

**DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLİ  
ANOT VE KATOT ELEKTROKATALİZÖRÜNÜN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Synthesis and characterization of  
cathode and anode electrocatalysts  
for direct sodium borohyride fuel cell**

**OSMAN OKUR**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2012

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. İnci EROĞLU

Üye (Danışman) : Prof. Dr Erdoğın ALPER

Üye : Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

Üye : Prof. Dr. Yahya SUYADAL

Üye : Doç Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

## ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLİ ANOT VE KATOT ELEKTROKATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Osman Okur

## ÖZ

Bu çalışmada doğrudan sodyum borhidrüllü yakıt pili anot ve katot elektrokatalizörleri hem çöktürme yöntemiyle, hem de spray piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Bu çalışmanın amacı katalizör üretim ortamı parametrelerin optimizasyonunu yapmak ve üretim ortamı parametrelerine bağlı, güç yoğunluğunu, hidrojen çıkış hızını, gram katalizör maliyetini ve birim enerji maliyetini ifade eden çok değişkenli bir eşitlik geliştirmektir.

Birinci bölümde, Pt bazlı yedi farklı katalizör çöktürme yöntemiyle üretilmiş, yüksek güç yoğunluğu ve minimum hidrojen üretim hızları açısından karşılaştırılmıştır. 25 cm<sup>2</sup> aktif alanlı yakıt pili hücresinde yedi farklı katalizör incelenmiş, en yüksek güç yoğunluğunu ve en düşük hidrojen çıkışını veren katalizörün PtAu/C olduğu saptanmıştır.

İkinci bölümde, seçilen PtAu/C katalizör için çöktürme yönteminin optimum üretim koşulları belirlenmiştir. Üretilen katalizörler, fiziksel (XRD, TEM, BET) ve elektrokimyasal (döngüsel voltammetri) yöntemlerle karakterize edilmiş ve tek hücre testleri ile de hücre performans analizleri yapılmıştır. Kullanılan 'Yüzey Cevap Yöntemi' nde üretim ortamında; sıcaklık, pH, kurutma süresi ve altın metal yüzdesi bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve bunların değişimiyle bağımlı değişken olarak belirlenen; güç yoğunluğu, hidrojen üretim hızı, gram katalizör maliyeti, gram katalizör güç yoğunluğu, 1\$ harcanarak elde edilecek güç cevapları incelenmiştir. Design Expert optimizasyon programının çözümüünden, üretim maliyetlerinden bağımsız en yüksek güç yoğunluğu ve minimum hidrojen çıkışı için bağımsız parametreler sıcaklık 90°C, pH 9,27, 61,1 saat kurutma süresi ve % 93 ağırlıkça altın metal oranının, optimum değerler olduğuna karar verilmiştir. Bu optimum değerler altında güç yoğunluğu 1 volt değerinde 354 mW/cm<sup>2</sup>, hidrojen çıkış hızı 30 ml/dak. olarak ölçülmüş ve 1 gram katalizörün maliyeti (kimyasal, elektrik maliyetleri dahil) 92\$ olarak hesaplanmıştır. Sistemin genelinde 1 Watt enerji elde etmek için 1,3\$ harcanırken 1 gram katalizör ile 72 Watt enerji elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları en yüksek güç yoğunluğuna sahip katalizör, en ucuz katalizör ve hidrojen

çıkış hızı dikkate alınarak farklı katalizör çözümleri için tekrarlanmış ve veriler değerlendirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde katalizör üretim yöntemlerinden spray piroliz yöntemi PtAu/C katalizörünün üretiminde kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler olarak fırın sıcaklığı ve gaz debisi seçilirken, bağımlı değişken olarak güç yoğunluğu ve hidrojen çıkış hızı seçilmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon programı ile üretim maliyetlerinden bağımsız en yüksek güç yoğunluğu ve minimum hidrojen çıkışı için fırın sıcaklığı 816,9 °C, gaz debisi 29,2 litre olduğuna karar verilmiş ve bu optimum noktada güç yoğunluğu (1 Volt çalışma geriliminde) 374 mW/cm<sup>2</sup>, hidrojen çıkış hızı ise 21 ml (25 cm<sup>2</sup> aktif alanda) olarak ölçülmüştür.

Çalışmanın son kısmında çöktürme yöntemi ve spray piroliz yöntemi ile üretilen PtAu/C katalizörleri için güç yoğunluğu, hidrojen çıkış hızı, verim, tanecik boyutu karşılaştırılmıştır. Spray piroliz ile üretilen katalizörlerin performansının çöktürme yöntemi ile üretilen katalizöre göre % 15 daha fazla olduğu ve tanecik boyutunun 8 nm den 4 nm değerlerine düştüğü, ayrıca üretilen katalizörlerin daha homojen yapıda olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak yapılan çalışmada yakıt pili bileşenlerinden elektrokatalizör üretimi için farklı üretim yöntemleri deneysel parametrelerinin, deneysel veriler ve matematiksel modeller ile birleştirilerek katalizör güç yoğunluğunu, hidrojen üretim hızını ve maliyetleri ifade eden çok parametrelili matematiksel model üretilmiş ve optimizasyon çalışması yapılmıştır. Üretilen modeller ile deneysel çalışma yapmadan istenen güç yoğunluğu, maliyet, hidrojen hızı gibi istenen değerleri elde edebilecek üretim ortamı parametreleri bilinebilecektir. Yapılan çalışma gerek literatüre gerekse uygulama çalışmalarına orijinal katkıda bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Çöktürme yöntemi, Spray piroliz yöntemi, Doğrudan sodyum Borhidür yakıt pili, Katalizör, Design Expert, Optimizasyon

**Danışman:** Prof. Dr. Erdoğan Alper, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATHODE AND ANODE ELECTROCATALYSTS FOR DIRECT SODIUM BOROHYDRIDE FUEL CELL**

**Osman Okur**

## **ABSTRACT**

In this study, cathode and anode electrocatalysts of direct sodium borohydride fuel cell were produced by both precipitation and spray pyrolysis methods. The purpose of this study is the optimization of the catalyst production parameters and to develop multivariate models involving production parameters which depend on power density, hydrogen production rate, catalyst production cost and energy cost for gram catalyst.

In the first section, seven different Pt based catalysts were synthesized by precipitation method and they were compared in terms of high power density and minimum hydrogen production rates. Using a fuel cell with an effective area of 25 cm<sup>2</sup>, these seven catalysts were investigated and it was found that PtAu/C gave the highest power density and the lowest hydrogen production rate.

In the second section, the production parameters were investigated for precipitation methods for the chosen PtAu/C catalyst. The synthesized electrocatalysts were characterized by physical (XRD, TEM, BET) and chemical (cyclic voltametry) methods and performance analyses were carried out by single cell tests. Preparation parameters were optimised by using Surface Response Method where preparation temperature, pH of the system, drying time and % Au metal ratio (weight of Au metal/weight of total metal) were selected as independent process parameters. Effects (responses) on dependent parameters of power density, hydrogen production rate, catalyst production cost, cost for 1 W power and power per gram catalyst were investigated using surface response methodology. The solution of the optimization program Design Expert yielded the optimum conditions for maximum power density and minimum hydrogen production rate (by disregarding production cost). They were temperature 90°C, pH 9,27, 61,1 hours drying time and 93% Au metal ratio (weigh of Au metal/weight of total metal). Under these optimum conditions, and the measured values of power density of 354 mW/cm<sup>2</sup>, hydrogen production rate of 30 ml/min (at 25 cm<sup>2</sup>), catalyst cost of 92\$ per gram catalyst, cost for 1 Watt power is 1,3\$ and 1 gram catalyst gives 72 Watt.

In the third section, spray pyrolysis was used to produce PtAu/C catalysts. In the runs, oven temperature and gas flow rate were selected as independent process parameters and their effect (response) on dependent parameters power density, hydrogen production rate, were investigated using surface response methodology. The solution of the optimization program Design Expert yielded for maximum power density, minimum hydrogen production rate by disregarding production cost the condition of oven temperature 816,9 °C and gases flow rate 29,2 liter/min. Under these optimum conditions, the measured power density and hydrogen production rate were 374 mW/cm<sup>2</sup> and 21ml.

In the last section, particle size, surface area and maximum power density of PtAu/C catalysts synthesized by precipitation and spray pyrolysis methods were compared. Particle size, surface area and maximum power density of catalyst synthesized by precipitation method were found to be 8 nm, 176m<sup>2</sup>/g and 354 mW/cm<sup>2</sup> at 1 V working voltage respectively. On the other hand; particle size, surface area and maximum power density of catalyst synthesized by spray pyrolysis method were 4 nm, 190m<sup>2</sup>/g and 370 mW/cm<sup>2</sup> respectively. The electrical efficiencies of synthesized catalysts were obtained as 69,6 % and 60,4 % for precipitation and spray pyrolysis methods respectively.

In conclusion, in this study a multivariate model was developed for different production of methods of electrocatalysts of a fuel cell which is based on measured power density and hydrogen rate, costs and mathematical models. With these models without doing any experiment desired catalyst production parameters can be determined. Optimum condition for different active areas, and for different application can be easily detectable using mathematical models and Design Expert Program. This study made therefore original contributions to the literature and fuel cell applications.

**Keywords:** Precipitation Method, Spray Pyrolysis Method, Direct Sodium Borohydride Fuel Cell, Catalyst, Design Expert, Optimization

Supervisor: Prof. Dr. Erdoğ an Alper, Hacettepe University, Chemical Engineering Department, Chemical Engineering Main Branch

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasına olan değerli katkılarından, eğitimim süresince bana sağladığı destekten ve verdiği çok kıymetli tavsiyelerden dolayı tez danıőmanım sayın Prof. Dr. Erdoğan Alper'e teőekkürlerimi sunarım.

Bu tezin hazırlanma sürecinde bana yol gösteren ve değerli görüşlerini ve deneyimlerini benimle paylaşan tez izleme komitesinin sayın üyeleri Prof. Dr. İnci Eroğlu ve Sayın Prof. Dr. Süleyman Ali Tuncel'e teőekkürlerimi sunarım.

Bu tezin hazırlanması için gerekli altyapıyı saęlamıő olan TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'ne ve yönetimine teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalıőmalarım sırasında özellikle deneysel çalışmalarda yol gösteren Dr. Emin Okumuő ve Doç Dr. Fatma Gül Boyacı San'a ve her türlü teknik desteği sağlayan Aydın Canbaőa'ya teőekkürlerimi sunarım.

Doktora çalıőmalarım süresince verdiği sonsuz destek için sevgili eőim ve oğluma ve desteklerini her zaman hissettiğim değerli aileme teőekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZ .....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
KISALTMALAR.....	xvi
<b>1. Giriş .....</b>	<b>1</b>
1.1. Yakıt Pilinin Tanımı.....	3
1.2. Yakıt Pillerinin Türleri.....	5
1.2.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP).....	8
1.2.2. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP) .....	9
1.2.3. Alkali Yakıt Pili (AYP) .....	10
1.2.4. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP) .....	11
1.2.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP) .....	12
1.2.6. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP) .....	13
1.2.7. Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili (DSBHYP).....	14
<b>2. DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLLERİ.....</b>	<b>15</b>
2.1. Sodyum Borhidrür.....	15
2.2. Sodyum Borhidrürlü yakıt Pilleri.....	15
2.2.1. Doğrudan olmayan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri.....	16
2.2.2. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili .....	18
2.2.3. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili ile ilgili makaleler .....	20
2.2.4. Hidrojen Peroksit Beslemeli Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pilleri.....	29
<b>3. KATALİZÖR ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>32</b>
3.1. Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) Yöntemi.....	33
3.1.1. Çöktürme Yöntemi.....	37
3.2. Elektrokatalizör Karakterizasyon Teknikleri .....	39



3.2.1. Fiziksel Yöntemler .....	39
3.2.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri.....	40
3.3. Anot katalizörleri .....	43
3.4. Katot Elektrokatalizörleri .....	49
<b>4. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>51</b>
4.1. Tez Çalışmasının Adımları. ....	51
4.2. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar. ....	53
4.3. Elektrokatalizör üretimi: .....	55
4.4. Deneysel Çalışmalar.....	55
4.4.1. Çöktürme Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması .....	55
4.4.2. Spray Piroлиз Yöntemi ile katalizör hazırlanması .....	59
4.4.3. Kimyasal Karakterizasyon .....	63
4.4.4. Fiziksel Karakterizasyon.....	63
4.4.5. Performans testleri .....	64
<b>5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>66</b>
5.1. Literatürden katalizörlerin belirlenip çöktürme yöntemi ile üretilmesi .....	66
5.1.1. Test sistemi ve performans test koşulları .....	68
5.1.2. Döngüsel Voltammetri çalışmaları. ....	71
5.2. Katalizör üretim ortamı şartlarının belirlenmesi.....	74
5.2.1. Sıcaklık etkisi üzerine yapılan deneyler ve sonuçları:.....	75
5.2.2. pH etkisi üzerine yapılan deneyler ve sonuçları: .....	79
5.2.3. Kurutma süresi etkisi üzerine yapılan deneyler ve sonuçları: .....	83
5.3. Çöktürme yöntemi deneysel tasarımı .....	87
5.3.1. Güç yoğunluğunun modellenmesi .....	89
5.3.2. Hidrojen Üretim miktarının modellenmesi:.....	96
5.3.3. Gram katalizör başına üretim maliyetinin matematiksel modellenmesi....	102
5.3.4. Yakıt pilinden 1 watt güç elde etmenin maliyetinin matematiksel modellenmesi \$/W .....	103
5.3.5. 1gram katalizör ile ne kadar güç elde edilebileceği üzerine etkinin matematiksel modellenmesi .....	104
5.4. Çöktürme Yöntemi Optimizasyon çalışmaları .....	105

5.4.1. Üretim maliyetlerinden ve hidrojen üretim hızından bağımsız maksimum güç yoğunluğunu veren üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi .....	106
5.4.2. Üretim maliyetlerinden bağımsız, maksimum güç yoğunluğunu ve minimum hidrojen üretim hızını veren üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi .....	108
5.4.3. Maksimum güç yoğunluğu, minimum hidrojen üretim hızını veren maliyeti en düşük katalizörü üretecek üretim ortamı parametrelerin belirlenmesi.....	110
5.4.4. En ucuz katalizörün üretimi için gerekli üretim ortamı parametrelerin belirlenmesi .....	112
5.5. Spray yöntemi deneysel tasarımı .....	116
5.5.1. Gaz debisi: .....	116
5.5.2. Çözeltinin hazırlanması: .....	119
5.5.3. Deney Sisteminin değiştirilmesi .....	121
5.5.4. Deneysel planlama: .....	123
5.5.5. Deney Sonuçları CV analizleri : .....	124
5.5.6. Spray Yöntemi deneysel sonuçların değerlendirilmesi: .....	132
5.6. Çöktürme yöntemi ile Spray piroliz yöntemi karşılaştırılması .....	137
5.7. Optimum şartlarda katot katalizörlerinin üretilmesi .....	141
5.8. Verim hesabı .....	143
5.8.1. Spray yöntemi : .....	143
5.8.2. Çöktürme Yöntemi: .....	144
<b>6. SONUÇ.....</b>	<b>146</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>148</b>
<b>EKLER DİZİNİ .....</b>	<b>154</b>
Ek1. Güç yoğunluğu matematiksel model istatistiksel analizler .....	154
EK2. Hidrojen çıkış hızı matematiksel model istatistiksel analizler .....	157
EK3. 1 gram katalizörün maliyet matematiksel model istatistiksel analizleri....	160
EK4. Yakıt pilinden 1 waat güç elde etmenin maliyetinin matematiksel modellemesi \$/W istatistiksel analizleri.....	163
EK5. 1gram katalizör ile ne kadar güç elde edilebileceği üzerine etkinin matematiksel modellemesi istatistiksel analizleri .....	166
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>169</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Yakıt Pili reaksiyon girdisi, akış yönleri .....	3
Şekil 1.2: Tek bir yakıt pili hücrenin ve modülünün şematik gösterimi. ....	4
Şekil 1.3: Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili şeması ve reaksiyon formülü.....	1
Şekil 1.4: Metanol yakıt pili .....	1
Şekil 1.5: Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.....	1
Şekil 1.6: Fosforik asit yakıt pili şematik gösterim.....	1
Şekil 1.7: Erimiş karbonat yakıt pili şematik gösterimi. ....	12
Şekil 1.8: KOYP reaksiyon gösterimi .....	1
Şekil 1.9: Katı oksit yakıt pili şematik gösterimi .....	1
Şekil 2.1: NaBH <sub>4</sub> yolu ile H <sub>2</sub> depolama sisteminin araçlarda kullanım şeması .....	18
Şekil 2.2.Doğrudan sodyum borhidrüllü yakıt pili.....	1
Şekil 3.1: Katalizör üretim yöntemi yaklaşımı .....	32
Şekil 3.2: Spray piroliz katalizör üretim yöntemi .....	34
Şekil 3.3: Spray piroliz ile destek malzemesiz katalizör üretimi .....	35
Şekil 3.4: Spray piroliz ile destek malzemeli katalizör üretimi .....	35
Şekil 3.5: Çöktürme yöntemi ve spray piroliz ile üretilen katalizörlerin tanecik boyut karşılaştırılması (Hampden-Smith M., Atanassova P. 2010) .....	36
Şekil 3.6: Spray piroliz katalizör üretim yöntemi sistem şeması dikey fırın(Seo Hee Ju 2008) , .....	37
Şekil 3.7: Piroliz katalizör üretim yöntemi sistem şeması yatay fırın (Dae Soo Jung 2009) .....	37
Şekil 3.8: Gerilimin zamanla değişimi .....	41
Şekil 3.9: Örnek döngüsel voltammogram–1 .....	42
Şekil 3.10: Örnek döngüsel voltammogram–2 .....	42
Şekil 3.11: Tarama hızındaki değişimin voltagramlara etkisi .....	43
Şekil 3.12: Inding ve Snyder (1962) yaptıkları çalışmada kullandıkları hücre.....	44

Şekil 4.1: Deneyleerde kullanılan titratör .....	56
Şekil 4.2: Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi. ....	57
Şekil 4.3: Kullanılan santrifüj cihazı .....	58
Şekil 4.4: Kullanılan soğutmalı vakumlu kurutucu.....	58
Şekil 4.5: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu .....	59
Şekil 4.6: Spray piroliz yöntemiyle katalizör üretiminin şematik gösterimi .....	59
Şekil 4.7: Deneyleerde kullanılan atomizer.....	60
Şekil 4.8: Deneyleerde kullanılan atomizerin içyapısı.....	60
Şekil 4.9: Atomizer debi ayar düğmesi .....	61
Şekil 4.10: Atomizer katalizör haznesi .....	61
Şekil 4.11: Deneyleer için hazır hale getirilmiş atomizer.....	61
Şekil 4.12: Deneyleerde kullanılan tüp fırın .....	62
Şekil 4.13: Tüp fırın içerisinde gerçekleşen işlemler.....	62
Şekil 4.14: Döngüsel Voltammetri ve Kronoamperometri testleri için kullanılan Gamry Potansiyostat Cihazı (Gamry Reference 600) .....	63
Şekil 4.15: Performans testleri deney düzenegi.....	65
Şekil 5.1: 20% PtPd/C katalizörünün TEM görüntüsü.....	66
Şekil 5.2: PtPd/C katalizörünün XRD çekimi.....	67
Şekil 5.3: 20 % PtPd/C katalizörünün SEM-EDX görüntüsü .....	67
Şekil 5.4: PtNi katalizörü zamanla güç yoğunluğu değişimi .....	68
Şekil 5.5: PtNi katalizörü zamanla voltaj değişimi.....	69
Şekil 5.6: Katalizör güç yoğunluğu, hidrojen üretim hızı verileri.....	70
Şekil 5.7: Gyenge ve arkadaşları tarafından elde edilen döngüsel voltagramlar .....	73
Şekil 5.8: Deneysel çalışmalardan elde edilen voltagramlar.....	74
Şekil 5.9: Sıcaklık deneyleri,SD30kodlu katalizör XRD eğrisi .....	76
Şekil 5.10: Sıcaklık deneyleri SD40, SD60,SD90 XRD eğrileri.....	76
Şekil 5.11: SD 90 kodlu katalizöre ait TEM resmi .....	77

