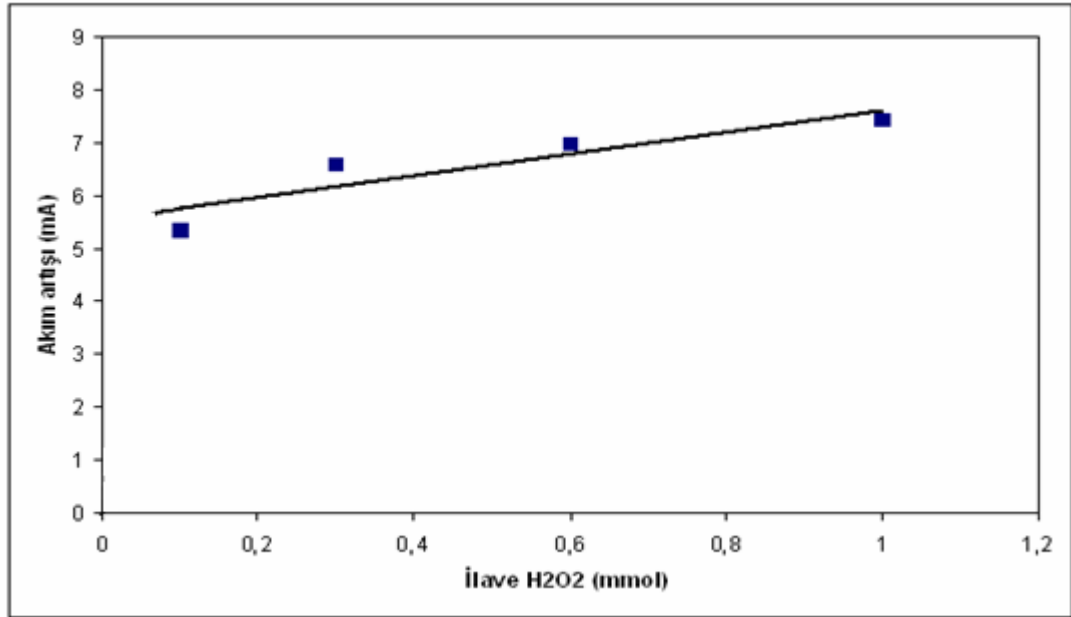
NaBH_4 'ün Ag elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi de iki oksidasyon iki oksidasyon mekanizmasının üst üste binmesiyle meydana gelir. Önce Ag, ortamda OH^- iyonlarıyla Ag_2O 'ya yükseltgenir. Daha sonra NaBH_4 , Ag_2O ile NaBO_2 'ye yükseltgenir. Üst üste binmiş olan iki oksidasyon mekanizması potansiyel ve akım salınımlarına neden olur [47].

Bor hidrürün yükseltgenmesi için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir:



NaBH_4 çözeltisinin ilave edilen miktar başına akım artış grafikleri, karbon kağıt destekli Ag ve Ni katalizörleri için karşılaştırıldığında; nikel katalizörünün eğim değerinin (3,2), gümüş katalizörünün eğim değerinden (1,3) yaklaşık 3 kat yüksek olduğu görülmüştür.

Karbon destekli gümüş katalizörümüzün H_2O_2 ile yapılan çalışmalarında, ilave edilen yakıt miktarına bağlı olarak akımdaki artış Şekil 5.8 de görülmektedir.



Şekil 5.8.İlave edilen H₂O₂ miktarına göre akım artışı

Şekil incelendiğinde ilk kısım H₂O₂ ilavesinin ardından anodik bölgede AgO pikinin kaybolduğu geri dönüşümde ise Ag₂O pikinin büyüdüğü görülmektedir. Sonraki H₂O₂ ilavelerinde dönüşümlü voltamogramların değişmediği şekilden görülmektedir

Eser miktarda Ag içeren katalizöre, H₂O₂'in aşırı miktarı ilave edildiğinde Yüzeydeki AgO'nin tümünü Ag₂O'e indirgerken H₂O₂'de yükseltgenmektedir. Bu durumda katodik bölgede 0,3 V'daki Ag₂O pik şiddeti artmaktadır.Ortamda H₂O₂'nin aşırı miktarda olması sebebiyle daha sonraki ilavelerde anodik ve katodik yönde akımda değişme omadığı söylenebilir. Yani gümüş katalizör yüzeyi tek tabaka oksit tabakasıyla kaplanmış ve bu yüzden katalizör yüzeyi pasif hale gelmiş olabilir.

Anot yüzeyinde üzerinden meydana gelen H₂O₂ nin yükseltgenme tepkimesi aşağıdaki gibidir;



Metanol ve etanol çözeltilerinde karbon kağıt destekli nikel katalizör ile gümüş katalizörün dönüşümlü voltamogram eğrilerinin aynı olması, aynı türden reaksiyonların meydana geldiğini gösterir. İlave edilen elektrolit başına akım artışına bakıldığında CK/Ni katalizörün en yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

5.3. Nikel-Gümüş Katalizör

Karbon kâğıt destekli Ni-Ag katalizörün, metanol ve etanol çözeltileri içindeki davranışı, Nikel katalizör ile yapılan çalışmayla benzerlik göstermektedir (Şekil 4.8 ve şekil 4.10). Metanol ve etanolün 7 M çözeltisinde her iki katalizör ile akım artışı hemen hemen aynı iken, gümüş katalizörde (Şekil 4.9) akım artışı bu değerlerin hemen hemen yarısı kadardır. Bu sebepten dolayı metanol ve etanol içeren hücrelerde, karbon destekli nikel ve nikel-gümüş katalizörleri gümüşten daha iyi performansa sahip olduğu söylenebilir.

Ag-Ni/CK katalizörün H_2O_2 ilavesiyle -71 mV civarında Ag/AgO e ait olduğu düşünülen piklerde yarıma belirginleşmektedir (Şekil 4.13). Bu durum H_2O_2 ilavesiyle Ag_2O tabakasının oluşmasından kaynaklanabilir. Anodik yöndeki artış yüzeyde H_2O_2 oksidasyonu sebebiyledir.