Şekil 5.12: SD 40 kodlu katalizöre ait TEM resmi .....	77
Şekil 5.13: Sıcaklık deneyleri S40,SD60,SD90 CV eğrileri.....	78
Şekil 5.14: Sıcaklık deneyiSD40,SD60,SD90 performans eğrileri .....	78
Şekil 5.15: PD7 kodlu katalizöre ait XRD eğrisi .....	80
Şekil 5.16: PD9 kodlu katalizöre ait XRD eğrisi .....	80
Şekil 5.17: PD9 katalizörlerine ait TEM resmi.....	81
Şekil 5.18: PD12 kodlu katalizöre ait TEM resmi .....	82
Şekil 5.19: pH deneyleri PD9, PD12 katalizörlerine ait CV eğrileri .....	82
Şekil 5.20: pH deneyleri PD7, PD9, PD12 katalizörlerine ait performans eğrileri .....	83
Şekil 5.21: Kurutma süresi deneyleri KD6, KD24, KD48,KD72 XRD eğrileri .....	84
Şekil 5.22: KD6 kodlu katalizöre ait TEM resmi.....	85
Şekil 5.23: KD24 kodlu katalizöre ait TEM resmi .....	85
Şekil 5.24: KD72 kodlu katalizöre ait TEM resmi .....	85
Şekil 5.25: Kurutma süresi deneyleri KD6, KD24, KD48,KD72 CV eğrileri.....	86
Şekil 5.26: Kurutma süresi deneyleri KD6, KD24, KD48,KD72 performans eğrileri..	86
Şekil 5.27: Deneylerde sistemde kullanılan akım değerini ölçen pens ampermetre .	89
Şekil 5.28: Deneysel gözlenen ve modelden hesaplanan güç yoğunluğu grafiği.....	91
Şekil 5.29: Güç yoğunluğunun, sıcaklık ve pH ile değişimini veren yüzey eğrileri (Kurutma süresi= 39 saat, %Au oranı= 50).....	92
Şekil 5.30: Güç yoğunluğunun, sıcaklık ve pH ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Kurutma süresi= 39 saat, %Au oranı= 50).....	92
Şekil 5.31: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve Pt/Au oranı ile değişimini veren yüzey eğrileri (Sıcaklık= 65°C, pH= 10).....	93
Şekil 5.32: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve Pt/Au oranı ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Sıcaklık= 65°C, pH= 9.5) .....	94
Şekil 5.33: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve sıcaklık ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (% 50 Au oranı pH= 9,5) .....	95
Şekil 5.34: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve pH ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (% 50 Au oranı sıcaklık= 65°C) .....	96

Şekil 5.35: Deneysel gözlenen ve modelden hesaplanan Hidrojen çıkış hızları .....	98
Şekil 5.36: Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve pH ile değişimini veren yüzey eğrileri (Kurutma süresi 39 saat, altın yüzdesi %50) .....	99
Şekil 5.37: Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve pH ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Kurutma süresi 39 saat, altın yüzdesi %50) .....	99
Şekil 5.38.Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve kurutma süresi ile değişimini veren yüzey eğrileri (pH 10, altın yüzdesi %50) .....	100
Şekil 5.39. Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve kurutma süresi ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (pH 10, altın yüzdesi %50) .....	101
Şekil 5.40. Hidrojen üretim hızının, pH ve kurutma süresi ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Sıcaklık 65°C, altın yüzdesi %50) .....	102
Şekil 5.41: Deneysel olarak ve model formülasyonu ile hesaplanan maliyetlerin karşılaştırılması .....	103
Şekil 5.42: Deneysel olarak ve model formülasyonu ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması .....	104
Şekil 5.43: Deneysel olarak ve model formülasyonu ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması .....	105
Şekil 5.44: Optimum nokta için performans eğrileri .....	107
Şekil 5.45: İkinci optimum nokta için performans eğrileri .....	109
Şekil 5.46. Üçüncü optimum nokta için performans eğrileri .....	111
Şekil 5.47. Farklı debiye basınçlarda pompa güç sarfiyatları .....	115
Şekil 5.48: D5'nolu deneye ait şekil (gaz debisi 5L/dak) .....	117
Şekil 5.49: D25'nolu deneye ait şekil (gaz debisi 25 L/dak) .....	118
Şekil 5.50: D50 nolu deneye ait şekil (gaz debisi 50 L/dak) .....	1
Şekil 5.51: 5 ml/dak (D5ccm)ve 25 ml/dak (D25ccm) çözelti beslemeli katalizörlere ait XRD eğrileri .....	1
Şekil 5.52: 50 ml/dak çözelti beslemeli katalizöre ait XRD .....	120
Şekil 5.53: MAM bünyesinde bulunan SOFC test düzeneği .....	121
Şekil 5.54: Elle çalışan atomizer (Manuel atomizer) .....	122
Şekil 5.55: Spray piroliz deney düzeneği .....	123

Şekil 5.56: 400 °C fırın sıcaklığı ve farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait CV eğrileri.....	125
Şekil 5.57: Katalizörlere ait performans eğrileri .....	126
Şekil 5.58: 700°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait CV eğrileri .....	127
Şekil 5.59: 700°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait performans eğrileri .....	127
Şekil 5.60: 1000°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait CV eğrileri .....	128
Şekil 5.61: 1000°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait performans eğrileri .....	128
Şekil 5.62. Spray Piroлиз yöntemi sıcaklık ve gaz debisi ile güç oğunluğunun değişimi .....	132
Şekil 5.63: Spray Piroлиз yöntemi sıcaklık ve gaz debisi ile hidrojen üretim hızının değişimi .....	133
Şekil 5.64: Teorik olarak beklenen XRD eğrisi.....	135
Şekil 5.65: D400-40 kodlu numuneye ait XRD sonucu .....	135
Şekil 5.66: D700-20 ve D400-0 kodlu katalizörlere ait XRD eğrisi .....	136
Şekil 5.67: Spray ve çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlere ait XRD eğrileri ....	137
Şekil 5.68: Çöktürme yöntemi ile üretilen katalizör için BET analiz sonucu. ....	138
Şekil 5.69: Spray piroliz yöntemi ile üretilen katalizör için BET analiz sonucu. ....	138
Şekil 5.70: Spray yöntemi ve Çöktürme yöntemi ile üretilen Anot Katalizör performans eğrileri.....	139
Şekil 5.71: Spray piroliz ile üretilen anot katalizörü SEM resmi .....	140
Şekil 5.72: Çöktürme yöntemi ile üretilen anot katalizörü SEM resmi.....	141
Şekil 5.73: Ticari katalizör ile Spray katot katalizör performans eğrisi .....	142
Şekil 5.74: Ticari katot katalizör ile çöktürme katot katalizör performans eğrileri ....	143
Şekil 5.75: Spray piroliz anot, ticari katot katalizör ile üretilen MEÜ' nün akım zaman eğrisi .....	144
Şekil 5.76: Çöktürme yöntemi anot, ticari katot katalizör ile üretilen MEÜ' nün akım zaman eğrisi .....	144

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1: Yakıt pili türüne göre bileşenler ve işletim parametreleri.....	7
Çizelge 1.2: Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar.....	7
Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti.....	21
Çizelge 3.1: Analitik karakterizasyon teknikleri.....	39
Çizelge 4.1: Tez çalışmaları boyunca üretilen katalizör kodları ve açıklamaları .....	52
Çizelge 4.1: Tez çalışmaları boyunca üretilen katalizör kodları ve açıklamaları (Devam ediyor.).....	53
Çizelge 4.2: Deneyler sırasında kullanılan metal tuzları .....	54
Çizelge 5.1: Katalizörlere ait hidrojen üretim hızları,akım, güç yoğunluğu verileri ....	69
Çizelge 5.2: Literatür bazında döngüsel voltammetri çalışmaları.....	71
Çizelge 5.3: Deneylerde kullanılacak parametreler ve aralıkları .....	74
Çizelge 5.4: Sıcaklığın katalizör tanecik boyutuna ve güç yoğunluğuna etkisi .....	79
Çizelge 5.5: pH'ın katalizör tanecik boyutu ve güç yoğunluğuna etkisi.....	83
Çizelge 5.6: Çöktürme yöntemi deney parametreleri ve aralıkları .....	87
Çizelge 5.7: Design Expert tarafından planlanan deney setleri .....	88
Çizelge 5.8: Optimizasyon parametre aralıkları .....	107
Çizelge 5.9: Optimizasyon parametre aralıkları ve çözüm.....	108
Çizelge 5.10: Optimizasyon parametre aralıkları ve çözüm.....	110
Çizelge 5.11: Optimum 2 ve optimum 3 noktalarının karşılaştırılması .....	111
Çizelge 5.12: 4. Optimum nokta, minimum maliyetli katalizör.....	113
Çizelge 5.13: Optimum 2 ve optimum 4 noktalarının karşılaştırılması .....	113
Çizelge 5.14: Hazırlanan katalizörlerin BET, XRD ve güç yoğunlukları .....	120
Çizelge 5.15: Spray piroliz yöntemi parametre ve aralıkları.....	123
Çizelge 5.16: Spray piroliz deneyleri Design Expert deney setleri.....	124
Çizelge 5.17: Design Expert'te planan deney sonuçları.....	129



Çizelge 5.18: Spray piroliz ile üretilen katalizör güç yoğunluğu modelinin istatistiksel verileri.....	130
Çizelge 5.19: Spray piroliz ile üretilen katalizörler için hidrojen üretim hızı modelinin istatistiksel verileri.....	131
Çizelge 5.20: Spray piroliz yöntemi parametre aralıkları ve optimizasyon.....	134
Çizelge 5.21: D700-20 ve D400-0 kodlu katalizörlere ait XRD, BET verileri.....	136
Çizelge 5.22: Spray-Çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlerin karşılaştırılması..	139
Çizelge 5.23: Spray Piroliz ile üretilen anot katalizörü EDX çıktısı .....	140
Çizelge 5.24: Çöktürme Yöntemi ile üretilen anot katalizörü EDX çıktısı.....	141
Çizelge 5.25: Katot katalizör üretim parametreleri .....	142
Çizelge 5.26: Üretilen katalizörler performans ve verim değerleri.....	145

## KISALTMALAR

AYP	:	Alkali Yakıt Pili
B	:	$2\theta$ değerinde peak altında kalan alan (FWHM)
BET	:	Brunauer-Emmett-Telle (Yüzey analiz yöntemi)
CV	:	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
DMYP	:	Doğrudan Methanol Yakıt Pili
DSBHFC	:	Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili
EE	:	Enerji Enstitüsü
EKYP	:	Ergimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	:	Fosforik Asit Yakıt Pili
FC	:	Fuel Cell (Yakıt Pili)
k	:	Bağımsız değişken sayısı
KOYP	:	Katı Oksit Yakıt Pili
K	:	Scherrer Sabiti
MAM	:	Marmara Araştırma Merkezi
MEÜ	:	Membran Elektrod Ünitesi
N	:	Deney sayısı
n	:	Nano
no	:	Merkez deney sayısı
PEMYP	:	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
PM	:	Precipitation Method (Çöktürme Yöntemi)
R2	:	Kararlılık indeksi
SP	:	Spray Pyrolysis (Spray Piroliz)
t	:	Tanecik Boyutu
TEM	:	Transmission electron microscopy (Taramalı elektron mikroskopu)
TÜBİTAK	:	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
XRD	:	X-ray Diffraction (Parçacık Tanecik Dağılımı)
$\beta_i$	:	Regrasyon katsayısı
$\xi$	:	Bağımsız değişken
$\lambda$	:	X-ray Dalga Boyu

## 1. Giriş

Gerek sanayileşme gerekse bireylerin daha iyi yaşam istekleri günümüzde enerji tüketimini önemli ölçüde artırmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar öncelikli olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yakıtların kullanımında başlıca iki sorunla karşılaşmaktadır. Birinci sorun bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı, diğeri ise sanayileşmenin belli yörelerde yoğunlaşması sonucu büyük oranda fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasıdır. Dünya genelindeki bu iki soruna ek olarak ülkemiz için bir diğeri sorun da enerji tüketiminin yaklaşık % 60'nın yurtdışından karşılanmasıdır. Enerji tasarrufu konusunda ciddi önlemler alınması halinde bile ancak genel enerji talebinin %20-30 oranında düşürülmesi mümkün olabilecektir.

Bu sorunlar, çevreye zararsız yeni enerji kaynaklarını ve teknolojileri gündeme getirmiştir. Bu kapsamda, yakıt pilleri, yerleşik uygulamalar, elektrikli araç uygulamaları ve taşınabilir cihaz uygulamaları için yakın gelecekte en uygun çözüm olarak görülmektedir. Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren ve içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir.

Yakıt pilleri çok sayıda avantajlar sağlamasına karşın yakıt pili bileşenlerinin geliştirilmesi, performansının artırılması ve maliyetlerin düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan hidrojenin depolanması ciddi bir problemdir. Bu problemin üstesinden gelmek için üzerinde çalışılan çözüm yollarından birisi de hidrojen taşıyıcı olan kimyasal hidrürlerdir. Bu ajanlardan birisi de sodyum bor hidrürdür ve bor minerallerinden üretilmektedir. Türkiye, bor minerallerince %70'in üzerindeki payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahiptir. Bu nedenle, farklı uygulama alanları olan borhidrürün de yakıt pili teknolojisinde kullanımı ülkemiz için ayrıca stratejik önem arz etmektedir.

Yakıt pillerinde yaşanan en büyük sorunlardan bir tanesi elektrokatalizör performansı ve maliyetidir. Yüksek performanslı katalizörlerin elde edilmesi için dar ölçekte nano boyut dağılımı ve nano partiküllerin homojen dağılımı gerekmektedir. Bu konuda sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi için yoğun araştırmalar devam etmektedir.

Bu çalışmanın amacı Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pilleri (DSBHYP) anot ve katot katalizörlerinin hem çöktürme hem de spray piroliz yöntemi ile üretilmesi, yöntem parametrelerinin belirlenmesi ve karakterizasyon çalışmalarının yapılmasıdır.

Yapılan karakterizasyon ve performans analizleri istatistiksel analiz yöntemi olan yüzey cevap yöntemi ile değerlendirilecek ve yöntem parametreleri ile performans arasında çok parametrelili bir ampirik eşitlik oluşturulacaktır. Elde edilen ampirik eşitlik ile bundan sonra yapılacak çalışmalarda belirlenen parametre değerleri ile hangi güç yoğunluğunun elde edileceği deney yapmadan belirlenebilecektir. Yapılacak çalışma ile spray piroliz yöntemi doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili elektrokatalizörlerinin üretimi için kullanılmış olacak ve bu yöntemin performans ve katalizör ömrüne etkisi doğrudan deneysel olarak incelenmiş olacaktır. Literatürde benzer bir çalışmanın olmayışı literatüre bir yenilik kazandırırken bundan gerçekleştirilen diğer çalışmalara da doğrudan katkı olarak katkıda bulunacaktır.

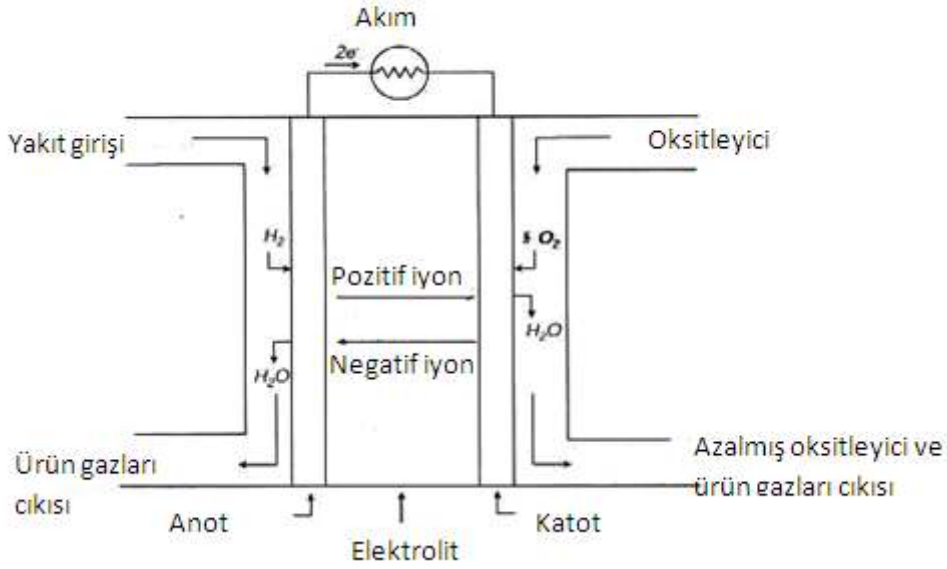
Ayrıca her iki yöntem içinde yapılacak optimizasyon bir ilk olup gelecekte yapılacak çalışmalara referans teşkil edecektir. DSBHYP için yüksek güç yoğunluğu veren katalizörün geliştirilmesi, optimum üretim koşullarının belirlenmesi ve ampirik eşitlik yakıt pili literatürüne kazandırılmış olacaktır.

Bu çalışma temel olarak aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır.

- Yakıt pilleri ve DSBHYP ait literatür bilgilerinin sunulması
- Yakıt pili katalizör üretim yöntemleri ve DSBHYP anot, katot katalizörüne ait literatür bilgisinin sunulması
- Üretim yöntemleri, yöntem parametrelerinin belirlenmesi ve etkilerinin incelenmesi
- Design Expert yöntemi ile spray ve çöktürme yöntemi ile deney setlerinin oluşturularak ampirik eşitliklerin çıkartılması ve optimizasyon çalışmaları
- Tez çalışmasında elde edilen sonuçların özetlenmesi

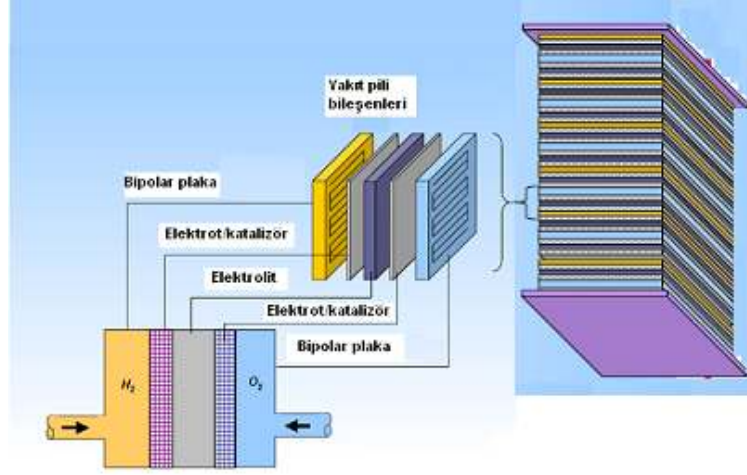
## 1.1. Yakıt Pili Tanımı

Yakıt pilleri, reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Bir yakıt pilinin temel fiziksel yapısı, iki yüzünde gözenekli anot ve katotla temas halindeki elektrolit tabakasını içermektedir. Yakıt pilinin reaksiyon girdisi ve ürün gazlarıyla birlikte görüldüğü bir şeması Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Aynı şekilde iyonların yakıt pili hücresi üzerinden akış yönleri de gösterilmektedir.



Şekil 1.1: Yakıt Pili reaksiyon girdisi, akış yönleri

Şekil 1.2'de bir hücreli yakıt pili modülünün ve yakıt pili sisteminin bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.2: Tek bir yakıt pili hücresinin ve modülünün şematik gösterimi.

Tipik bir yakıt pilinde gaz yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (yani oksijen/hava) katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt pilinde yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı (doğru akım) ve ısı oluşmaktadır. Katotta protonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı veya su buharı ve CO<sub>2</sub> üretir.

Bir yakıt pili tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, birçok bakımdan ayrı özellikleri bulunmaktadır. Bilinen piller bir enerji depolama aletleridir. Verebilecekleri maksimum enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin dönüşümü (reaksiyonu) bittiğinde pilin ömrü bitmekte yani atılmaktadır. İkincil pillerde ise kimyasallar tekrar yükleme yapılmak suretiyle rejenere edilmektedir (reaksiyon geri çevrilmektedir) ki bu da pilin içine dış bir kaynaktan enerji yüklemek anlamına gelmektedir. Öte yandan, yakıt pili teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretme kapasitesine sahip enerji dönüşüm aletidir. Gerçekte, zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle yakıt pillerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da uzundur (taşıtlar için 10 yıl<).

Sistemin en dikkati çeken noktalarından biri suyun üretildiği ve uzaklaştırıldığı yere bağlı olarak transfer edilen iyonun cinsi ve taşıma yönünün farklı olmasıdır. İyon pozitif ya da negatif iyon olabilir. Bu da iyonun hem negatif hem de pozitif yük taşıyabileceği anlamına gelmektedir. Yakıt veya oksitleyici gazlar anot yada 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 reaksiyona 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. Reaksiyon 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, reaksiyon gazları gözenekli elektrodun bir kısmını da ıslatan ince elektrolit tabakasından difüzyonla geçmekte ve uygun olan elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyona girmektedir. Eğer gözenekli elektrot çok fazla elektrolit içeriyorsa, elektrot “taşabilir” ve gazların elektrolit fazından reaksiyon tarafına taşınması engellenebilir. Sonuçta gözenekli elektrodun elektrokimyasal performansı da düşer. Bu durumda elektrot, elektrolit ve gözenekli elektrodun 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 elektrodun ve elektrolitin yapısı iyileştirilirken hücre bileşenlerinin kalınlığı da azaltılmaya çalışılmaktadır.

## **1.2. Yakıt Pillerinin Türleri**

Geliştirilmekte olan bir çok yakıt pili türü vardır. Bunlar kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında (external reforming) veya içinde (internal reforming) işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. gibi çok değişik şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre 6 tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
2. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)
3. Alkali Yakıt Pili (AYP)
4. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

## 6. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

dir. Bu projede çalışılmakta olan doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili ise doğrudan yakıt beslenmesi nedeniyle DMYP, alkali sıvı yakıt beslenmesi ve elektrolit özelliği nedeniyle AYP, katot özelliği ve katyon değişim membranı (farklı uygulama) kullanılması nedeniyle PEMYP özellikleri taşıyan farklı ve yeni bir yakıt pili türüdür.

Bu yakıt pilleri işletim sıcaklıkları sıralamasına göre listelenmiştir ve sıcaklıklar PEMYP ve DMYP için ~80 °C, AYP için ~100 °C, FAYP için ~200 °C, EKYP için ~650 °C ve KOYP için ~800-1000 °C'dir. Elektrot, elektrolit, iç bağlantılar ve akım kollektörleri gibi hücre bileşenleri için kullanılan malzemenin fizikokimyasal ve ısı-mekanik özellikleri hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirler.

Katı polimer ve sulu elektrolitler yüksek sıcaklıktaki hızlı bozunma ve yüksek buhar basıncından dolayı 200 °C ve daha düşük sıcaklıkla sınırlıdır. Yüksek sıcaklık yakıt pilinin işletim sıcaklığı elektrolitin erime noktası (EKYP) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (KOYP) ile belirlenir.

Sulu elektrolit kullanılan düşük sıcaklık yakıt pilleri yakıt olarak hidrojen kullanımı ile sınırlıdır. CO ve kükürt içeren gazların varlığı anot zehirlenmesinden dolayı yakıt pil performansını düşürmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde diğer yakıtlar da kullanılabilir.

Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP, DMYP) elektrolitte proton veya hidroksil iyonları başlıca yük taşıyıcıdır. Oysa yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde karbonat ve oksit iyonları sırasıyla yük taşıyıcıdır.

Çizelge 1.1'de yakıt pilli türüne göre bileşenler ve işletim parametreleri, Çizelge 1.2'de ise yakıt pili türüne bağlı olarak anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar topluca verilmektedir. Tüm yakıt pillerinde oksitleyici olarak saf O<sub>2</sub> veya hava kullanılmaktadır. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme yükseltgenme tepkimesi olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır.



Çizelge 1.1: Yakıt pili türüne göre bileşenler ve işletim parametreleri.

Karakteristik	PEYP	AYP <sup>a</sup>	AYP <sup>b</sup>	FAYP	EKYP	KOYP
Anot	Pt siyahı veya Pt/C	%80Pt- %20Pd	Ni	Pt/C	Ni-%10 Cr	Ni-ZrO <sub>2</sub>
Katot	Pt siyahı veya Pt/C	%90Au- %10Pt	Ni-NiO	Pt/C	Li-NiO	Sr-LaMnO <sub>3</sub>
Basınç,MPa	0.1-0.5	0.4	0.4	0.1-1	0.1-1	0.1
Sıcaklık,°C	80	80-90	260	200	650	1000
Elektrolit, % ağı	Nafion/Dow	%35-45 KOH	%85KOH	%100H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%62Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - %38K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>

Çizelge 1.2: Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar.

Yakıt pili	Anot reaksiyonu	Katot reaksiyonu
AYP	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PEYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
FAYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
EKYP	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
KOYP	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
DMYP	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$6H^+ + 6e^- + O_2 \rightarrow 3H_2O$

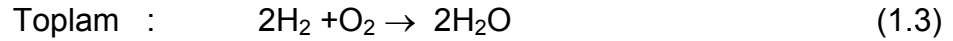
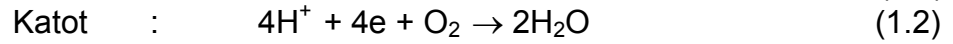
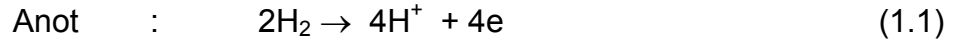
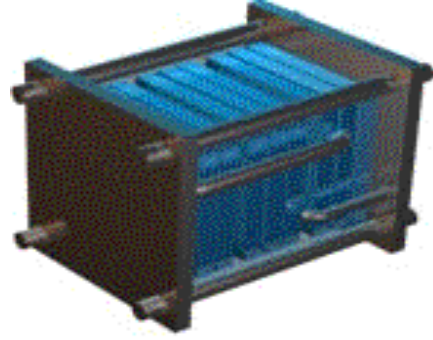
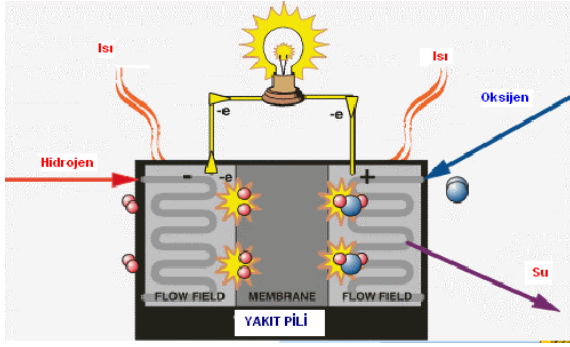
Birçok çeşit yakıt pilleri içinde özellikle PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda iyi bir performans göstermektedir. Bununla birlikte PEM tipi yakıt pillerinin gelişmesindeki en büyük engellerden biri bu yakıt pillerinin yakıt olarak saf hidrojen kullanmasıdır. Çünkü hidrojen depolama teknolojisi halen gelişme durumunda olup günümüzde hidrojenin elde edilmesi oldukça zordur. Bu sebeplerden ötürü son dönemlerde metan, propan, metanol ve amonyak gibi hidrojen içeren hidrokarbonlar yakıt pilleri

için alternatif yakıt olarak görülmektedir. Örnek olarak DMYP, yakıt dönüştürücü gerektirmediğinden ve metanol yakıtının yüksek kapasitesinden (5.03 Ah/g) dolayı küçük taşınabilir uygulamalar için önem kazanmaya başlamıştır. Ancak DMYP'nin tek hücre gerilimi (açık-devre gerilimi), güç yoğunluğu ve anot performansı PEM tipi yakıt pili ile karşılaştırıldığında düşüktür. Metanol yakıtının anot performansı düşük olması nedeniyle Pt veya Pt-Ru gibi metal alaşımları ağır yüklenerek katalizör olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte metanol yakıtının elektrokimyasal reaktivitesi de hidrojene göre çok daha düşük olup katot tarafına geçmesi ile katotun performansı da düşmektedir. Bu noktada DMYP'ye alternatif olarak ortaya çıkan DSBHYP problemlerin giderilmesi ve taşınabilir uygulamalarda kullanım için iyi bir aday olarak öne çıkmaktadır.

### **1.2.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)**

Yakıt pil modülü gaz geçirgenliği yüksek ve elektrolitle temasta olan iki elektroda sahiptir. PEMYP'inde kullanılan elektrotlar tipik gaz difüzyon elektrotlarıdır. Elektrotlar katalizör olarak davranan ince platin tabakası ile kaplanmıştır ve hidrojen gazını proton ve elektronlarına ayırır. Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için en uygun katalizör olarak belirlenmiştir; ancak pahalı olduğundan birçok yöntem kullanılarak minimumda kullanılmaya çalışılmaktadır. Sistemde gaz yakıt anottan sürekli olarak beslenirken oksitleyici gaz da katottan sürekli olarak beslenmektedir (Şekil 1.3.). PEYP elektrot reaksiyonlarında ise yakıttan gelen H<sub>2</sub> anotta H<sup>+</sup>ya dönüştürülür. H<sup>+</sup>'nin elektrolit membrandan geçip katotta O<sub>2</sub> ile birleşmesiyle su üretilir. İşletim sıcaklığı 80°C civarındadır.

Elektrolit olarak polimer membran kullanılır; membranın elektrolit olarak anot ile katot arasındaki iyonik iletişimi sağlamak ve reaksiyona giren iki gazı ayırmak olmak üzere iki görevi bulunmaktadır. Membran elektronik bir yalıtkan ancak hidrojen iyonları için mükemmel bir iletkenidir. İşletim koşullarında membranı nemli tutmak en önemli problemdir. Ayrıca hücre membran-elektrot ikilisini sıkıştıran bipolar plakalar içermektedir. Bu plakalar girdi gazları elektroda dağıtacak bir yapıya ve üretilen akımı bitişik hücreye geçirmeye yetecek kadar elektrik iletkenliğine sahiptir.

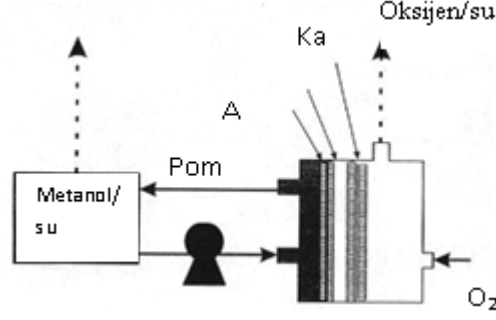


Şekil 1.3: Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili şeması ve reaksiyon formülü

### 1.2.2. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

DMYP ise kullanılan elektrolit türü ile PEYP'e benzemekle birlikte yakıt metanolün yakıt dönüştürücü gerekmesizin doğrudan kullanımı nedeniyle farklıdır (Şekil 1.4.). Bu nedenle daha az karmaşık, daha hafif ve daha ucuzdur. DMYP, üzerinde en az çalışmanın olduğu yakıt pil türüdür. Metanolün oda sıcaklığında ve ortam basıncında sıvı olması ve kükürt içermemesi nedeniyle yakıt pilleri için ideal yakıt kaynağıdır.

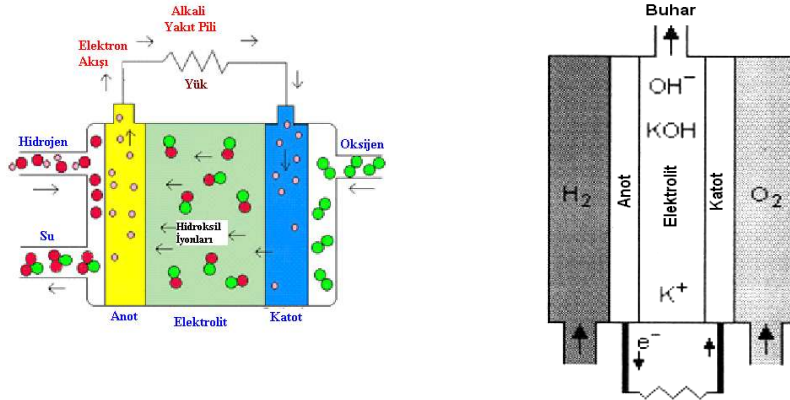
Reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip katalizörler kullanılmalıdır. Bu sadece yüksek elektronik iletkenliğe sahip malzemelerle sağlanabilmektedir. Sistemde CO<sub>2</sub> oluşumundan dolayı asidik elektrolit kullanılmalıdır. Bu sulu sülfürik asit kullanımı ile veya katı polimer elektrolit kullanımı ile sağlanabilmektedir. Asidik elektrolitler kullanıldığından elektrokatalizör güçlü asitlere karşı kimyasal ve fiziksel olarak kararlı olmalıdır. Çok sayıda reaksiyondan oluşan oksidasyon mekanizması reaksiyon sıcaklığı, katalizör türü ve miktarı gibi parametrelerle değişebildiğinden, ürünler de değişebilmektedir. Kullanılan katalizör reaksiyon süresince oluşan ara ürünlerin zehirlenmesine karşı dayanıklı olmalıdır.



Şekil 1.4: Metanol yakıt pili

### 1.2.3. Alkali Yakıt Pili (AYP)

Bu yakıt pilinde elektrolit olarak KOH kullanılmaktadır. Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektrokatalizörlerin kullanılabilmesi AYP'ni ekonomik kılmaktadır. En önemli dezavantajı elektrolitin CO<sub>2</sub> gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesidir. Şekil 1.5'de AYP şematik olarak görülmektedir.



#### Gerçekleşen reaksiyonlar



Şekil 1.5: Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi

Alkali sistemler oda sıcaklığında çok iyi çalışır ve diğer tüm yakıt pili sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptir. Hücre ve elektrotlar düşük maliyetle

karbon ve plastiklerden yapılabilir. Birçok malzemeye iyi uyum sağlayabildiğinden AYP'leri uzun işletim ömrüne sahiptir.

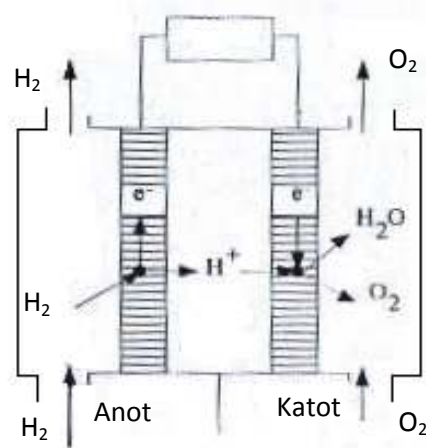
#### 1.2.4. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Elektrolit olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğal gaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır. Pazara en yakın iki uygulama üzerinde durulmaktadır. Bunlar güç santralleri ve yerinde kojenerasyon üniteleridir.

FAYP'inde soy-metal elektrokatalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajın yanısıra fosforik asit bir elektrolit olarak mükemmel ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık gibi avantajlar sağlamaktadır.

Elektrolit olarak görev yapan fosforik asit, elektrotlar arasında gözenekli bir tabakada sabitlenmiştir (Şekil 1.6.). Doğal gazdan elektrik üretimi için çok uygun olan bu yakıt pili yüksek toplam enerji verimine sahiptir. İşletim süresi için yapılan denemelerde 24000 saate kadar ulaşılabilmiştir; ancak üreticiler 40000 saate kadar yakıt pillerinin (% 5-7'yi geçmeyen verim kaybıyla) çalışacağını bildirmektedirler.

Hem anot hem de katot gaz difüzyon elektrotlarıdır. Gözenekli grafit, katalizör tabakası için destek olarak kullanılır. Katalizör tabakası PTFE bağlı, yüksek yüzey alanlı, küçük Pt parçacıkları ile aktive edilmiş karbon siyahıdır. Optimum Pt miktarı/yüzey alanı oranına sahip olması için parçacıkların çapı genellikle nanometreden küçüktür.

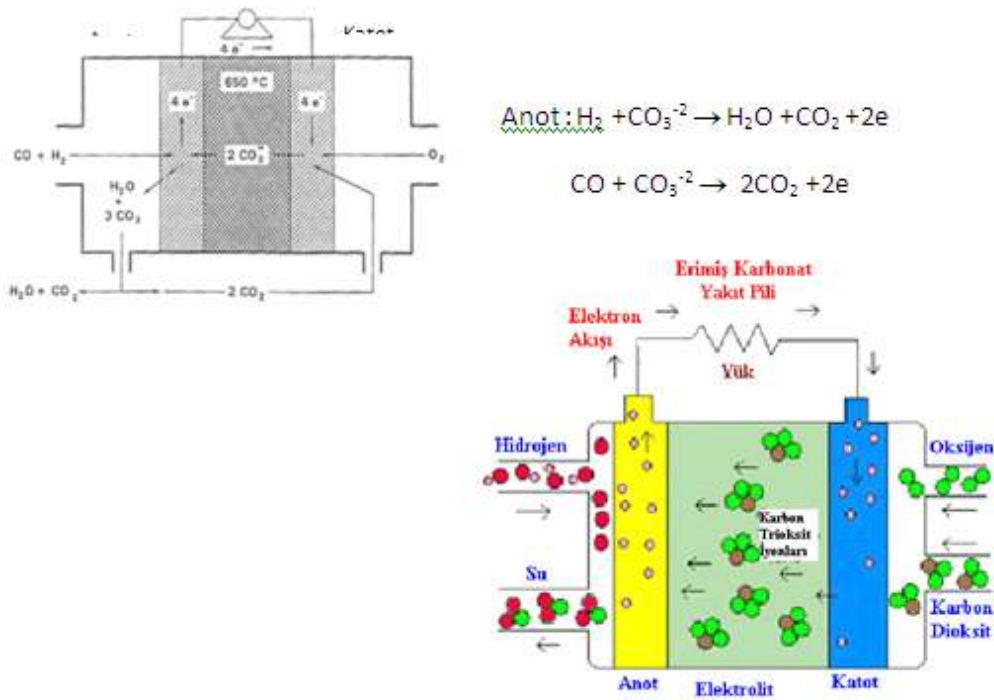


Şekil 1.6: Fosforik asit yakıt pili şematik gösterim

### 1.2.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

EKYP 600-650°C sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindedir. Anotta CO<sub>2</sub>'ce zengin gaz ürün ve H<sub>2</sub>O üretimi sağlanır, CO<sub>2</sub> ise katoda giren hava ile karıştırmak üzere gönderilir. EKYP' lerinin işletiminde elektronlar anottan katoda dıştaki bir devre üzerinden aktarılırlar. Negatif yükler katottan gelen karbonat anyonları ile erimiş elektrolitten anoda taşınır. Şekil 1.7 'de yakıt dönüştürücü çıkış ürünü olan H<sub>2</sub> ve CO karışımını ve H<sub>2</sub> kullanan EKYP' nin işleyişi ve elektrot reaksiyonları görülmektedir.