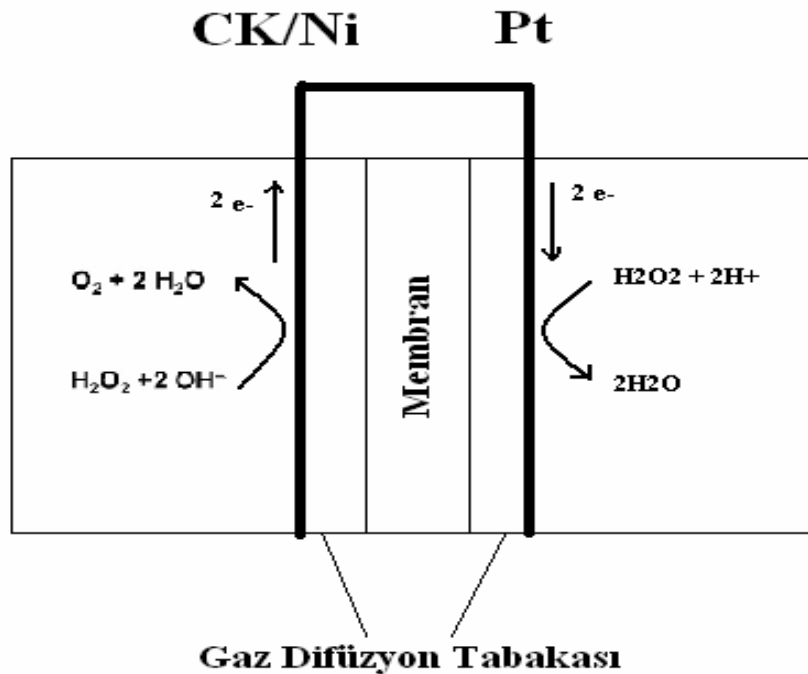
Gümüş ve nikel bir arada olduğunda, gümüş ve fazlarında değişmelerin tek tabaka üzerinden olmadığı söylenebilir. Nikel ve fazlarına ait olan piklerde ise belirgin bir değişme olmadığı görülmektedir. Gümüş ve fazlarına ait olan 0,6 V ve 0,8 V'da anodik ve katodik bölgelerde ise değişme olduğu görülmektedir. Her iki bölgede, hidrojen peroksit ilavesine karşı akımdaki değişmeler benzer sonuçlar vermektedir.

$NaBH_4$ çözeltisi ilavesiyle yapılan çalışmalarda ise (Şekil 4.16); gümüşe ait olan katodik yöndeki pik akımında belirgin bir artış görülmemektedir. Ancak anodik bölgede 0-400mV aralığında Ni e ait olduğu düşünülen NiOOH pik akımlarında artış olmaktadır. Bu durum Ni-Ag/CK katalizörde $NaBH_4$ oksidasyonunun Nikel in oksit fazları üzerinden gerçekleştiğini gösterir.

5.4. Peroksit/peroksit Yakıt Hücrelerinin Performansı

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

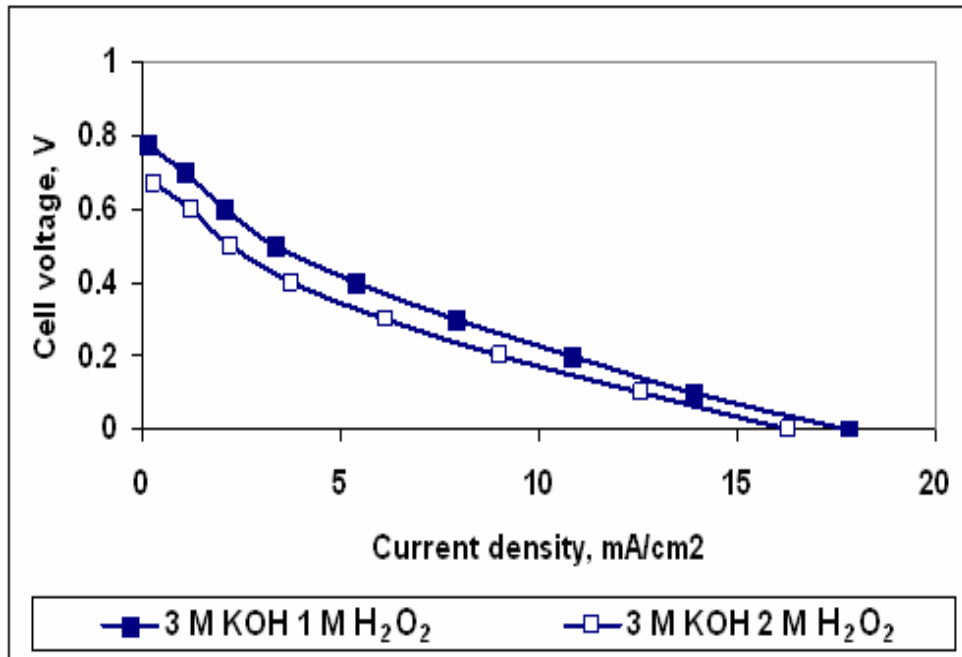
Asidik ortamda H_2O_2 'nin yoğun olarak yakıt hücrelerinde oksidan olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bizim bu çalışmamızda peroksitin sadece anodik davranışı ayrıntılı incelenmiştir. Katot tarafında elektrolit ve oksidan maddenin ($1,5\text{ M } H_2SO_4 + 2\text{ M } H_2O_2$) konsantrasyonu deneyler sırasında her zaman sabit tutulmuş bu sayede peroksit çözeltisinin, hücremizin anot tarafına etkisi incelenmiştir. Etkileri görebilmek için H_2O_2 ve KOH konsantrasyonları değiştirilmiş ve polarizasyon eğrileri alınmıştır.