EKYP işletim sıcaklığının yüksek olması nedeniyle değerli atık ısı, proses ısı ve kojenerasyon amaçlı kullanılabilir. EKYP' lerinin asit yakıt pillerine göre en önemli avantajı iç yakıt dönüşümünü yapabilmesidir; yani hücre içindeki kendi atık ısı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilir.

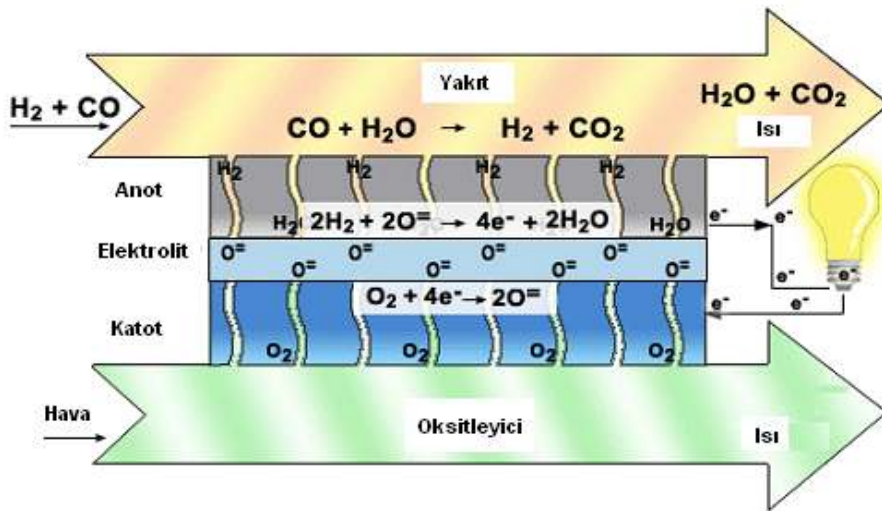


Şekil 1.7: Erimiş karbonat yakıt pili şematik gösterimi.

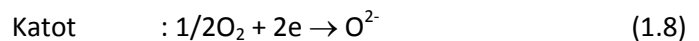
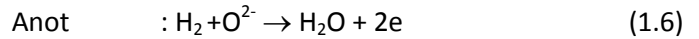
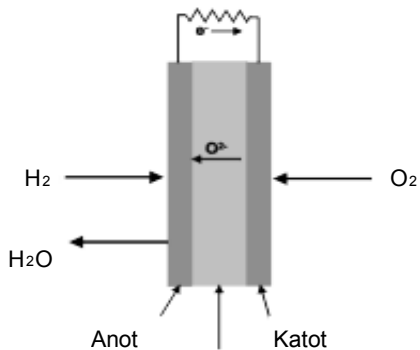
### 1.2.6. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

Katı oksit elektrolitin bazı özel yararları nedeniyle endüstriyel uygulamalar için bu tür yakıt pili çekici olmaktadır. Çok yüksek sıcaklıklara ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) çıkmak mümkün olduğundan, düşük sıcaklık uygulamalarındaki gibi pahalı katalizör kullanımına gerek kalmadan kullanılabilir. KOYP'ler açık devrede teorik voltajın en az % 96'sını verebilmektedir. KOYP' de negatif yükler anottan katoda dıştan bir devre üzerinden iletilirler (Şekil 1.8.). Hücre reaksiyonları ise aşağıda verilmektedir (Şekil 1.9.).

Yüksek sıcaklık ve yakıttan gelebilecek safsızlıklara karşı yüksek tolerans özellikle kömür gazlaştırma prosesleri ile birleştirildiğinde KOYP'leri daha da çekici kılmaktadır. Yakıt pilinden açığa çıkan enerji kömür gazlaştırma ya da hidrokarbonun hidrojene dönüşümü için rahatlıkla kullanılır.



Şekil 1.8: KOYP reaksiyon gösterimi



Şekil 1.9: Katı oksit yakıt pili şematik gösterimi

Katı elektrolit çok kararlı olduğundan, hücrenin çalışma koşullarında da diğer elektrotlar gibi sorunlar çıkmaz. Ayrıca elektrolitin bileşimi de yakıt bileşiminin bir

fonksiyonu değildir. Sıvı faz olmadığından faz ara yüzey sorunları, gözeneklerden su taşması, katalizörü ıslatmanın gerekliliği gibi problemler de olmayacaktır. Tüm bunların yanı sıra katı oksit hücreler aşırı yüke, az yüke ve hatta kısa devreye karşı bile çok iyi bir toleransa sahiptir.

### **1.2.7. Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili (DSBHYP)**

DSBHYP, DMYP AYP ve PEMYP ile benzerlikler gösteren düşük sıcaklık bir yakıt pili türüdür. Yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan hidrojenin depolanması bu teknolojinin yaygınlaşmasındaki önemli etkenlerden birisidir. Bu noktada sodyum borhidrür hacimsel ve ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesinin yüksek olması nedeniyle iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Sodyum borhidrür yakıt pillerinde doğrudan kullanılabileceği gibi istendiğinde hidrojen üretimi sistemi ile yakıt pilinde kullanılan hidrojenin üretiminde de kullanılabilir. Sodyum bor hidrür yakıt pilleri ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2'de verilecektir.



## 2. DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜRLÜ YAKIT PİLLERİ

### 2.1. Sodyum Borhidrür

Kuru havada kararlı olan ve nemle yavaş bir şekilde reaksiyona giren sodyum borhidrür (sodyum tetrahidroborat, sodyum borat, NaBH<sub>4</sub>), kristal yapıda beyaz bir katıdır. Kuru havada 300°C'ye kadar kararlıdır. Vakum altında 400°C'de yavaşça, 550°C'nin üstünde hidrojen vererek hızla bozunur. Molekül ağırlığı 37.89, hidrojen içeriği % 10.6 (ağırlık), yoğunluğu 1.07 g/cm<sup>3</sup> olan sodyum borhidrürün hidrojen atmosferinde(1MPa) ergime noktası 505°C'dir. Oluşum ısısı -191 kJ/mol, kristalizasyon ısısı 697.5 kJ/mol'dur (Kocakuşak vd., 1986). Çıplak alevle yakıldığında yanar. Kapalı hava sızdırmaz kaplarda yıllarca bozunmadan saklanır.

Havanın nemini çeken sodyum borhidrür önce sodyum borhidrür dihidrat [NaBH<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O] oluşturur ki bu metaborat ve hidrojene bozunur. Bozunma asitle, sıcaklıkla ve katalizör varlığında hızlanır.



İyonik yapıdaki sodyumborhidrür polar çözücülerle kolay çözünür. Su, düşük alkoller ve aminler gibi protik çözücülerde solvoliz yer alır ve hidrojen açığa çıkar.



Sodyum borhidrür ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir, yanıcı/patlayıcı değildir, reaksiyon kolayca kontrol edilebilir, hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı sudan gelmektedir, katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir. Ayrıca Türkiye, bor minerallerince % 70'in üzerindeki payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülkedir. Bu nedenle yakıt pili teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı ülkemiz için ayrıca stratejik bir öneme sahiptir.

### 2.2. Sodyum Borhidrürlü yakıt Pilleri

Yakıt pilleri çok sayıda avantajlar sağlamasına karşın henüz membran geliştirme ve katalizör miktarını düşürme gibi performans artırıcı ve maliyeti düşürücü araştırmaların yapılması gerekmektedir. Bu çalışmalar dünyada çok fazla kaynak ayrımı yoğun olarak sürdürülmektedir. Ayrıca yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin depolanması ciddi bir problem oluşturmaktadır. Bu konuda önemli hidrojen depolama

ve hatta hidrojen üretim ajanlarından birisi sodyum borhidrürdür ve bor minerallerinden üretilmektedir. Yakıt olarak gaz hidrojen yerine bor hidrür kullanılan metodun birçok avantajları vardır. Her şeyden önce depolama problemi çözülmüş olup hareketli uygulamalar için, tehlikeli yüksek basınç silindirleri veya sıvı hidrojen durumu için soğutulan enerji tüketim aparatları gibi özel aletlere gerek kalmamıştır. Diğer taraftan Türkiye, bor minerallerince % 65'den fazla payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülkedir. Bu nedenle yakıt pil teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı ülkemiz için ayrıca stratejik bir öneme sahiptir.

Yakıt pillerinde sodyum borhidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilir. Yakıt pillerinde sodyum borhidrür kullanımı, özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda (ulaşım vb.) kritik öneme sahiptir.

### **2.2.1. Doğrudan olmayan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri**

Yapılan çalışmalar,  $\text{NaBH}_4$ 'ün yüksek  $\text{H}_2$  içeriğinden dolayı hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.  $\text{NaBH}_4$  ağırlıkça % 10,6  $\text{H}_2$  içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı bir çok bileşikten çok daha yüksektir  $\text{NaBH}_4$ 'ün yapısındaki  $\text{H}_2$  aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre serbest kalmakta ve yan ürün olarak  $\text{NaBO}_2$  elde edilmektedir.



Oda sıcaklığında, teorik  $\text{H}_2$  miktarının sadece çok az bir kısmından  $\text{H}_2$  üretimi sağlanmaktadır. Hidroliz reaksiyonu ancak katalizör kullanılarak hızlandırılabilir.  $\text{H}_2$  üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Kojima, vd.  $\text{Pt-TiO}_2$ ,  $\text{Pt-CoO}$ ,  $\text{Pt-LiCoO}_2$  gibi metal oksit katalizörleri üzerinde yapılan denemeler sonucunda hidroliz reaksiyonu  $\text{Pt-LiCoO}_2$  en iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir. Ayrıca Amendola vd, Rutenyum temelli katalizör hazırlayarak hidrojeni daha hızlı şekilde elde edebilmişlerdir

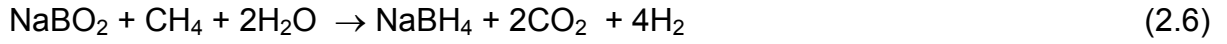
Literatürde sodyum borhidrürün hidrolizinden üretilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılması ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar ile ilgili geniş literatür özeti konuyla ilgili önceden yapılmış çalışmalar başlığı altında verilmiştir.

Hidroliz reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak oluşan  $\text{NaBO}_2$ 'nin ana yakıta geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak metanın karbona olan pirolizi enerji ve ekonomik açıdan verimsiz olması nedeniyle indirgeyici olarak kömürün kullanılması önerilmektedir



Kömür esaslı geri dönüşüm proses reaksiyonu ile genel hidroliz reaksiyonu birleştirildiğinde 2 mol kömürün 4 mol  $\text{H}_2$  üretmek için kullanıldığı görülmektedir.

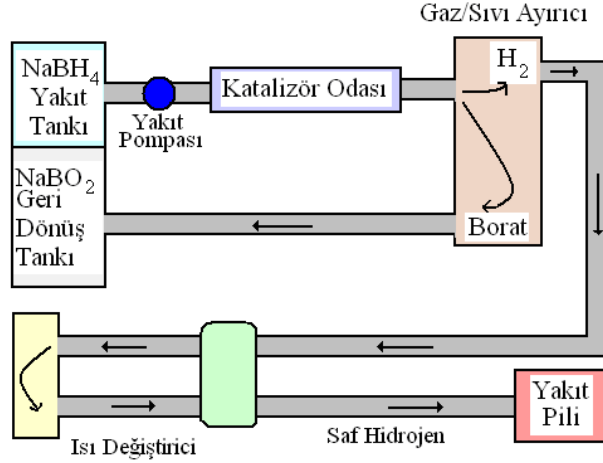
Aynı şekilde 2 mol metan kullanılarak 8 mol hidrojen üretilmektedir.



Ayrıca, sodyum meta boratın Mg ve  $\text{H}_2$  veya  $\text{MgH}_2$  ile reaksiyonu ile  $\text{NaBH}_4$  üretilebildiği bilinmektedir. Li vd. (2007),  $\text{NaBO}_2$  ile Mg ve  $\text{H}_2$  reaksiyonu ile  $\text{NaBH}_4$  üretim mekanizması incelemişlerdir.  $400^\circ\text{C}$ 'de metaboratın Mg ile agromere olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise Mg parçacıkları yüzeyinde  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{MgO}$ 'ten oluşan poroz bir katmanın oluştuğunu belirlemişlerdir.

Şekil 9'da verildiği gibi, yan ürünün yeniden  $\text{NaBH}_4$  üretiminde kullanımı ile depolama sisteminin enerji döngüsü oluşturulmuştur.

Normal şartlarda,  $\text{NaBH}_4$  kararlı bir yapıya sahip olduğu için özellikle arabalarda kullanılmaktadır. Millenium Cell firması tarafından geliştirilen ve 'Hydrogen on Demand' olarak adlandırılan bu sistemde yakıt tankındaki  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi, hidroliz reaksiyonunu başlatacak olan katalizör ile reaksiyona gireceği bölmeye yakıt pompası ile iletilmektedir. Tepkime sonucu açığa çıkan nemli  $\text{H}_2$  gazı ve  $\text{NaBO}_2$  çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı ısı değiştirici bölmesine gönderilmektedir.  $\text{NaBO}_2$  çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf  $\text{H}_2$  gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte,  $\text{NaBO}_2$  çözeltisi ise yeniden  $\text{NaBH}_4$  üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır.



Şekil 2.1: NaBH<sub>4</sub> yolu ile H<sub>2</sub> depolama sisteminin araçlarda kullanım şeması

Sodyum borhidrürden hidrojen üretmenin avantajları aşağıdaki gibi maddelenebilir:

1. Hidroliz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir ve kontrol edilebilirliği kolaydır. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır. Katalizör pek çok kez kullanılabilir.
2. Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmaktadır ve ekzotermik olması nedeniyle hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur.
3. Az miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
4. Tepkime ürünleri çevreye zararsızdır. Yan ürün olarak su buharı ve NaBO<sub>2</sub> oluşmaktadır.
5. NaBO<sub>2</sub>, yeniden NaBH<sub>4</sub> üretiminde kullanılabilir.
6. NaBH<sub>4</sub> çözeltisi yanıcı değildir.
7. NaBH<sub>4</sub> çözeltisi açık havada bile bozunmadan aylarca bekleyebilir.

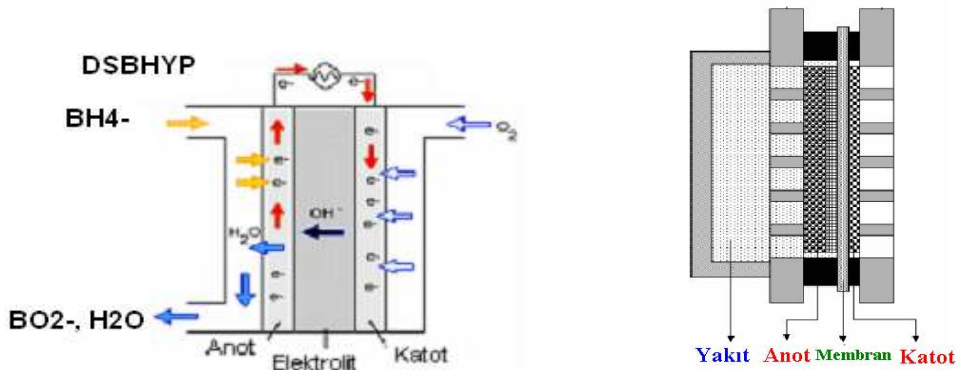
### 2.2.2. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili

DSBHYP yakıt olarak, sıvı fazdaki sodyum borhidrür çözeltisinin doğrudan kullanıldığı bir yakıt pili türüdür (Şekil 10). Çalışma prensibi bakımında DMYP'ne benzemekle beraber ondan farklı olarak enerji kaynağı metanol yerine sodyum borhidrürdür. DMYP ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pillerinin (DSBHYP)

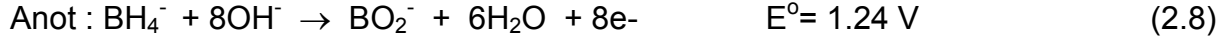
karşılaştırılması durumunda DMYP’de pil gerilimi, teorik özgül kapasite ve teorik enerji yoğunluğu sırasıyla 1.24V, 5.03 Asaat/g ve 6200Wsaat/kg olmasına karşın; DSBHYP’de 1.64 V, 5.67 Asaat/g ve 9285 Wsaat/kg’dır. Yakıt elde etme sürecindeki problemlerin bertaraf edilmesi DMYP güç gereksinimi düşük olan taşınabilir uygulamalar için yakıt pili olarak geniş alanda kabul edilmiştir. Bununla beraber DMYP ile ilgili henüz çözülmemiş olan bazı problemler vardır. Bu problemlerden ilki, metanolün hidrojene kıyasla düşük aktivitesinden ötürü DMYP’nin anot performansının kötü oluşudur. DMYP’inde ikinci problem ise anottan katot bölgesine olan metanol geçişi ve performans azalmasıdır. DMYP’deki bu problemlerin aşılması için çalışmalar sürdürülürken alternatif yakıt pili çalışmaları da yapılmış ve DSBHYP taşınabilir uygulamalar için iyi bir alternatif olarak öne çıkmıştır. DMYP’de potansiyel 1.21 V olmasına karşın DSBHYP’de 1.64 V’dur. Bu da DSBHYP’ne ayrıca bir avantaj sağlamaktadır.

DSBHYP’de, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojenli sisteme göre verimleri daha düşüktür. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan

- Sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi, vb taşınabilir uygulamalar) ve
- Askeri (lokal aydınlatma (varta, vb), acil pil şarj sistemi, seyyar telsiz, telefon, elektronik harp cihazları, uydu haberleşme sistemleri, bazı silah sistemleri, askerin ısıtılması, planlamada kullanılan PC’lerin beslenmesi, sensör, uydu, robot, insansız kara ve deniz araçları, dismounted soldier, vb.) uygulamalarda önemlidir.



Şekil 2.2. Doğrudan sodyum borhidrüllü yakıt pili



### 2.2.3. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili ile ilgili makaleler

Yayın taraması yapıldığı zaman, Sodyum borhidrür yakıt pili ile ilgili yayınların 2000’li yıllarda yoğunlaştığı ve sayısının oldukça az olduğu görülmüştür. (Schlesinger, vd. 1953) yılına ait olmakla birlikte 2000’li yıllara kadar bu konuda yayınlar yok denebilecek kadar azdır) Bu yayınlarda ise özellikle hidrojen üretimi ve depolanmasındaki sorunların aşılabilmesi nedeniyle bu konunun önemli olduğu vurgulanmaktadır. Hidrojen çıkışı yakıt pili performansını iki açıdan olumsuz yönde etkilemektedir. Yakıt pili içerisinde oluşan hidrojen akış kanallarında birikerek yakıtı karşı direnç oluşturmakta ve yeterli miktarda yakıt pile girememektedir. Giren yakıt az olduğu için yakıt katalizör etkileşimi az olmakta ve performans düşmektedir. Hidrojen oluşumunda kaynaklı diğer bir sıkıntı ise oluşan hidrojenin MEA yüzeyinde film tabakası oluşturarak katalizör ile yakıtın etkileşime mani olmakta dolayısıyla performans düşmektedir.

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri ile ilgili yapılan çalışmalar Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çizelgede çalışmayı yapan grup, çalışma zamanı, kullanılan elektrolitler ve çalışmanın kısa bir özeti yer almaktadır. Daha detaylı literatür bilgisi TÜBİTAK MAM- Ulusal Bor Araştırma Merkezi ortak projesi “Doğrudan Sodyum Bor Hidrürlü Yakıt Pili Üretimi Ve Entegrasyonu (01.01.2005-01.01.2007)” ve “1 kW doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili Üretimi Ve Entegrasyonu 15.10.2008-15.04.2010” projeleri kapsamında detaylı olarak yapılmış ve yayınlanmıştır. (MAM EE Yakıt Pili Grubu 2007-2010).

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti.

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
İnding ve Snyder (1962)	Ni		%20 NaOH- ağırlıkça %6 NaBH <sub>4</sub> çözeltisi	75 °C 200mA/cm <sup>2</sup>
Jasinski vd. (1965)	Ni2B	Pt	Ağırlıkça %2 KBH <sub>4</sub> -%25 NaOH	İşletim voltajı: 0,95 V 45°C'de 100mA/cm <sup>2</sup>
Liu vd.(2003)	Ni			-Yüksek güç yoğunluğu -hidrojen oluşumunda dolaylı % 50 daha az kulomb verimi -Anodik reaksiyona 4 e oluşumu $BH_4^- + 8OH^- \rightarrow BO_2^- + 2H_2O + 2H_2 + 4e$
Li vd. (2003)	Zr <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.6</sub> V <sub>0.2</sub> Ni <sub>1.1</sub>	Pt/C		-Açık devre voltajı 1,3 V N117 membran ile N112 membrana göre daha iyi sonuç - Sıcaklık arttıkça performans artışı - 29 saat boyunca kararlı çalışma göstermiştir.
Li vd (2005)				-BH <sub>4</sub> - derişimi arttıkça anot performansında biraz artış, katot polarizasyonu belirgin artış gözlenmiş. - NaOH derişi anot için tercih edilen bir durum iken yüksek akım değerlerinde hücre potansiyelini kötüleştirmiştir. -NaBH <sub>4</sub> derişimi arttıkça özgül ağırlık azalmakta, viskozite artmaktadır.
Liu vd. (2005)	Ni, Raney Ni, Pd, Pt, Au, Cu			-Düşük borhidrür derişimlerinde, Pd, Pt ve Ni iyi performans vermiş Ni iyi performans verirken borhidrürün yarısını hidrojene dönüştürdüğü gözlenmiştir.

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
Gyenge (2006)	Pt, Au			-Pt katalizörünün hidroliz ve $BH_4^-$ oksidasyonu üzerinde doğrudan etkili olduğu, Tiyoürenin Pt katalizöründe hidroliz reaksiyonunu önlediği belirlenmiştir.
Wang vd. (2005)	Soy metal yerine AB5-türü alaşımlar (LmNi <sub>4.78</sub> Mn <sub>0.22</sub> )			-Yüksek katalitik aktivite -Yüksek yakıt kullanım yüzdesi (akım yoğunluğu arttıkça oksidasyon reaksiyon hızı hidroliz reaksiyon hızından daha fazla artmıştır.)
Kim vd. (2004)	Pt-Pt/C			-1,5mg/cm <sup>2</sup> Pt/C'nin performansı ile 6 mg/cm <sup>2</sup> Pt performansının yakın olduğu Karbon destekli katalizörlerin daha az maliyetli ve yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu -katalizör yüklemesinin, bağlayıcı miktarının, destekleyici çözelti pH'ının ve $BH_4^-$ derişiminin performansı doğrudan etkilediği belirlenmiştir.
Verma vd. (2005)	Pt/Ni	MnO <sub>2</sub>	-Döngüsel voltammetri analizleri	-Güç yoğunluğu bir limite kadar MnO <sub>2</sub> yüklemesiyle arttığı sonra azaldığı gözlenmiştir (3mg/cm <sup>2</sup> MnO <sub>2</sub> ). -MnO <sub>2</sub> 'nin alternatif bir katalizör olarak katot tarafında kullanabileceği
Choudhury vd (2005)			-Oksitleyici olarak H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-70°C'de 540 mV değerinde 150 mW/cm <sup>2</sup> güç elde edilmiştir.
Liu vd. (2005)				-40mW/cm <sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir. -Nafyon membran kalınlığı azaldıkça performansın arttığı yakıt geçişinin değişmediği -Katot Pt yüklemesi ile performansın doğrudan etkili olduğu -Ag katot ile performansın iyi olduğu gözlenmiştir.



Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
Feng vd. (2005)	Au	MnO <sub>2</sub>		- MnO <sub>2</sub> 'nin oksijen indirgeyici olarak katalizör etkisi gösterdi, hidroliz için katalitik etki göstermedi gözlenmiştir. -MnO <sub>2</sub> katalizörlü doğrudan borhidrür yakıt pilinin yapısının kolaylığı, yüksek enerji yoğunluğu ve düşük maliyeti, açısından pratik uygulamalarda kullanıma uygun olduğu sonucunu ortaya koymuştur.
Wang vd. (2005)	LmNi 4.78 Mn 0.22			- Borhidrür yakıtının verimliliği 100 mA'lık (25 mA/cm <sup>2</sup> ) akımında %22, 1200 mA'lık (300 mA/cm <sup>2</sup> ) akımında %50 olarak saptanmıştır. -Anot yapısı Si eklenerek modifiye edilmiştir. Si eklenmesiyle oksidasyonda yakıt kullanım verimi %21.37'den %95.27'ye çıkmıştır.
Verma ve Basu (2005)	Pt karası	MnO <sub>2</sub>	3 M KOH- NaBH <sub>4</sub>	-300 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. -KOH derişimi arttıkça performansın azaldığı -Sıcaklık arttıkça performansın arttığı gözlenmiştir.
Cheng vd. (2006)			ETFE-9-PSSA membran. Yakıt 1,32 M NaBH <sub>4</sub> 2,5 M NaOH	-85°C 1 barlık oksijen basıncı altında 11,2 mW/cm <sup>2</sup> güç elde etmişlerdir.
Yang vd. (2008)	PtRu karası, Ni köpük üzerine Au	Ni köpük üzerine MnO <sub>2</sub> /C	PVA/Hap kompozit polimer membran 1 M NaBH <sub>4</sub> -4 M KOH	-PtRu anot (45mW/cm <sup>2</sup> ) Au anot (30mW/cm <sup>2</sup> ) elde edilmiştir. PVA/Hap polimer membranın DSBHYP uygulamaları için uygun olduğu kanısına varılmıştır.

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
Jamard vd. (2008)				-200 mW/cm <sup>2</sup> güç yoğunluğu -Platinin anottaki yüklemesinin miktarı ve katalizörün yapısıyla oynanarak olumlu sonuçlar elde edilmiştir.
Kim vd. (2008a)	Florlanmış Zr esaslı AB2			-100 cm <sup>2</sup> aktif alanlı tek hücrenin performansı oluklar içeren bir anot tasarlayarak katot kanalını korozyona dayanıklı bir kaplamayla kaplanarak ve yakıt akış hızı ve hava nemliliğini kontrol ederek artırılmıştır. Hücre performansı hücrenin duvar sıcaklığı ölçülerek tahmin edilmiştir
Kim vd. (2008b)				-Karbon grafit bipolar plaka kullanmışlardır. - 5 hücreli modül tasarlanmıştır. Grafit kullanımıyla hücre ağırlığı 4,2 kat azalmış performans %12 düşmüştür. Hücreler birleşince hücreler arasında kalan rasdyasyon alanının azalması ile modül sıcaklığı ve performans artmıştır.
Feng vd. (2007)	Ag, AgNi tozları			- AgNi katalizörlü borhidrüllü yakıt pilleri, daha yüksek yük boşaltım gerilimi ve kapasitesi göstermiştir. - Ni bileşeninin borhidrür elektrooksidasyonu için elektrokatalitik aktivitesi ve Ag atomlarının borhidrür hidrolizini bastırmasının ortaklaşa bir etkisi olduğu düşünülmüştür.
Ma vd. (2007)	Mn Ni 3.55 Co 0.75 Mn 0.4 Al 0.3	Karbon destekli Demir Ftalosiyanın	6M KOH+0,8 M KBH <sub>4</sub> oda sıcaklığı	-0,53V hücre gerilimi,175 mA/cm <sup>2</sup> akım 92 mW/cm <sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir. Asil metal katalizör ve pahalı iyon değişim membranından kaynaklanan maliyet sorunları ortadan kalkacağı öngörülmüştür.
Liu vd. (2008a)	Ni bazlı	Pd/C		-80mW/cm <sup>2</sup> güç elde etmişlerdir. -PTFE yerine Nafion kullanıldığında akım verimliliği artmıştır. -8 hücreli modül yapılarak 2,5 W güç elde edilmiştir.

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
Liu vd. (2008b)				-Anot hazırlama yöntemi kuru yöntemden ıslak yöntemle çevirerek hidrojen çıkışı minimize edilmeye çalışılmıştır. 10 hücreden 228 W güç elde edilmiştir.
Liu vd. (2008c)	Ni	Ag		-katot hidrofobisitesi artırılmış 100 saatlik dayanım sağlanmıştır.
Liu vd. (2008d)	Ni bazlı alaşım			Çalışmada ayrıca spesifik yüzey alanındaki, sıcaklık ve yüzey aktifliğindeki artışlar alaşım elektrotlarındaki polarizasyon özelliklerini geliştirmiş fakat hidrojen çıkışını arttırmıştır.
Demirci (2007a)				-Borhidrür hidroliz problemi için Au bazlı katalizör. - Optimize edilmiş bir yakıt ve borhidrür ve reaksiyona girmeyen MnO <sub>2</sub> gibi bir katot katalizörü ile İyon geçişi sorununun çözülebileceğini savunmuştur.
Demirci (2007b)				-Gyenge tarafından Tiyoüre kullanımının önerilmesine karşı çıkarak kullanılan tiyoürenin katalizörü zehirlediği savunulmuştur. Farklı tiyoüre derişimleri kullanılarak performans ve yüzey gravimetrik analizleri yapılarak açıklık getirilmesi gerektiği belirtmiştir.
Sanlı (2008)	Ag			-Elektroaktif Ag oksitlerin NaBH <sub>4</sub> üzerinde oksidasyonu incelenmiştir - Yüzey oksitleme tarzının elektrot davranışı üzerinde son derece etkili olduğu saptanmıştır
Qin vd (2008)		Kobalt poliprol karbon (Co-PPY-C)		-Pt/C katalizörü ile kıyaslanabilir bir performans göstermiştir. 65 mW/cm <sup>2</sup> güç çekilmiştir.

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
Geng vd. (2008)	Ni-Pt/C, Ni/C			-Ni <sub>37</sub> -Pt <sub>3</sub> /C anot katalizörü geliştirilmiş ve 60°C'de 221 mW/cm <sup>2</sup> güç çekilmiştir. Ni/C katalizörü ile ulaşılan güç 150,6 mW/cm <sup>2</sup> değerindedir. -Her iki katalizör için polarizasyon ve hidrojen çıkış davranışları incelenmiştir.
Atwanvd. (2007)	AgPt, AgAu, AgIr, AgPd			Çevrimsel voltammetri, kronoamperometri, kronopotensiyometri ve dönen disk elektrodu incelemeleri yapılmıştır. AgPt katalizörünün en negatif oksidasyon potansiyeli, en yüksek kararlı hal akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. En yüksek pik akımı Ag-Au'da en yüksek negatif pik akımı Ag-Ir' de kaydedilmiştir.
Lam vd.	Pt/C,PtRu/C ve Os/C			-60°C testlerinde PtRu:81 mW/cm <sup>2</sup> Pt/C :77 mW/cm <sup>2</sup> Os/C:69 mW/cm <sup>2</sup> 25°C testlerinde en iyi sonucu Os vermiştir. Os maliyetinin Pt maliyetinin 5te1i olması ve performansının Pt ile yakın olması ümit verici olarak nitelendirilmiştir.
Geng vd. (2008)	Ni-Pt/C , Ni/C			-Ni <sub>37</sub> -Pt <sub>3</sub> /C anot katalizörü geliştirilmiş ve 60°C'de 221 mW/cm <sup>2</sup> güç çekilmiştir. Ni/C katalizörü ile ulaşılan güç 150,6 mW/cm <sup>2</sup> değerindedir. -Her iki katalizör için polarizasyon ve hidrojen çıkış davranışları incelenmiştir.

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Çalışma Yapan Grup	Anot	Katot	Çalışma Ortamı	Sonuçlar
Lam vd.	Pt/C,PtRu/C ve Os/C			-60°C testlerinde PtRu:81 mW/cm <sup>2</sup> , Pt/C :77 mW/cm <sup>2</sup> Os/C:69 mW/cm <sup>2</sup> -25°C testlerinde en iyi sonucu Os vermiştir. Os maliyetinin Pt maliyetinin 5te1i olması ve performansının Pt ile yakın olması ümit verici olarak nitelendirilmiştir.
Xiang vd. (2007)	AgNi alaşım tozu			-35000mAh/g'lık KBH <sub>4</sub> desarj kapasitesi -Borhidrür iyonlarının anodik yakıt olarak %90 verimlilikle kullanıldığı saptanmıştır.
Duteanu vd. (2007)	PtRu/C	Pt/C		-60°C'de 200-145 mW/cm <sup>2</sup> -30°C sıcaklıkta yüksek performans değerlerine ulaşılmıştır.
Coowar vd. (2008)	Nanopartiküllü altın bazlı malzemeler ve ticari karbon destekli altın			-Düşük maliyeti anyonik membran ile oda sıcaklığında 28 mW/cm <sup>2</sup> 'yi geçen güç yoğunluklarına ulaşılmıştır.
Geng vd. (2008)	Ni-Pt/C, Ni/C			-Ni <sub>37</sub> -Pt <sub>3</sub> /C anot katalizörü geliştirilmiş ve 60°C'de 221 mW/cm <sup>2</sup> güç çekilmiştir. Ni/C katalizörü ile ulaşılan güç 150,6 mW/cm <sup>2</sup> değerindedir. -Her iki katalizör için polarizasyon ve hidrojen çıkış davranışları incelenmiştir.
Atwanvd. (2007)	AgPt, AgAu, AgIr, AgPd			Çevrimsel voltammetri, kronoamperometri, kronopotensiyometri ve dönen disk elektrodu incelemeleri yapılmıştır. AgPt katalizörünün en negatif oksidasyon potansiyeli, en yüksek kararlı hal akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. En yüksek pik akımı Ag-Au'da en yüksek negatif pik akımı Ag-Ir' de kaydedilmiştir.

Çizelge 2.1: DSBHYP ile ilgili literatür özeti (devam ediyor).

Lam vd.	Pt/C,PtRu/C ve Os/C			-60°C testlerinde PtRu:81 mW/cm <sup>2</sup> Pt/C :77 mW/cm <sup>2</sup> Os/C:69 mW/cm <sup>2</sup> 25°C testlerinde en iyi sonucu Os vermiştir. Os maliyetinin Pt maliyetinin 5te1i olması ve performansının Pt ile yakın olması ümit verici olarak nitelendirilmiştir.
Xiang vd. (2007)	AgNi alaşım tozu			-35000mAh/g'lık KBH <sub>4</sub> desarj kapasitesi -Borhidrür iyonlarının anodik yakıt olarak %90 verimlilikle kullanıldığı saptanmıştır.

#### 2.2.4. Hidrojen Peroksit Beslemeli Doğrudan Borhidrüllü Yakıt Pilleri

Hidrojen peroksit beslemeli doğrudan borhidrüllü yakıt pillerinde anotta yakıt olarak doğrudan borhidrür kullanılırken; katotta oksitleyici olarak hava veya oksijen yerine hidrojen peroksit kullanılır. Bu yakıt pillerinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:

▪  $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$  (anot),  $E^\circ = -1.24 \text{ V vs. SHE}$  (borhidrür iyonunun alkali ortamda yükseltgenmesi)

▪  $4 \text{HO}_2^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow 12 \text{OH}^-$ ,  $E^\circ = 0.87 \text{ V vs. SHE}$  (peroksidin ayrışmasından açığa çıkan oksijenin indirgenmesi)(1) veya

▪  $4\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 8\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 1.77 \text{ V vs. SHE}$  (hidrojen peroksidin asidik ortamda redüksiyonu)(2) şeklinde gerçekleşir.

(1) durumu için hücre reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir:

▪  $4 \text{HO}_2^- + \text{BH}_4^- \rightarrow 4 \text{OH}^- + \text{BO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 2.11 \text{ V vs. SHE}$  (1)

(2) durumu için hücre reaksiyonu da aşağıdaki gibi gerçekleşir:

$\text{BH}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{OH}^- + 8\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- + 8\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 3.01 \text{ V vs. SHE}$

Her iki durumda da borhidrür hidrojen peroksit yakıt pillerinin enerji verimliliği metanol oksijen ve hidrojen oksijen sistemlerine göre daha yüksektir.

Hidrojen peroksit beslemeli doğrudan borhidrüllü yakıt piller ile ilgili de literatürde çeşitli çalışmalar vardır:

Ponce de Leon vd. (2008a) çalışmalarında Pd/Ir katalizörlü mikrofiber karbon katot ve altın katalizörlü mikrogözenekli karbon kumaşında anottan oluşan bir hidrojen peroksit beslemeli doğrudan borhidrüllü yakıt pili geliştirmişlerdir. Yakıt ve oksitleyiciler  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  olup bunların konsantrasyon aralığı  $0.1\text{-}2 \text{ mol/dm}^3$  ve  $0.05\text{-}0.45 \text{ mol/dm}^3$  tür. Bu reaktanların farklı kombinasyonları  $10$ ,  $25$  ve  $42^\circ\text{C}$ 'de incelenmiştir.  $0$  ve  $113 \text{ mA/cm}^2$  arasında sabit akım yoğunluğunda Pd/Ir kaplı mikrofiberli karbon elektrodu platinli karbon elektroda göre peroksit iyonunun

redüksiyonu için daha aktif olduğu gözlenmiştir. 1.09 V'luk hücre gerilimi ve 71 mA/cm<sup>2</sup> lik akım yoğunluğunda elde edilen maksimum güç yoğunluğu 78 mW/cm<sup>2</sup>'dir.