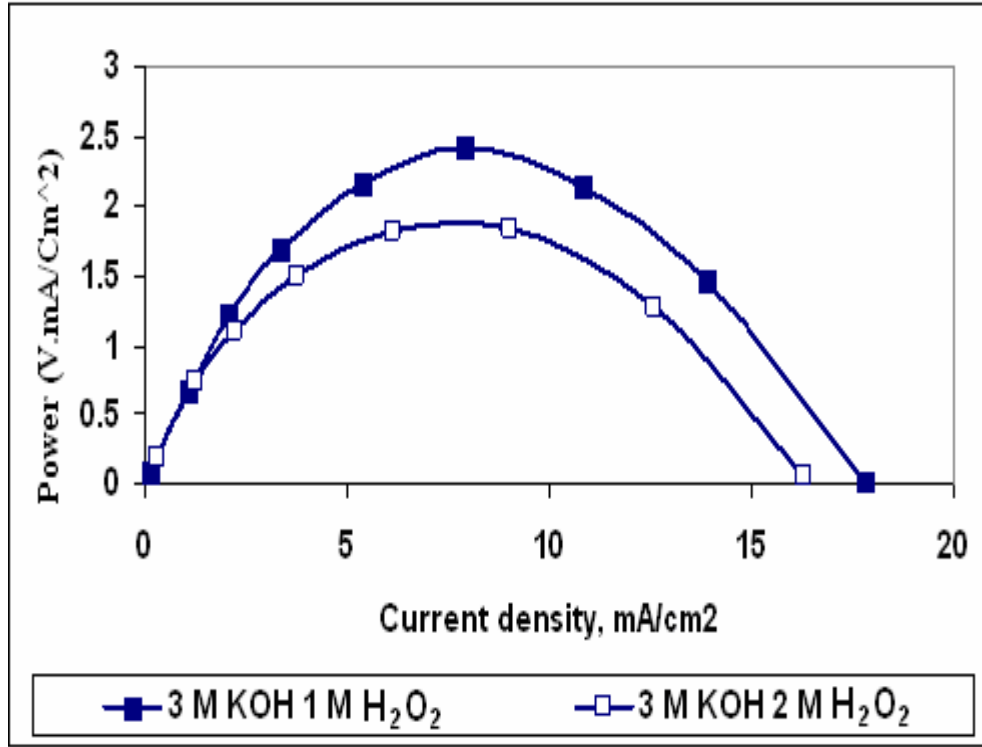
Şekil 5.9. Peroksit/Peroksit Yakıt Hücresi

5.4.1. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi

Enerji üretimi mekanizmasını belirlemek için, yakıt hücremizin anot ve katot bölmelerine H_2O_2 eklendi. Yakıt hücremizin katot tarafına H_2SO_4 ekleyerek peroksit çözeltisi ($H_2SO_4 + H_2O_2$) oksidan olarak kullanıldı ve tüm çalışmalarımızda katot kısmının aynı derişimde kalması sağlandı. Hücremizin anot kısmına ise KOH çözeltisi ilave edilerek ($KOH + H_2O_2$) karışımı oluşturuldu. Sonuç olarak H_2O_2 'in oksidasyon reaksiyonu meydana gelirken yakıt hücresi elektrik üretmektedir. Şekil.5.10'de açıkça görüldüğü üzere, elektrot olarak kullanılan CK/Ni katalizörü, yakıt hücrelerinde kayda değer bir performans sergilemektedir.



Şekil 5.10. Anottaki H_2O_2 konsantrasyonunu yakıt hücresi performansına etkisi

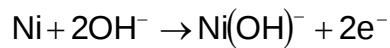


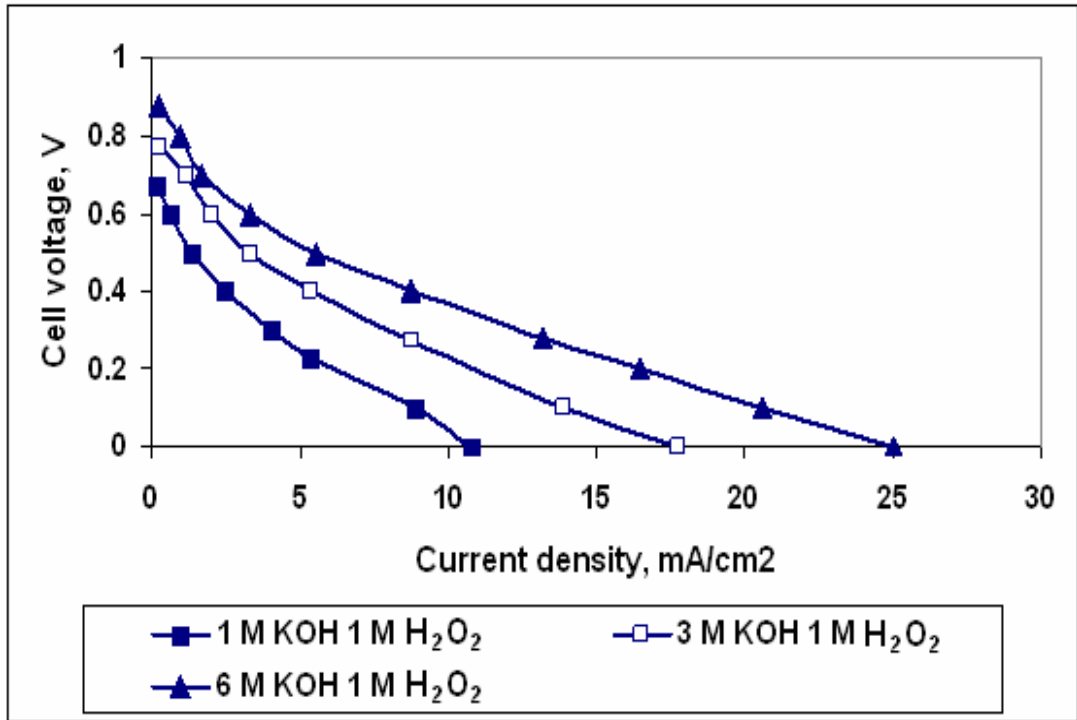
Şekil 5.11. Anottaki H₂O₂ konsantrasyonunu yakıt hücresi güç yoğunluğuna etkisi