Ponce de Leon vd. (2008b) çalışmalarında sıvı sodyum borhidrür ve hidrojen peroksit ile çalışan bir yakıt pili geliştirmişlerdir. Bu yakıt pilinde elektrot alanları sırayla 64, 128 ve 256 cm<sup>2</sup> olan tekli, ikili ve dörtlü hücreler bir filtre presi akış hücresiyle bipolar modda birbirlerine bağlanmışlardır. Borhidrür iyonlarının oksidasyonu karbon keçesi destekli Au/C partikülleri üzerinde, hidrojen peroksidin redüksiyonu ise karbon kağıt tabanı üzerinde karbon destekli Pt üzerinde gerçekleşmiştir. Literatürdeki borhidrürlü yakıt pilleri ile kıyaslanabilir hücre gerilimleri ve güç yoğunlukları elde etmişlerdir. Borhidrür yakıt pillerinin geliştirilmesi için akım yoğunluğu artırma ve borhidrürün ayrışmasını ve peroksit iyonlarının ayrışmasını engellemek üzerine yoğunlaşılmalıdır. 1'li, 2'li ve 4'lü modüller için 200°C'de 32, 16, 12 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen maksimum güçler 2.2, 3.2, ve 9.6 W (34.4, 25 ve 37.5 mW/cm<sup>2</sup>) ve hücre gerilimleri de 1.06, 0.81 ve 3.2 V'dur.

Luo vd. (2008) hidrojen peroksit beslemeli doğrudan borhidrürlü yakıt pili modüllerinde komşu hücreler arasında sıvı yakıtın iletkenliğinin eşit bir şekilde aktarılamamasına bağlı olan kısa devre ve korozyon gibi sorunların giderilmesi konusunda çalışmışlardır. Çalışmalarında hücre izolasyonunu sağlayan bir yakıt dağıtım ağı oluşturmuşlardır. Bu ağ ile NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yakıt pilinin komşu hücrelerinin şönt direnci arttırılmış ve açık devre voltajı makul bir değerde tutulmuştur (Luo vd., 2008).

Selvarani vd. (2008) çalışmalarında doğrudan borhidrürlü-hidrojen peroksit yakıt pilerinde katot katalizörü olarak karbon destekli Prusya mavisi kullanmışlardır. 30°C'lik çalışma sıcaklığında Prusya mavili katot katalizörünün kullanıldığı doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt pili geleneksel altın esaslı katodun kullanıldığı doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt piline göre çok daha iyi bir performans göstermiştir. Prusya mavili yakıt pilinde 1.1 V luk çalışma geriliminde 68 mW/cm<sup>2</sup>'lik maksimum güç yoğunluklarına çıkılırken altın esaslı katodun kullanıldığı yakıt pilinde 0.7 V' luk çalışma geriliminde 47 mW/cm<sup>2</sup>'lik maksimum güç yoğunluğuna çıkılmıştır. XRD, SEM ve EDAX analizleri setil trimetil amonyum bromürün karbon destekli Prusya mavisinin yüzeyine bağlanmasının katalizör morfolojisini etkilediğini göstermişlerdir. Doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt pilinin polarizasyon



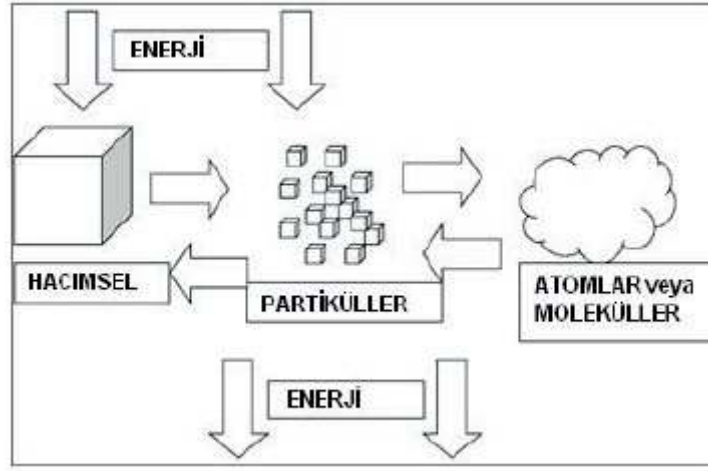
çalışmaları yüzeyine setil trimetil amonyum bromür tutunmuş karbon destekli Prusya mavisinin kullanıldığı yakıt pilinin performansı, yüzeyine setil trimetil amonyum bromürün tutunmadığı karbon destekli Prusya mavisinin kullanıldığı yakıt piline göre daha yüksektir. 1 V'luk çalışma geriliminde setil trimetil amonyumlu yakıt pilinde 50 mW/cm<sup>2</sup> lik güç yoğunluklarına çıkılırken diğer yakıt pilinde 29 mW/cm<sup>2</sup>lik güç yoğunluğuna çıkılmıştır.

Miley vd. (2007) çalışmalarında sıvı yakıt ve oksitleyici kullanan bir yakıt pilini incelemişlerdir. Bu yakıt pilinde katotta doğrudan hidrojen peroksit kullanılmıştır. Anotta ise yakıt olarak gaz fazında hidrojen veya sulu NaBH<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler sıradan H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> yakıt pillerine göre %30 veya daha fazla gerilim eldesine neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca tamamıyla sıvı yakıt kullanılmasının depolama kolaylığı, pompalama ihtiyacında azalma, ısı uzaklaştırma kolaylığı gibi avantajlar sağladığı ifade edilmiştir. Bu tasarım gaz fazı reaktantlarının kullanıldığı diğer sistemlere göre daha kompakttır. Her ne kadar peroksit bazlı yakıt pilleri esas olarak havanın mevcut olmadığı ve yüksek enerji gereksinimi olan uzaysal uygulamalar için tasarlansa da diğer taşınabilir güç uygulamalarında da kullanılabilirler (Miley vd., 2007).

Byrd vd. (2008) tamamen sıvı, sodyum borhidrür/peroksit yakıt pili için bir model tasarlamışlardır. Yakıt pillerindeki elektrokimyasal davranış, momentum ve kütle dengesi etkileri Butler-Volmer denklemleri, Darcy ve Fick'in kanunları ve sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Modeldeki simülasyonlar kanallar arasındaki basınç farkı, difüzyon tabakasındaki geçirgenlik ve iletkenlik göz önüne alındığında yakıt pillerinde aktif alan dışında kalan alanlar ve akış kanalları için optimum bir tasarım olduğunu göstermiştir. Difüzyon tabakasının özelliklerinin bilinmesi halinde bu modelin daha yüksek güç yoğunlukları elde etmek üzere yakıt pili tasarlamak için uygun bir model olduğu gözlenmiştir (Byrd vd., 2008)

### 3. KATALİZÖR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Üretilcek destekli elektro katalizörlerin üretim sürecindeki en önemli aşamalardan olan elektrokatalizör aktif malzemesinin hazırlanması işlemi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Katalizörlerin üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdaki şekilde görülebileceği gibi aşağıdan yukarı “Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “Top Down” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1: Katalizör üretim yöntemi yaklaşımı

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek parçacık oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir.

Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayırım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir.

Yakıt pili çalışmalarında kullanılan katalizör üretim yöntemleri aşağıda verilmiştir.

- i. Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma YöntemiHidrojen Redüksiyonu Yöntemi
- ii. Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi
- iii. Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi
- iv. Alev Sentezi Yöntemi
- v. Mekanik Asındırma Yöntemi
- vi. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi
- vii. Emdirme Yöntemi
- viii. Çöktürme Yöntemi

Doktora çalışması boyunca kullanılacak iki yöntem USP ve Çöktürme yöntemi aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

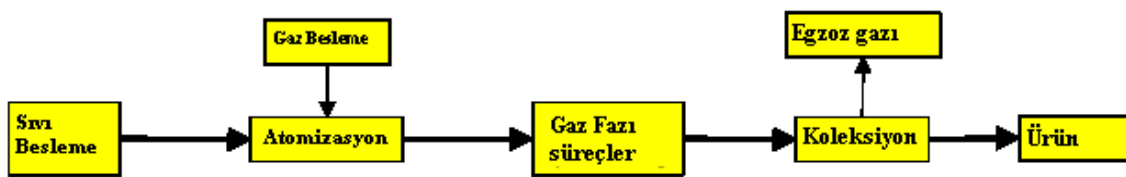
### **3.1. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi**

Ultrasonik atomizasyon ile sprey elde etme tekniği uzun zamandır özellikle medikal alanda uygulamalarından ve ince film üretiminden bilinmektedir. Fakat mikron altı boyutlu partiküllerin bu yöntemle üretimi yaklaşık son yirmi yıldır gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirosol tekniği ismiyle patenti alınan bu yöntem yıllardır farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. Özellikle ultrasonik atomizasyon tekniği üstün kaliteli yarıiletken oksit ince filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır. 1982 yılında ise “Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique” (LMGP) araştırma merkezi CENG’den Pirosol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır. O zamanlardan itibaren sisteminin kontrol kolaylığı ve güvenilirliğinden dolayı Grenoble ve tüm dünyada birçok laboratuvarında farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Proses birbirinden ayrıklı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltilisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı ara yüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir.

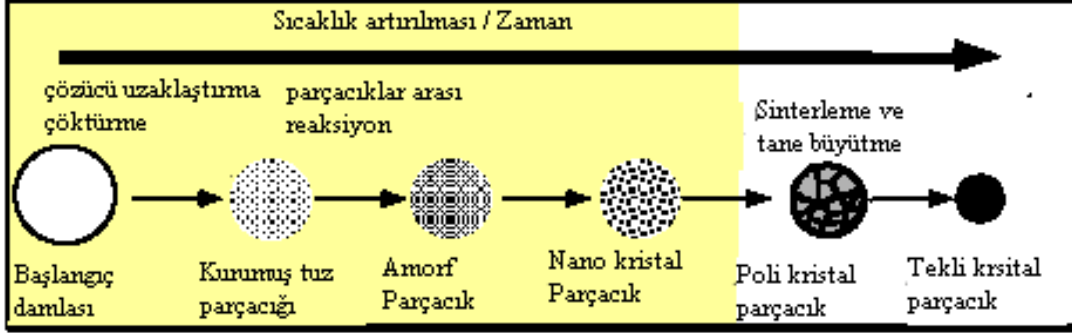
Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle es zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poroz partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltilisinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili spray piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir.

Spray piroliz ile katalizör üretiminin şematik gösterimi Hampden-Smith ve grubu tarafından Şekil 3.2.'deki gibi verilmiştir.

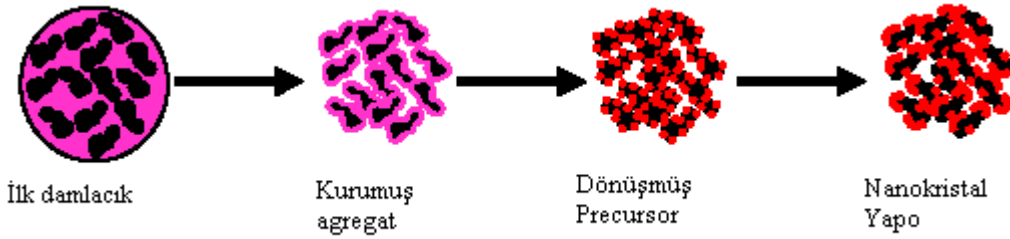


Şekil 3.2: Spray piroliz katalizör üretim yöntemi

Üretilen katalizörün destekli ve desteksiz olmasına göre proses değişim göstermektedir. Şekil 3.3'de desteksiz katalizör üretim prosesi Şekil 3.4' de de destek malzemesi için üretim prosesi verilmektedir.



Şekil 3.3: Spray piroliz ile destek malzemesiz katalizör üretimi



Şekil 3.4: Spray piroliz ile destek malzemeli katalizör üretimi

Spray piroliz yönteminin yakıt pili uygulamalarında en çok anot/katot elektrokatalizör ve katalizör destek malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Nagashima ve arkadaşları yaptıkları çalışmada spray piroliz ile üretilen Ag-Pd katalizörünün daha iyi elektriksel ve oksidasyon direncine sahip olduklarını göstermişlerdir.

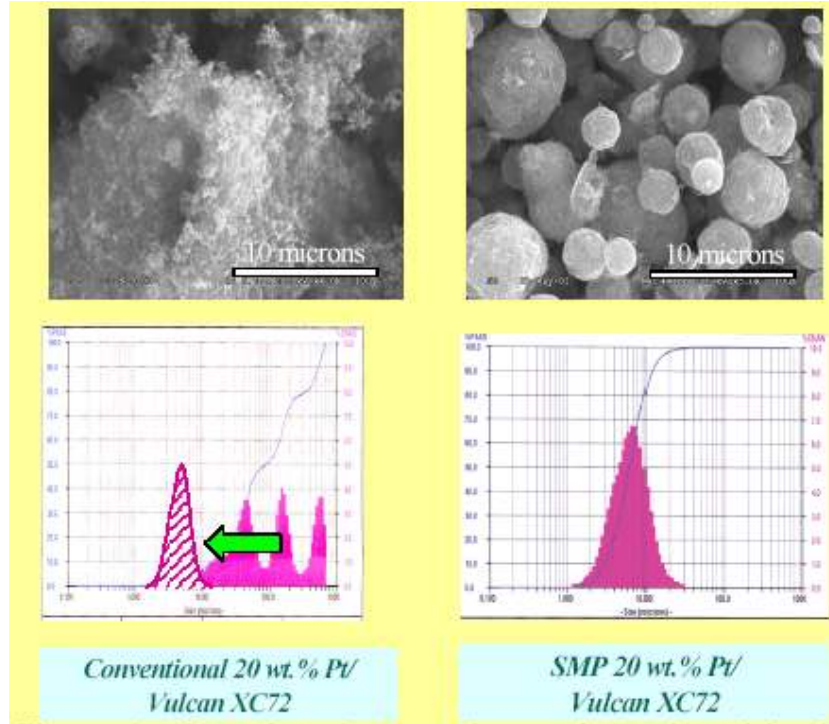
2005 yılında Xue ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada üretilen Pt-Ru/C katalizörünün metal oksidasyon aktivitesinin yüksek olduğu ve ticari katalizörlere nazaran daha yüksek performans verdiği görülmüştür.

USP yönteminin bir diğer avantajı da mezo ve makro gözenekli karbon tozlarının üretiminde kullanılabilmesidir (Jin Ho Bang 2007, Sara E. Skrabalak 2006). USP

yöntemi ile üretilen karbon malzemeler karbon destek malzemesi ve MEA için gözenek oluşturucu olarak Jin H. B. ve grubu tarafından kullanılmıştır.

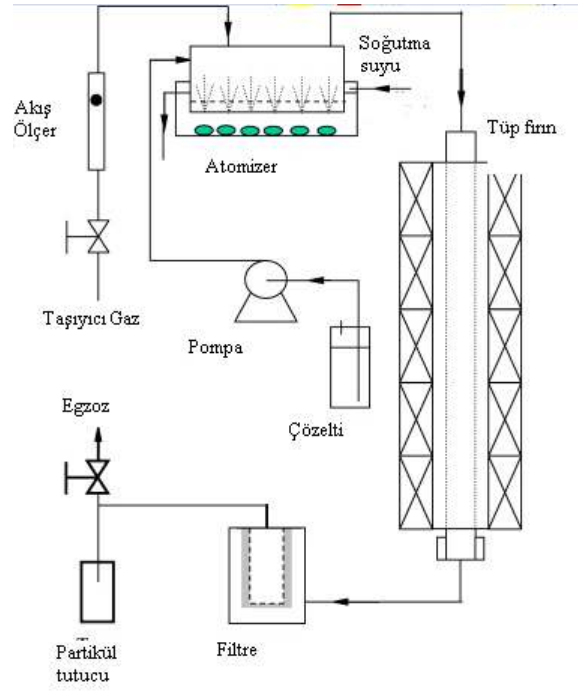
2004 yılında Suziki ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada S-ZrO<sub>2</sub> destek malzemesi USP yöntemi ile üretilmiş ve üzerine Pt tutturularak yakıt pili çalışmalarında kullanılmıştır. Üretilen katalizörün elektriksel iletkenliğinin iyi olduğu ve zamanla performans kaybının ticari katalizöre göre daha az olduğu görülmüştür.

Şekil 3.5'de hem çöktürme hemde spray ile üretilen katalizörlerin fiziksel özellikleri görülmektedir. Şekil 3.5'de görüleceği üzere spray piroliz yöntemi ile elde edilen katalizörlerin parçacık boyut dağılımı çöktürme yöntemi ile üretilen (solda) katalizörlere kıyasla daha iyidir ve daha küçük tanecik boyutlu katalizörler elde edilmiştir.

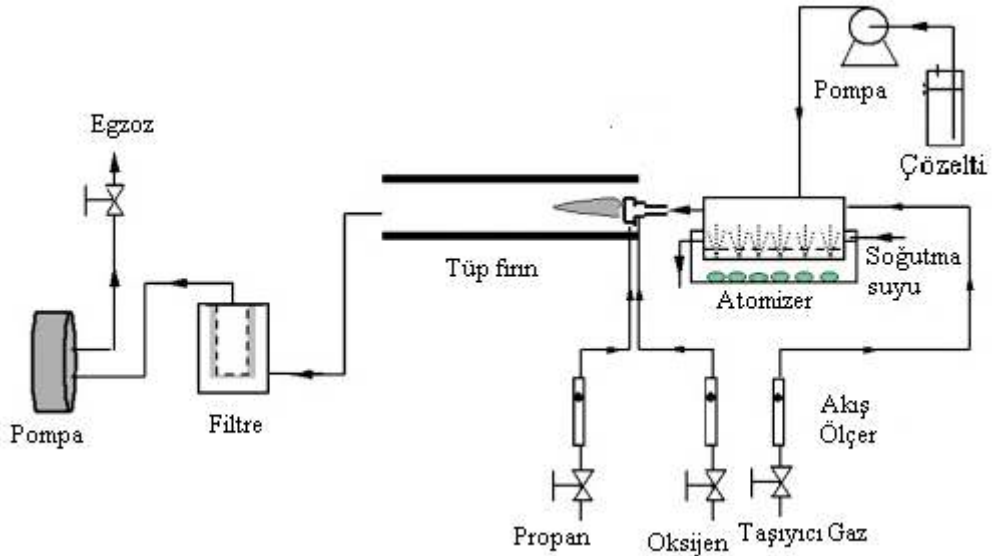


Şekil 3.5: Çöktürme yöntemi ve spray piroliz ile üretilen katalizörlerin tanecik boyut karşılaştırılması (Hampden-Smith M., Atanassova P. 2010)

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de spray piroliz ile katalizör üretiminin şematik gösterimleri yer almaktadır.



Şekil 3.6: Spray piroliz katalizör üretim yöntemi sistem şeması dikey fırın(Seo Hee Ju 2008) ,



Şekil 3.7: Piroliz katalizör üretim yöntemi sistem şeması yatay fırın (Dae Soo Jung 2009)

### 3.1.1. Çöktürme Yöntemi

Çöktürme metodu özellikle düzenli parçacık ve destek malzemesi dağılımına sahip elektrokatalizörlerin üretiminde tercih edilir. Bununla birlikte kolay ve etkin bir yöntem

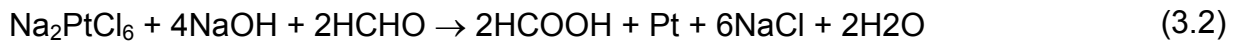
olduğundan yakıt pilleri için elektrokatalizör üretiminde çoğunlukla bu yöntem kullanılmaktadır.

Çöktürme metodunda, öncelikle metal tuzları (metal nitratlar, klorürler) veya metal klorik asitleri ve destek malzemesi (çoğunlukla aktif karbon) suda veya su-organik çözücü (metanol, etanol, izopropil alkol, dietil eter ve aseton vb.) karışımına eklendikten sonra sırasıyla çöktürme kimyasalları (Sodyum, Potasyum veya Amonyum Hidroksit/Klorür/Bromür/İyodürleri) ve indirgeme kimyasalları (formaldehit, formik asit ve hidrazin vb.) eklenerek elde edilen çözelti süzülür ve yıkanır. Daha sonra kurutma işlemine tabi tutulur.

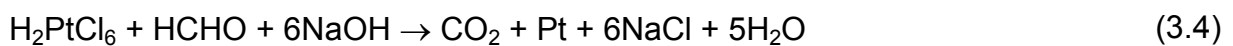
Çöktürme metodu üzerinde yoğun olarak çalışılmış olduğundan (metoda etki eden parametreler vb.), kolay ve etkin bir metot olduğundan ve fazla miktarda elektrokatalizörün üretime olanak sağladığından, bu proje kapsamında da elektrokatalizör üretiminde öncelikli olarak bu metot kullanılacaktır.

Kurutma işlemi düşük veya yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Düşük sıcaklıkta işleme tabi tutularak elde edilen çoklu-elektrokatalizörler çoğunlukla alaşımsız, yüksek sıcaklıkta işleme tabi tutularak elde edilen elektrokatalizörler ise alaşımlı ancak çoğunlukla düzensiz yapıda ve büyük parçacık boyutuna sahiptirler. Bu nedenle, kurutma işlemi için bir süredir az sayıda çalışmada da olsa freeze-dryer (dondurarak-kurutma) yöntemi kullanılmaktadır. Böylece hem alaşımlı hem de düzenli yapıda elektrokatalizörler elde edilebilmektedir.

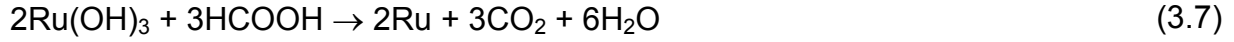
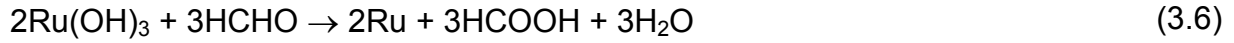
Çöktürme sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir ( $H_2PtCl_6$  ve  $RuCl_3$  metal tuzları bazik ortamda formaldehit ile çöktürülmektedir).



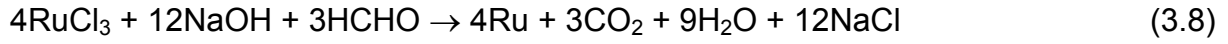
Toplam Reaksiyon







Toplam reaksiyon



### 3.2. Elektrokatalizör Karakterizasyon Teknikleri

Elektrokatalizörlerin stokiyometrisi, yapısı ve morfolojisi hakkında daha detaylı bilgi almak için farklı teknikler kullanılarak elektrokatalizörün nanoyapısı ve aktifliği arasında ilişki incelenir. Bu teknikleri iki başlık altında inceleyebiliriz:

#### 3.2.1. Fiziksel Yöntemler

Elektrokatalizör karakterizasyonunda kullanılan başlıca fiziksel yöntemler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Analitik karakterizasyon teknikleri

Teknik	Elde Edilen Bilgi
X-Ray Kırınımı	Metal yüzey alanı ve dağılımı Metal kristal büyüklüğü Metal latis parametresi (Alaşım Derecesi)
X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi	Atomik kompozisyon Alaşım derecesi
X-Ray Florans Analizi	Metal yüklenme oranı ve katalizör kompozisyonu

Çizelge 3.1: Analitik karakterizasyon teknikleri (Devam ediyor.)

Teknik	Elde Edilen Bilgi
Taramalı Elektron Mikroskobu	Morfoloji
Geçirgen Elektron Mikroskobu	Partikül boyut dağılımı Morfoloji Gaz-fazında gerçekleşen kimyasal sorpsiyon Metal yüzey alanı ve dağılımı
Sıcaklık Programlı İndirgeme	Yüzey ve oksitlerin indirgenme sıcaklığı
Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	Katalizör kompozisyonu

Bu proje kapsamında üretilecek elektrokatalizörlerin karakterizasyonu için çoğunlukla XRD ve TEM kullanılacaktır.

### 3.2.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

Malzemelerin karakterizasyonu için farklı elektrokimyasal teknikler kullanılmaktadır. Bu karakterizasyon yöntemleri iki gruba ayrılabilir;

- Hidrodinamik Yöntemler (Voltammetri, Empedans Spektroskopisi)
- Zamana Bağlı Yöntemler (Potansiyometri, Amperometri, Kulometri)

Yakıt pili çalışmalarında kullanılan elektrokimyasal yöntemler,

- i. Empedans Spektroskopisi Yöntemi
- ii. Lineer Taramalı Voltammetri Yöntemi
- iii. Döngüsel Voltammetri Yöntemi
- iv. Puls Yöntemleri
  - a. Normal Puls Voltammetri Yöntemi
  - b. Diferansiyel Puls Yöntemi

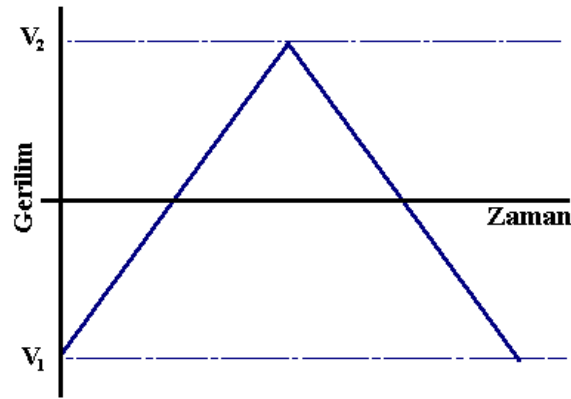
### c. Kare Dalga Voltammetri Yöntemi

- v. Kronoamperometri ve Kronokulometri Yöntemleri
- vi. Kronopotansiyometri
- vii. Döner Disk Elektrodu Yöntemi olarak sıralanabilir.

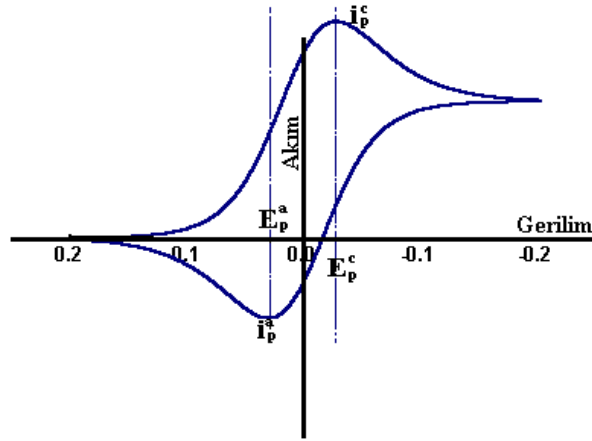
Doktora çalışması boyunca katalizör karakterizasyonu için kullanılacak Döngüsel voltametri yöntemi hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

#### 3.2.2.1. Döngüsel Voltammetri Yöntemi

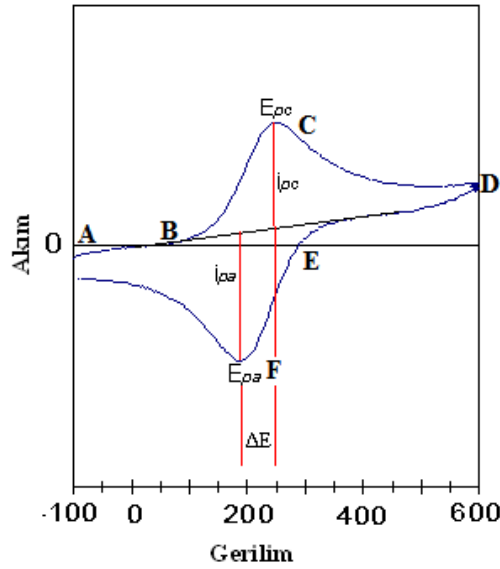
Döngüsel Voltammetri Yöntemi belli bir tarama hızında iki farklı gerilim değeri arasında ( $V_1$ - $V_2$ ) artı (anodik oksidasyon) ve eksi (katodik indirgenme) yönlerde gerilim uygulanarak (Bkz. Şekil 3.8.) akımın zamanla ve gerilimle değişimini incelenir ve Şekil 3.9 ve 3.10.'daki gibi akımın gerilimle değişimini gösteren döngüsel voltagramlar çizilir.



Şekil 3.8: Gerilimin zamanla değişimi



Şekil 3.9: Örnek döngüsel voltammogram-1



Şekil 3.10: Örnek döngüsel voltammogram-2

Redoks süreçlerine ait döngüsel Voltammogramların temel özellikleri şöyle sıralanabilir;

1. Anot ve katot gerilim zirve değerleri arasındaki fark aşağıdaki formül ile gösterilir.

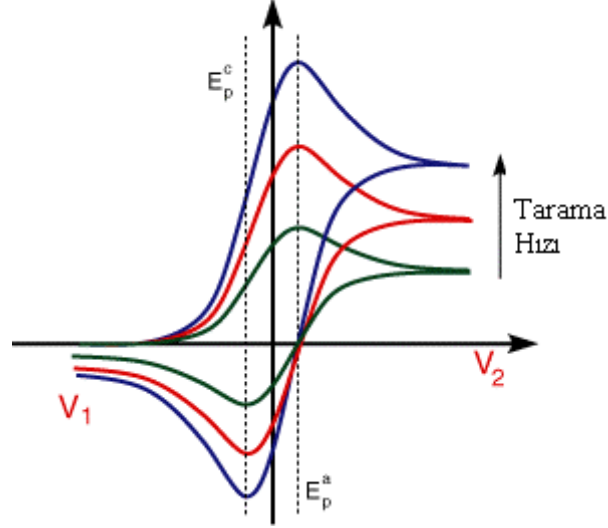
$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{57}{n} \text{ mV} \quad (\text{n: redoks-indirgenme- reaksiyonu esnasında transfer edilen elektron sayısıdır})$$

2. Gerilim zirve değerleri tarama hızıyla bağıntılı değildir.

3. Zirve genişliği bütün tarama hızlarında  $28,5/n$  mV ifadesi ile hesaplanabilir.

4. Akım zirve değerlerinin oranı 1'dir.

5. Akım zirve değerleri tarama hızının karekökü ile orantılıdır.
6. Tarama hızı artırıldıkça zirve akım değerleri artar ancak zirve gerilim değerleri değişmez (Şekil 3.11.).



Şekil 3.11: Tarama hızındaki değişimin voltagramlara etkisi

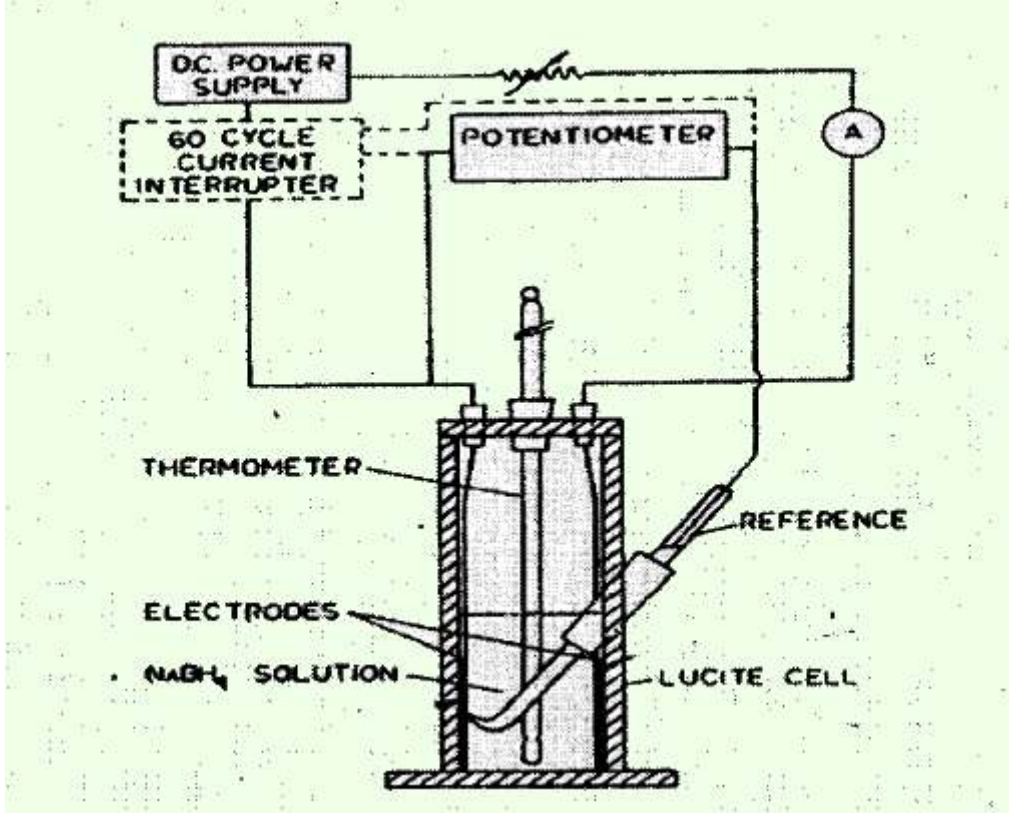
### 3.3. Anot katalizörleri

Sürelili yayın ve patent literatürü incelendiğinde DSBHYP ile ilgili katalizör çalışmalarında anot katalizörü olarak nikel, altın, gümüş, osmiyum ve hidrojen depolama alaşımlarının ön plana çıktığı görülmektedir.

DSBHYP ile ilgili detaylı literatür bilgisi TÜBİTAK MAM EE- Ulusal Bor Araştırma Merkezi ortak projesi “1 kW doğrudan Sodyum Borhidür Yakıt Pili Üretimi Ve Entegrasyonu 15.10.2008-15.04.2010” projesi proje sonuç raporunda yer almaktadır. (MAM EE Yakıt Pili Grubu 2010).

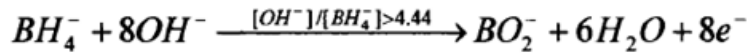
Aşağıdaki literatür özetinde tez çalışması kapsamında üzerinde durulan ve öne çıkan bazı makaller yer almaktadır.

Sodyum borhidrür çözeltisini ilk olarak yakıt pilleri için uygun bir yakıt olacağını ifade eden Inding ve Snyder (1962) yaptıkları çalışmada gözenekli Ni anot (porozite oranı % 80) ve Ag katot kullanmışlardır (Şekil 3.12.) (Inding ve Snyder, 1962).

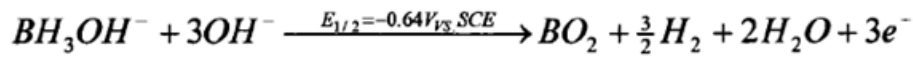


Şekil 3.12: Inding ve Snyder (1962) yaptıkları çalışmada kullandıkları hücre

Gardiner ve Collat gerçekleştirdikleri çalışmada borhidrür oksidasyon ve hidroliz reaksiyonunu ilk olarak aşağıdaki gibi tanımlamıştır (Gardiner ve Collat, 1964,1965).

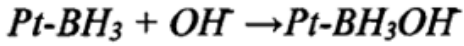
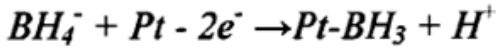


↓ Hidroliz

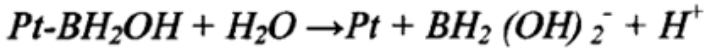
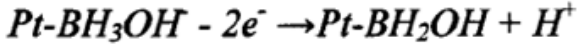


Elder ve Hickling (1962) ise Pt katalizörü üzerinde Borhidrür oksidasyon reaksiyonunun aşağıdaki şekilde gerçekleştiğini öngörmüştür (Elder, 1962).

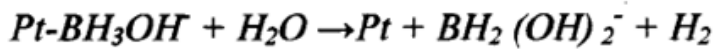
Başlangıç basamağı



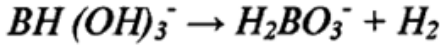
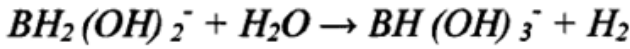
Hız belirleyici basamak



Yavaş hidroliz



Tam basamak



Amendola vd (1999) yüksek yüzey alanlı karbon üzerine bindirilmiş %97 Au-%3 Pt alaşımlı anot elektrokatalizörü ve anyon değişim membranı kullanmıştır. Bu çalışmada  $BH_4^-$  oksidasyonunun verimini gösteren elektron sayısı 7 olarak belirlenmiştir (Heinzel ve Barragán, 1999).

Jaii vd (2004) Pt bazlı destekli ve desteksiz elektrokatalizörlerin sodyum borhidrür oksidasyonu reaksiyonundaki performanslarını karşılaştırmıştır. Gyenge vd. (2006) Vulcan XC 72 karbon karası üzerine ağırlıkça % 20 metal yüklemesi ile hazırlanan koloidal Pt ve Pt alaşımlarını Bönneinan metodu ile hazırlamışlar ve doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili üzerine etkilerini araştırmışlardır. Voltammetri, kronopotansiyometri ve kronoamperometri ile katalizörlerin elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Pt-Ir ve Pt-Ni'nin  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  ve  $333\text{K}$ 'de  $0.53\text{ V}$  gerilimle en aktif anot katalizörleri olduğunu belirlenmiştir (Gyenge vd. 2006).

Cheng ve Scott (2006) gümüş ve altın kaplı titanyum köpüğü DSBHYP'inde anot olarak test etmişlerdir. Bu elektrotlardaki akım yoğunluğu karbon kağıt üzerine aynı katalizörlerin kaplanması ile üretilen elektrotlarla karşılaştırıldığında %50, toplam hücre ise %20 artış göstermiştir. Au katalizörü ile elde edilen zirve güç değeri  $92.4\text{ mW}/\text{cm}^2$  iken, Ag katalizörü ile elde edilen zirve güç değeri  $60\text{ mW}/\text{cm}^2$  olmuştur (Cheng ve Scott, 2006).

Chatenet vd. (2006) altın ve gümüş için yaklaşık 7.5 elektron elde ederken, platin için 4 elektron elde etmişlerdir. Pt katalizör ile hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği belirtilmektedir. Doğrudan sodyum borhidrür oksidasyonu için kinetik parametrelerin altın için gümüşten daha iyi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada sodyum borhidrür-sodyum hidroksit oranının önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir (Chatenet vd., 2006).

Krishnan vd. (2008) çalışmalarında 6M'lık NaOH çözeltisinde Au elektrot üzerinde ( $BH_4^-$ ) elektrooksidasyonu sırasında yerinde hidroksi borhidrür( $BH_3(OH)^-$ ) tayini için döner halka disk elektrodununun anodik polarizasyonunun artmasıyla  $BH_3OH^-$  üretiminin de arttığını göstermiştir. RRDE halka koruyucu deneyi  $BH_4^-$ 'nin elektrooksidasyonunun hidrodinamik koşullar altında Au elektrodu üzerinde -0.5–0.4V gibi geniş bir potansiyel aralığında gerçekleştiğini göstermiştir.  $BH_3OH^-$ 'nin PH'ını sırayla 10,2 , 11,0 ve 11,7 olan 0.33 M  $NaBH_4$ lük 3 farklı tampon çözeltide -0.8 ile -0.6 V arasındaki oksidasyonunu incelemek üzere kronoamperometri kullanılmıştır. Kronoamperometrik çalışmalar  $BH_3OH^-$ 'nin oluşumu ve kararlılığının pH değerine bağlı olduğunu göstermiştir.