5.4.2. KOH konsantrasyonu etkisi

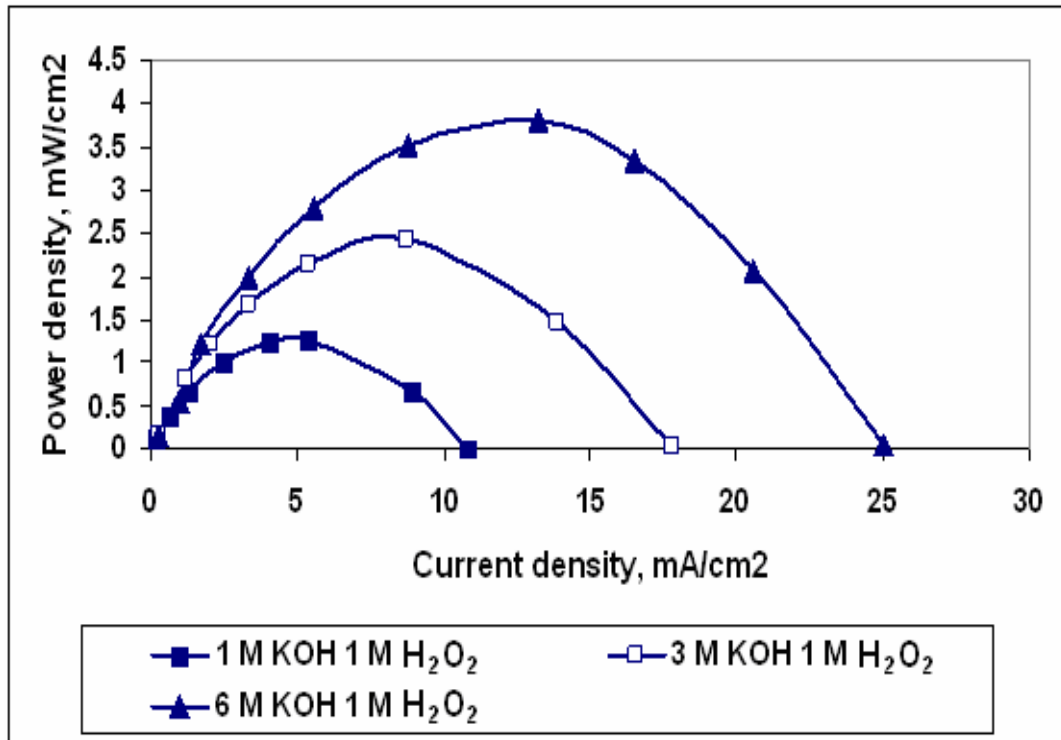
KOH'in derişiminin 1'den 6 M'a kadar artırıldığında hücre performansının da arttığı görüldü. Şekil 5.12'de hücrenin 1 M, 3 M ve 6 M KOH derişimine karşı, açık devre potansiyelinin sırayla 0,7 V, 0,8 V ve 0,9 V potansiyel değerlerine ulaştığı görülmektedir. Dahası Şekillerdende görüldüğü gibi güç yoğunluğu hem KOH hemde H₂O₂ derişimi arttıkça artmaktadır.

Hidroksit iyonlarının konsantrasyonu nikelin, nikel hidroksite oksidasyonunda önemli bir rol oynar. Nikel'in oksidasyonu ile serbest kalan elektronlar anot potansiyelini arttırır (1). Daha fazla hidroksit iyonları ve daha çok elektron üretir bu nedenle anotta meydana gelen nikel oksidasyonu ile reaksiyon potansiyeli büyür[48].





Şekil 5.12. Anottaki KOH derişiminin yakıt hücresi performansına etkisi



Şekil 5.13. Anottaki KOH konsantrasyonunu yakıt hücresi güç yoğunluğuna etkisi

Bu grafikler, KOH ve H_2O_2 'in derişimlerine karşın açık devre potansiyelleini göstermektedir. KOH derişimindeki artışa karşı yakıt hücresindeki açık devre potansiyelinin ve güç yoğunluğunun arttığı görölmektedir.

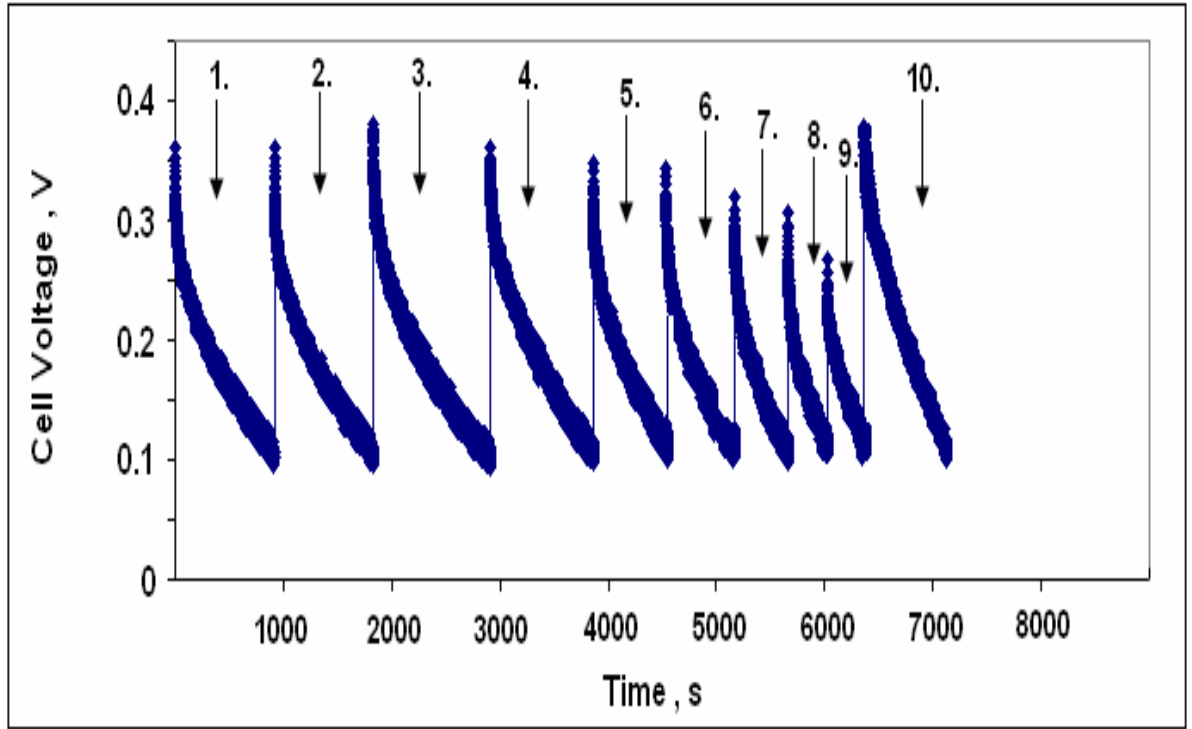
5.4.3. Kısa süreli performans testleri

Yakıt hücrelerinde akım yoğunluğu, hücre performansını etkileyen diğer bir önemli faktördür. Yüksek akım yoğunluğu altında hücre gerilimi kararsız olmasına rağmen düşük akım yoğunluğu altında kararlı olabilir. Yakıt hücreleri için enerji üretiminin sabit olması, kararlı bir yapıda olduğunu gösterir. Yakıt hücrelerinde yakıt veya oksitleyici bitene kadar hücre potansiyelinin sabit bir değerde olması istenir. Ayrıca yakıt ikmali yapılmasından sonra bile aynı performans değerine sahip olması önemlidir [49]. Yaptığımız çalışmalarda ise alkali yakıt hücremizin kısa süreli performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Taşınabilir bir peroksit/peroksit yakıt hücremizde diğer bataryalara benzemesi için yakıt tankı 6 ml ile sınırlı tutuldu. Hidrojen Peroksit katotta Pt katalizör eşliğinde elektrokimyasal olarak indirgenirken anotta Ni katalizör eşliğinde yükseltgendi. Yakıt hücresinin performans testinde, yakıt ile yeniden yükleme yapıldığında 0,1 V kadar bir azalma görölmüş ancak daha sonra hücre potansiyeli eski seviyesine kısa zamanda ulaşmıştır.

Şekil 5.14'de $6,25 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu çekildiğinde yakıt hücresinin zamanla potansiyelinde değişimini göstermektedir. Oksitleyici maddenin yakıtı tüketmeye başlamasıyla beraber yakıt hücresinde potansiyel farkı meydana gelmektedir. Hücre voltajı, oksidanın 17 dak. süre sonunda tükenmesi sebebiyle hücre potansiyeli, 0,35 V'dan 0,1 V'a kadar azalma göstermektedir. Çalışmalarımızda ise yakıt hücremiz 9 kez oksidant ile doldurulmuştur. 9. yüklemeye kadar performans eğrilerinin giderek zamanla azalmaya başladığı görölmüştür. Onuncu yüklemede ise hem yakıt hem de

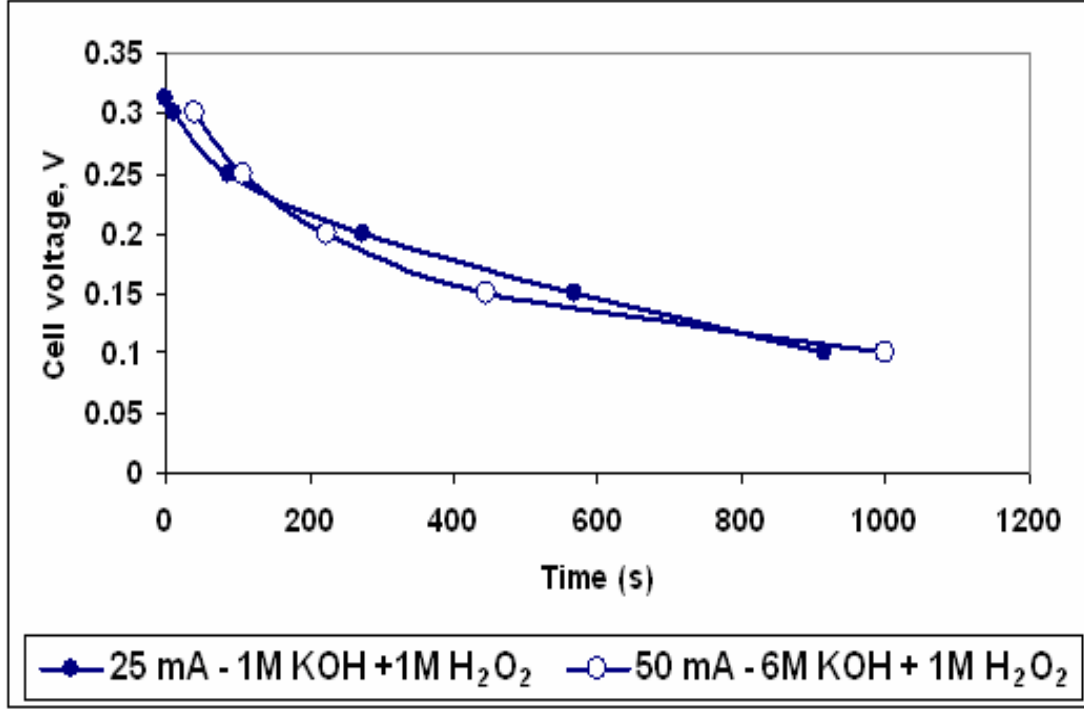
oksidan yüklemesi yapıldığında hücrenin tekrar aynı performans değerine ulaştığı görülmüştür. Bu sonuçlar itibariyle bu hücrenin iyi kararlı performans sergilediği söylenebilir.



Şekil 5.14.6,25 mA/cm² akım yoğunluğunda 1 M KOH + 1 M H₂O₂ ile yakıt hücremizin kısa vadeli performansı

Şekil 5.15’de farklı elektrolit konsantrasyonu içeren peroksit/peroksit yakıt hücremizden sabit akım yükü çekilmesine karşılık, yakıt hücremizin potansiyel-zaman eğrisi görülmektedir. Yakıt hücremize 6 M KOH + 1 M H₂O₂ yakıt yüklemesi yapıp 12,5 mA/cm² sabit akım çekilmektedir. Daha sonra 1 M KOH + 1 M H₂O₂ yükleme yapıp 6,25 mA/cm² sabit akım çekilmektedir. Her iki ölçümde yakıt konsantrasyonu sabit tutulmuşken, KOH konsantrasyonu ise 1 ve 6 M olarak değiştirilmiştir. 6 M KOH ile hazırlanan yakıt hücresinden çekilen akım değeri 1 M KOH ile hazırlanan yakıt hücresinden çekilen akım değerinin 2 katı değerdedir. Ancak her iki yakıt hücresinden de aynı potansiyel-zaman eğrileri elde edildi. Farklı

akım yoğunlukları çekilmesine rağmen 17 dakika boyunca aynı performansı gösterdiler. Peroksit tüketim miktarıyla süre ters orantılı olduğu söylenebilir[50].



Şekil 5.15. Aynı derişimde H₂O₂ içeren 1 M ve 6 M KOH elektrolit içinde sırasıyla 12,5 mA/cm² ve 6 mA/cm² akım yoğunluğuna sahip olan yakıt hücresi performansı

6. SONUÇ

Elektrokimyasal olarak hidrojen enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yakıt hücreleri türlerinin bileşenleri üzerine çalışmalar önem kazanmıştır. Yakıt hücrelerinde bugün geliştirilmesi gereken birçok nokta bulunmaktadır. Bunlar arasında maliyet ve performans en önemli kriterlerdir. Yakıt hücrelerinin maliyetinde önemli bir payı bulunan katalizör masrafını azaltmak için katalizörlerde kullanılan metal miktarını azaltmak veya performansını arttırmak gerekmektedir. Bu durumda her iki amaç içinde katalizörlerin geliştirilmesi ve bir optimizasyona tabi tutulması gerekmektedir.

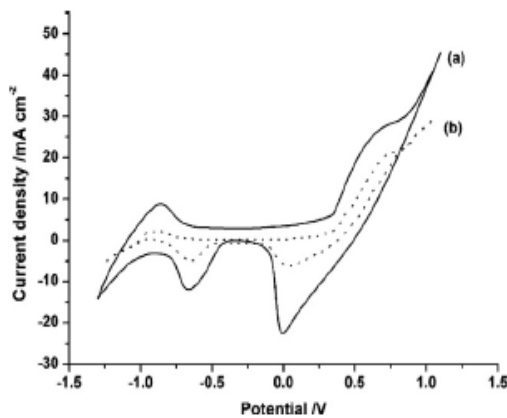
Büyük katalizör yüzeyine sahip olmak için, toz halinde aktif karbon kullanıldığı bilinmektedir. Ancak toz karbon ile geniş yüzeyli katalizör hazırlamak oldukça zahmetlidir. Çünkü katalizör hazırlarken yıkama, santifürüleme, destek tabakası gereksinimi ve kullanılabilir hale getirme gibi birçok ön hazırlıklara gereksinim vardır. Ama karbon kâğıt kullanıldığında hem mekanik dayanıklılığı yüksek olmakta hem de birçok ön işlemde muaf olunmaktadır.

Çalışmalarımızda Nikel, gümüş ve nikel-gümüş alaşımı aktif karbon üzerinde akımsız olarak biriktirildi ve böylece Ni/CK, Ag/CK ve Ni-Ag/CK katalizörler hazırlandı. Bu katalizörlerin alkali çözeltide metanol, etanol, sodyum bor hidrür ve hidrojen peroksit karşı redoks prosesleri ve elektrokatalitik aktiflikleri döngüsel voltametri (CV) kullanılarak incelendi. Katalizör prosesleri ve mekanizmaları detaylı bir şekilde tartışıldı. Elde edilen katalizörler X-Ray dağılımı (XRD) ve Taramalı Electron Mikroskopu SEM-EDAX yöntemleri ile karakterize edildi. Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi yüzey yapısı değişmeden en yüksek akım değeri 0,2- 0,35 V aralığında 1 mmol H₂O₂ ilavesiyle elde edilmiştir. NaBH₄ ilaveleri ile 0,45 V civarındaki pik şiddeti artmakta ancak voltamogram ilavelerle şeklini kaybetmektedir. Buda yüzey yapısının değişerek zamanla pasif hale geçtiğini göstermektedir.

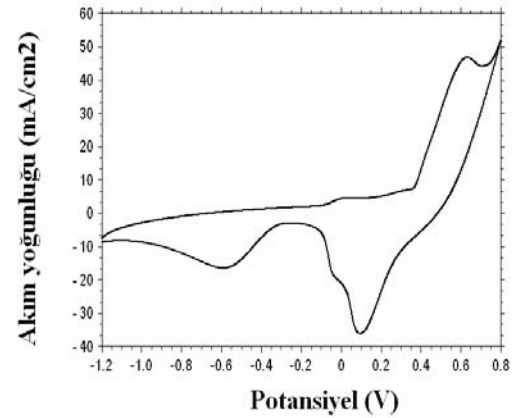
. Döngüsel voltametri çalışmalarında, methanol, etanol, sodium bor hidrür ve hidrojen peroksit varlığında, Ni/CK, Ag/CK and Ni-Ag/CK katalizörler bu yakıtlara karşı kayda değer yüksek yanıtlar gösterdi.

Bu çalışmada ayrıca en iyi aktifliğe sahip Ni/CK katalizörünün yakıt hücresi davranışları incelenmiştir. Yakıt olarak peroksitin kullanıldığı bir yakıt hücresi hazırlanarak yakıt hücresinde peroksidin yükseltgenme mekanizması araştırıldı. Yakıt hücresinin, 0,55 V hücre potansiyelinde güç yoğunluğu 3.75 mWcm^{-2} ve akım yoğunluğu 14 mAcm^{-2} e ulaşıldı.

Deneysel çalışmalar karbon kâğıt destekli nikel katalizörümüzün, metalik nikel katalizöre göre akım yoğunluğunda 100 kata yakın artış sağladığını göstermiştir. CK/Ni, CK/Ag ve CK/Ni-Ag metanol etanol, H_2O_2 ve NaBH_4 e karşı karşılaştırıldığında en yüksek akım değeri Ni katalizörde H_2O_2 için elde edilmiş ve bu sonuç gerçek yakıt hücresi testleri ile de doğrulanmıştır.



Şekil 5.15. Literatürde Nikel katalizör ile ulaşılan akım yoğunluğu



Şekil 5.16. çalışmalarda Nikel katalizör ile ulaşılan akım yoğunluğu

Yaptığımız çalışmada akım yoğunluğu değerinin toz karbona göre daha yüksek çıkması, karbon kâğıdın por boyutu ve bunların dağılımıyla ilgili olabilir. Karbon

kağıdımızın yüzeyinin mezoporöz yapıda olması hem küçük partikül çekirdeklerinin oluşumunu sağlar hem de elektrolitin 3 fazın ara yüzünü oluşturabilmesi için elverişlidir.

Yapılan çalışmalarda, yakıt hücremizden sabit akım yoğunluğu çekilmesine rağmen hücremizin kararlılığını devam ettirdiğini gözlemledik. Buda katalizörümüzün H_2O_2 içeren yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- 1- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., “Türkiye enerji’nin profili ve hidrojen”, **II. Ulusal Hidrojen Kongresi**, Ankara, 25-40 (2003).
- 2- İnternet : 4. İstanbul Teknik Üniversitesi, “Neden Alternatif Enerji”, www.yildiz.edu.tr/~kanat/temiz.htm (2004).
- 3- Magnet, H.J.R., “Handbook Fuel Cell Technology”, Berger, C. (Ed.), **Prentice – Hall**, West Virginia, 310-311 (1968)
- 4- Sperling, D. And Cannon, J.S., “Strategies for a hydrogen transition”, The Hydrogen Energy Transition 3rd ed., **Elsevier Academic Pres**, California, 9-11 (2004)
- 5- Blomen, L. And Mugerwa, M.N., “Fuel Cells Systems”, **Plenum**, New York, 199-200 (1993).
- 6- Barbir, F., “What Is a Fuel Cell”, PEM Fuel Cells: Theory and Practice 1st ed ., **Richard C. Dorf**, California, 1-4 (2001).
- 7- Ar, F., “Yakıt Hücreleri: Tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları ”, **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni**, 1-20 (1998).
- 8- Barbir, F., “PEM Fuel Cells; Theory an Praticce”, **Elsevier Academic Press**, 381-382 (2005)
- 9- Linden, D., “Handbook of Batteries and Fuel Cells”, **Mc-Graw Hill Publishing Company**, New York, 120-130(1984).
- 10- Gottesfeld, S. And Zawodzinski, T., “Polymer electrolyte fuel cells”, **Electrochem. Sci. Eng.**, 5: 195-301 (1997).
- 11- Banerjee, S., Curtin, D. E., “Nafion perfluorinated membranes in fuel cells”, **Journal of Chemistry**, 125: 1211-1216 (2004).

- 12- Charles, S., Morrison A. E., “From curiosity to power to change the world”, *Solid State Ionics*, 152-153: 1-13 (2002).
- 13- Hoogers, G., “Fuel Cell Techonology Handbook”, *CRC Press*, 360 (2002)
- 14- İnternet : Sakarya Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama Topluluğu, “Yakıt Pili”, <http://www.saitem.org/sahimo/teknoloji.asp> (2007).
- 15- Folkins, H.O., Miller, E., “Preparation and properties of catalysts”, *American Chemical Society Meeting*, Dallas, 21-29 (1956).
- 16- Lynn, D. K., McCormick, J. B., Bobbett, R. E., Derouin, C., Kerwin, W. J., “Fuel cell systems for vehicular applications”, *Society of Automotive Engineers*, 12 : 25-29, (1980).
- 17- Linden, D., “Handbook of Batteries and Fuel Cells”, *Mc-Graw Hill Publishing Company*, New York, 120-130(1984).
- 18- Ekmekçi, İ., Ermiş, K., “Yakıt hücrelerinin temiz enerji kaynağı olarak önemi ve uygulama alanları”, *IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İzmir, 16-18 Ekim (2002)
- 19- Weaver, G., “World Fuel Cells- An Industry Profile with Market Prospects”, *Elsevier Advanced Technology*, 226p (2010)
- 20- Gregg, J., Sing, K. S. W., “Adsorption surface area and porosity”, *Academic Press*, London, 45-65 (1982).
- 21- İnternet : National Museum of American History, “Fuel cells”, <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm> (2005).
- 22- Kang, M.-S., Kim, J. H., Moon, S.-H., Kang, Y. S., “Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 247:127-135 (2005).
- 23- Amphlett, J. C., Farahani, M., Mann, R. F, Pepply, B. A., Roberge, P. R, “The operation of a solid polymer fuel cell: A parametric Model”,

Proceeding of the 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 3 : 624-629 (1991).

- 24- Singhal, S.C. And Kendall, K., “High-temperature solid oxide fuel Cells; fundamentals”, ***Desing and Applications, Elsevier Science***, 512p(2004)
- 25- Shaoduan, O., Luke E.K., “A hybrid neural network model for pem fuel cells”, ***Journal of Power Sources*** 140: 319–330 (2005)
- 26- Won-Yong, L., Gu-Gon, P., Tae-Hyun, Y., Young-Gi, Y., Chang-Soo K., “Empirical modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell performance using artificial neural networks”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 29 961 – 966(2004)
- 27- Lamy C., Leger L.G., “Interfacial Electrochemistry”, ***Marcel Dekker***, New York, S.48, (1999)
- 28- Dicks A., Larminie J., “ Fuel Cell Systems Explained”, ***John Wiley & Sons***, Ltd, West Sussex, England, (2000)
- 29- Barbir, F. And Gomez, , “T. efficiency and economics of proton exchange membrane (pem) fuel cells”, ***Int. J. Hydrogen Energy***, 21: 891(1996).
- 30- Einsla, B. R., “High temprature polymers for proton exchange membrane fuel cells”, ***Doctor Of Philosophy in Macromolecular Science and Engineerin***, , Virginia, 307s.(2005)
- 31- Gasteiger, H. A., Panels, J. E., Yan, S. G., “Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading”, ***Journal of Power Sources***, 127: 162 (2004)
- 32- Gonzalez-Huerta, R.G., Chavez-Carvayar, J.A. and Solorza-Feria, O., “Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell”; ***Journal of Power Sources***, 14: 211 (2005)
- 33- Libby, B., Smyrl, W. H., Cussler, E. L., “Polymer-zeolite composite membranes for direct methanol fuel cells”, ***AICcE Journal***, 49 (4) 418-420 (2003).

- 34- Jafarian M., Moghaddam R.B., Mahjani, M.G., “Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni–Cu alloy in alkaline medium”, ***Journal of Applied Electrochemistry***, 36: 913–918 (2006)
- 35- Subbaiah, T., Mallick, S. C., Mishra, K. G., Sanjay, K., Das, R. P., “Electrochemical precipitation of nickel hydroxide”, ***Journal of Power Sources***, 112: 562-569 (2002).
- 36- Zhong, A., Yao Xian, W., Yu Long X., Ying Y., “Ag Nanowires and its application as electrode materials in electrochemical capasitor”, ***J. Appl. Electrochem***, 40: 341–344 (2010)
- 37- Pound, P.G., MacDonal, D.D., Tomlinson, J.W., “The electrochemistry of silver in koh at elevated-temperatures 3. potentiostatic study”, ***Electrochimica Acta***, Volume 25: 1293-1296 (1980)
- 38- SANLI, A., “Sodyum borhidrürün elektrokimyasal oksidasyonu ile yakıt pillerinde doğrudan kullanımı”, Doktora tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 135-136 (2008)
- 39- Antolini, E., Gonzalez, E.R., “Alkaline direct alcohol fuel cells”, ***Journal of Power Sources***, 195: 3431–3450 (2010)
- 40- El-Shafei, A.A., “Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium”, ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 471; 89–95 (1999)
- 41- Yamazaki, S., Siroma, Z., Senoh, H., Ioroi, T., Fujiwara, N., Yasuda K.; “A fuel cell with selective electrocatalysts using hydrogen peroxide as both an electron acceptor and a fuel”, ***Journal of Power Sources***, 178: 20-25 (2008)
- 42- Cao, D., Chen, D., Lan, J., Wang G.; “An alkaline direct NaBH₄–H₂O₂ fuel cell with high power density” , ***Journal of Power Sources***, 190: 346–350p (2009)
- 43- Geng, X., Zhang H. , Yuanwei, M., Zhong, H., “Borohydride electrochemical oxidation on carbon - supported Pt-modified Au nanoparticles”, ***Journal of Power Sources***, 195: 1583–1588 (2010)

- 44- Jia, M., Nurul, A., Yogeshwar, S., “A comprehensive review of direct borohydride fuel cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 183–199 (2010)
- 45- Khodakov, A.Y., Lynch, J., Bazin, D., Rebours, B., Zanier, N., Moisson, B., Chaumette, P., “Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer- Tropsch catalysts”, *Journal of catalysis*, 168: 16-25 (1997).
- 46- Li, Liu, Arai, Morgazaki, Suda, “Prodite compounds hydrogen storage system”, *Journal of Alloys Comp.*, 1: 80-90 (2002)
- 47- Ragoisha, G.A.,”Mechanisms of oscillation generation in anodics reaactions catalyzed by Ag nanostructures”, *Journal of Molekular Catalysis Chemical*, 119 (1997)
- 48- BAYGIN,A., “İyilestirici içeren nano boyutlu sülfate zirkon tipi tipi katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 88-89 (2006)
- 49- Woosuk, S., Jin, W.C., “A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution”, *Journal of Power Sources* 172: 198–208 (2007)
- 50- Lifeng, G., Nie, L., George H.M., “Cathode electrocatalyst selection and deposition for a direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 173: 77-85 (2007)
- 51- Fengjuan, M., Bairui, T., Li, S., Tao, L., Jinchuan, Y., Lianwei W., Paul K. C.; “Preparation and characterization of novel nickel–palladium electrodes supported by silicon microchannel plates for direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 195: 146–150 (2010)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜRBÜZ, Mehmet
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.05.1978 Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 712 18 05
Cep : 0 (505) 431 93 11
e-mail : mg06710@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	1999
Lise	Muradiye Fen Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Basketbol