Martins vd. (2007) Pt elektrotları üzerinde dimetilen boren ve borhidrürün çevrimsel voltametri ve polarizasyon eğrileriyle yük boşaltım proseslerindeki elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Hidrojen oksidasyonunun etki alanında birkaç tane pikin(örneğin -1.25 V ile -0.5 V vs. Ag/AgCl arasında) borhidrür ile çakıştığı gözlenmiştir. Bu durumun  $BH_4^-$  veya  $CH_3NHBH_3$ 'den kaynaklandığı düşünülmüştür. İkincil reaksiyonların sonucu olarak, 3M NaOH lık çözeltideki borhidrür ve dimetilamin boranın oksidasyonu doğrudan yakıt pillerinde sırayla 1-6 elektronluk bir proses ve 4-5 elektronluk bir proses göstermiştir. Borhidrürün doğrudan oksidasyonu -0.07V Ag/AgCl'de bir pik gösterirken dimetilamin boranın piki -0.03 V vs. Ag/AgCl'dedir. 0.04 M konsantrasyon için borhidrür 31 W/m<sup>2</sup>'lik güç yoğunluğu göstermiştir ki bu değer de dimetilamin borandan %16 daha yüksektir.

Shukla vd (2009) anot için Pt/C ve katotta ise Au/C kullanarak 40 W'lık portatif yakıt pili modülü yapmışlardır.

Rostamiki, Ghaemi vd (2005) Density Functional Theory bazlı hesaplamalı sonucunda CuAu ikili alaşımının farklı kombinezonlarının borhidrür oksidasyon reaksiyonu için en aktif katalizör olabileceğini ifade etmiştir.



Anotta sodyum borhidrür hidroliz sonucu hidrojen açığa çıkması isteyen bir durumdur. Bu durumu önlemek için gerçekleştirilebilecek çalışmaları Liu ve Li (2009) 3 maddede özetlemiştir.

1. Hidroliz eşik gerilimi yüksek olan hidrojen depolama alaşımları veya kompozit bir malzeme anot katalizörü olarak kullanılabilir,
2. Hidroliz eşik gerilimi yüksek olan Osmiyum, Altın ve Gümüş gibi metaller anot katalizörü olarak kullanılabilir,
3. Beslenen yakıt çözeltisine ek maddeler katılabilir. Örneğin; Li vd. (2005) Doğrudan Sodyum Bor Hidrür yakıt pilinde anot çözeltisine hidrazin ( $N_2H_4$ ) beslediklerinde performansta ciddi bir değişim olmadan hidrojen gazı çıkışı azaldığını gözlenmiştir (Demirci, 2007a) .

Metal hidrürler en çok bilinen hidrojen depolama malzemeleri olup AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>, A<sub>6</sub>B<sub>23</sub>, AB ve A<sub>2</sub>B formundaki alaşımlardır. Bu alaşımlar içerisinde Nikel, Zirkona, Magnezyum bazlı olanlar ön plana çıkmaktadır. Borhidrür oksidasyonuna aktif olmaları ve hidrojen depolayabilmeleri, DSBHYP anot katalizörü olarak bu alaşımlara olan ilgiyi artırmıştır.

Petrov vd (2005) geleneksel olarak şarj edilebilir Ni/MH bataryalarda metal hidrür elektrot olarak kullanılan AB<sub>5</sub> türü alaşımları sodyum borhidrür içeren alkali çözeltilerde elektrokimyasal olarak test etmişlerdir. Açık devre potansiyelleri -1,0 V civarında ya da daha negatif olduğu reaksiyon mekanizmasının daha detaylı incelenmesi gerektiği, mevcut sonuçların yakıt pili uygulaması için uygun olduğu belirtilmiştir (Petrov vd, 2005).

Ponce de Leon vd. (2008) çalışmalarında sıvı sodyum borhidrür ve hidrojen peroksit buharı ile çalışan bir yakıt pili geliştirmişlerdir. Borhidrür iyonlarının oksidasyonu karbon kumaşa kaplı Au/C katalizörü üzerinde, hidrojen peroksit redüksiyonu ise karbon kağıt üzerine kaplı Pt/C katalizörü ile gerçekleştirilmiştir.

Seger vd. (2004) çalışmalarında koloid silikayı elektrokatalitik özellikleri olan Pt-SiO<sub>2</sub> komponentler geliştirmek üzere ve Pt'e destek malzeme olarak kullanmışlardır. 1:1 ve 2:1 oranında olan Pt-SiO<sub>2</sub> partikülleri birbirine bağlı bir parçacık ağı oluşturup aktif alanı maksimuma çıkardıklarından oksijenin redüksiyonu reaksiyonunda yüksek

performans sergilemişlerdir. Pt bileşeninin artırılmasıyla parçacıklar arasında agregasyon gözlenmiş ve aktivite azalmıştır (Gyenge,2007).

Deshmukha ve Santhanam (2006) nitrik asit ve karboksilik asit ile reflux edilerek önileme tutulmuş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine Platin yükleyerek performansını incelemiştir. Ön işleme tabii tutmanın katalizörün performansını 2,7 kat artırdığı gözlenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotübün performansının daha iyi olmasının nedeni olarak aktif yüzey alanının büyüklüğü ve fonksiyonelleştirilmesi gösterilmiştir (Deshmukha ve Santhanam, 2006).

Katalizör performansına ve yapısına etki eden bir diğer etkende üretim sürecinde kullanılan indirgeme ajanıdır. Zhang vd. (2007) çalışmalarında karbon destekli Pd-Co katalizörlerinin sentezlenmesinde sırayla (Pd-Co/C-EG, Pd-CO/C-HC-HO ve Pd-Co/C-NaBH<sub>4</sub>) 3 farklı indirgeme elemanı etilen glikol(EG), formaldehit (HCHO) ve sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) kullanmışlardır. EG gibi hafif bir indirgeyici kullanılması halinde katalizör sentezi sırasında çekirdekleşme ve büyümenin kontrolünün kolay ve homojen olduğu görülmüştür. İndirgeme elemanları morfoloji ve oksijen indirgeme açısından değerlendirildiklerinde tercih edilme sıraları EG>NaBH<sub>4</sub>>HCHO şeklindedir. Aktiflik ve kararlılığı arttırmak üzere katalizörler 300 -700°C arasında ısıtılma tabii tutulmuşlardır (Zhang vd., 2007).

Katalizör performansına, üretim sürecindeki parametreler kadar uygulanan kaplama yöntemi de etki eder. Gu vd (2007) oksidan olarak hidrojen peroksit kullanarak DSBHYP'leri konusunda çalışma yapmışlardır. Elektrodepozisyon (elektrikle kaplama) ve sputtering ince film kaplama yöntemlerini kullanılarak üretilen katot elektrotların performansını karşılaştırılmıştır. Anot katalizörü olarak paladyum, katot katalizörü olarak ise altın kullanılmıştır. 26 şC sıcaklıkta gerçekleştirilen performans testlerinde elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen elektrotlarla 270 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna sputtering yöntemiyle üretilen elektrotlarla ise 240 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. 60 şC sıcaklıkta gerçekleştirilen performans testlerinde ise elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen elektrotlarla 680 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna sputtering yöntemiyle üretilen elektrotlarla ise 600 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna ulaşılmıştır (Gu vd., 2007).

### 3.4. Katot Elektrokatalizörleri

DSBH yakıt pillerinin katot elektrokatalizörleriyle ilgili gerçekleştirilen çalışmalar yeterli değildir. DSBH yakıt pillerinin performans testlerinde kullanılan katot genellikle Pt/C'dur. Oysa katot elektrokatalizörü olarak alkalın ortamda korozyona karşı Ni ve Ag metallerinin de kullanılabileceği Suda vd. (2005) tarafından vurgulanmıştır. Katot elektrokatalizöründen beklenen oksijen indirgenme reaksiyonunu tetiklemesidir.

Katot elektrokatalizöründe karşılaşılan en önemli problem elektrokatalizör deaktivasyonudur. Anottaki bor hidrür hidroliz probleminin yanı sıra DSBH yakıt pillerinin gelişmesini engelleyen diğer önemli problem de  $BH_4^-$  iyonunun membrandan anottan katoda doğru akmasıdır. Bu durum, katot elektrokatalizörünün deaktive olmasına ve yakıtın tamamen kullanılamamasından verim kaybına neden olur (Raman ve Shukla, 2005). Bu problemi gidermek için yapılan çalışmalarda öncelik membrana ve elektrokatalizörün deaktivasyona karşı direncine verilmiştir.

Suda vd. (2005) katottaki Pt yükleme miktarının etkisini incelemiştirler. Hücre polarizasyon eğrileri ve güç yoğunlukları hücre performansının Pt yükleme miktarına ve membran kalınlığına bağlı olmadığını göstermiştir. Bu durum yakıt pilinin fiyatı açısından da önem arz etmektedir. Buna rağmen, Pt en pahalı malzemelerden birisi olduğu için daha ucuz aktif bir metalin Pt yerine kullanılması DSBH yakıt pilinin rekabet edebilirliğini arttıracaktır. Bu nedenle, Suda vd. (2003) gümüşü alternatif katot malzemesi olarak test etmişlerdir. Katoduna  $1,6 \text{ mg cm}^{-2}$  Ag yüklenen hücre ile katoduna  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt yüklenen hücrenin maksimum güç yoğunlukları yakındır. Bu da göstermiştir ki bor hidrür yakıt pili için Ag uygun bir katot elektrokatalizörü olabilir. Soy metallere alternatif olarak literatürde yer alan tek elektrokatalizör mangan dioksittir. Verma vd. (2005) katot elektrokatalizörü olarak  $MnO_2$  kullanmışlar ve döngüsel voltammetri ile elektrokatalizörün yeterince elektroaktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Verma ve Basu (2005) farklı deneysel şartlarda (elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi)  $MnO_2$  katot kullanılmış bor hidrür yakıt pili performansı incelemiştirler. Feng vd. (2005) katotta  $MnO_2$  ve anotta Au elektrokatalizörü kullanarak basit bir DSBH hücresi imal etmişlerdir. Yapılan çalışmada bor hidrür solüsyonunun oksijen indirgenmesi ve  $BH_4^-$  iyonlarının kimyasal hidrolizi için  $MnO_2$  elektrokatalizörünün yeterli elektroaktiviteye sahip olduğu

görülmüştür. Ayrıca bu DSBH yakıt pili hücresinde  $\text{BH}_4^-$  iyonlarının membrandan akmasından kaynaklanan katot elektrokatalizörü bozulması görülmemiştir.

DSBH yakıt pillerinde oksidan olarak genellikle oksijen gazı kullanılmaktadır. Alternatif olarak hidrojen peroksitin de kullanıldığı olmuştur. Franco vd. ve Shukla vd. (2005) sırasıyla, Pt ve Pt/C elektrokatalizörünü katotta kullanırken, Raman ve Shukla (2005) ise demir tetrametoksi fenil forfirin ( $\text{FeTMPP/C}$ ) ve kurşun sülfat ( $\text{Pb/SO}_4/\text{C}$ ) elektrokatalizörünü katotta kullanırken hidrojen peroksiti oksidan olarak kullanmışlardır. Henüz membrandan  $\text{BH}_4^-$  iyonlarının akmasını önleyecek seçicilikte bir membran yapılamamıştır. Bu nedenle, DSBH katot elektrokatalizörleri ile ilgili üzerinde çalışılması gereken birçok konu mevcuttur. Bunlardan en çok göze çarpan katot elektrokatalizörünün hazırlama prosedürleri, fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlarıdır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Tez Çalışmasının Adımları.

Çalışmanın adımları sırası ile aşağıda verilmiştir.

- 1- Elektrokatalizör (EK) üretim ortamı şartlarının ve ön denemelerde üretilecek katalizörler için şartların belirlenmesi.
- 2- Kimyasal karakterizasyon için Döngüsel Voltammetri yönteminin deneysel çalışmalar için uygun hale getirilmesi.
- 3- Literatürde uygun katalizörlerin belirlenip çöktürme yöntemi ile üretilmesi.
- 4- Üretilen katalizörlerin performans ve hidrojen üretim hızlarına bakılarak, yüksek güç yoğunluğuna, düşük hidrojen üretim hızına sahip EK'nın belirlenmesi.
- 5- Birinci basamakta belirlenen parametrelerin üretim ortamı üzerine etkisinin incelenmesi. Belirlenen parametreler için aralık belirlenerek üretilen katalizörde sıcaklığın, pH'ın ve kurutma süresinin fiziksel yapıya etkisinin belirlenmesi.
- 6- Belirlenen en optimum aralıkta optimizasyon çalışması yapılarak uygun üretim ortamı şartlarının belirlenmesi
- 7- Çok parametrelili model oluşturularak, her parametrenin katalizör performansına, hidrojen çıkış hızına ve bir gram katalizör üretim maliyetine etkisinin ayrı ayrı gözlemlenmesi
- 8- Çöktürme yöntemi ile formülasyonu belirlenen katalizör, spray piroliz yöntemi ile üretilecek ve üretim ortamı optimizasyonu yapılması
- 9- Tezin son kısmında her 2 yöntem için de üretilen katalizörlerin karşılaştırılması

Tez çalışması boyunca üretilen katalizörlere ait katalizör kodları ve açıklamaları Çizelge 4.1.'de verilmiştir

Çizelge 4.1: Tez çalışmaları boyunca üretilen katalizör kodları ve açıklamaları

Katalizör Kodu	Üretim Yöntemi	Açıklama
SD30	Çöktürme	30°C sıcaklık, pH 8, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
SD40	Çöktürme	40°C sıcaklık, pH 8, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
SD60	Çöktürme	60°C sıcaklık, pH 8, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü
SD90	Çöktürme	90°C sıcaklık, pH 8, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
PD7	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 7, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
PD9	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 9, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
PD12	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 12, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
KD6	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 8, 6 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü.
KD24	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 8, 24 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü
KD48	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 8, 48 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü
KD72	Çöktürme	70°C sıcaklık, pH 8, 72 saat kurutma süresinde üretilen PtAu/C katalizörü
D5	Spray Piroliz	750°C fırın sıcaklığı, 25 ml/dak atomizer debisi, 5 L/dak gaz besleme hızı
D25	Spray Piroliz	750°C fırın sıcaklığı, 25 ml/dak atomizer debisi, 25 L/dak gaz besleme hızı
D50	Spray Piroliz	750°C fırın sıcaklığı, 25 ml/dak atomizer debisi, 50 L/dak gaz besleme hızı

Çizelge 4.2: Tez çalışmaları boyunca üretilen katalizör kodları ve açıklamaları (Devam ediyor.)

Katalizör Kodu	Üretim Yöntemi	Açıklama
D5ccm	Spray Piroliz	750°C fırın sıcaklığı, <b>5 ml/dak atomizer debisi</b> , 50 L/dak gaz besleme hızı
D25ccm	Spray Piroliz	750°C fırın sıcaklığı, <b>25 ml/dak atomizer debisi</b> , 25 L/dak gaz besleme hızı
D50ccm	Spray Piroliz	750°C fırın sıcaklığı, <b>50 ml/dak atomizer debisi</b> , 25 L/dak gaz besleme hızı
D400-0	Spray Piroliz	<b>400°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>0 L/dak gaz besleme hızı</b>
D400-20	Spray Piroliz	<b>400°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>20 L/dak gaz besleme hızı</b>
D400-40	Spray Piroliz	<b>400°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>40 L/dak gaz besleme hızı</b>
D700-0	Spray Piroliz	<b>700°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>0 L/dak gaz besleme hızı</b>
D700-20	Spray Piroliz	<b>700°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>20 L/dak gaz besleme hızı</b>
D700-40	Spray Piroliz	<b>700°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>40 L/dak gaz besleme hızı</b>
D1000-0	Spray Piroliz	<b>1000°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>0 L/dak gaz besleme hızı</b>
D1000-20	Spray Piroliz	<b>1000°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>20 L/dak gaz besleme hızı</b>
D1000-40	Spray Piroliz	<b>1000°C fırın sıcaklığı</b> , 25 ml/dak atomizer debisi, <b>40 L/dak gaz besleme hızı</b>

#### 4.2. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve ekipmanlar.

Deneyler sırasında katalizör üretimi sırasında literatürde çokça kullanılan ve Çizelge 4.2' de verilen metal tuzları kullanılmıştır.

Çizelge 4.3: Deneyler sırasında kullanılan metal tuzları

<b>Metal</b>	<b>Metal Tuzu</b>	<b>Marka ve Kod</b>	<b>Formül</b>	<b>Moleküler Ağırlığı</b>
Mn	Manganez(II) Nitrat	Alfa Aesar	087848	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .XH <sub>2</sub> O 178.948
Cu	Bakır (II) Klorür	Merck	8.18247.0100	CuCl <sub>2</sub> 134.45
Ru	Rutenyum(III) Klorür	Alfa Aesar	043364	RuCl <sub>3</sub> .XH <sub>2</sub> O 207.42
Pd	Palladyum(II) Nitrat	Alfa Aesar	011035	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 230.429
Pt	Dihidrojen heksakloroplatinat	Alfa Aesar	042815	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O 409.81
Ni	Nikel(II) Klorür	Alfa Aesar	053131	NiCl <sub>2</sub> .XH <sub>2</sub> O 129.599
Au	Hidrojen tetrakloro aurate	Alfa Easer	036400	HAuCl <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O

Çöktürme yöntemi deneyleri 1 litrelik erlenler içerisinde VWR marka ısıtmalı-soğutmalı su banyosu ve Heidolph MW 3001K karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Isı kontrolü için Enda Etc 4420 ısı kontrolörü, pH kontrolü için de Metler Toledo DL 15 marka pH titratör kullanılmıştır. Santrifüjleme işlemi için Eppendorf 5702 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Katalizör kurutma işlemi Labconco 2.5 Plus soğutmalı vakumlu kurutucu kullanılmıştır.

Spray piroliz deneyleri sırasında Weewell ve Felix marka atomizerler ile Protherm marka yatay ve dikey fırınlar kullanılmıştır.

Tüm deneyler boyunca saf su ihtiyacı Milipor Synergy 185 kodlu saf su cihazından giderilmiştir.



Performans testleri 25 cm<sup>2</sup> aktif alanlı Electro Chem yakıt pili modülünde gerçekleştirilmiş ve elektronik yük olarak Amrel Pel600-120-120 kodlu yük ünitesi kullanılmıştır.

Döngüsel voltammetri analizleri Gamry Reference 600 Potansiyotat Galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir.

### **4.3. Elektrokatalizör üretimi:**

Laboratuvar ölçeğinde katalizör üretimi için en çok tercih edilen yöntemler; Emdirme, Çöktürme ve Koloidal Yöntemlerdir. Üzerinde daha fazla sayıda parametrik çalışma gerçekleştirilmiş ve daha kolay uygulanabilir olmasından dolayı çöktürme yöntemi bu çalışmada da tercih edilecektir. Çalışmada kullanılacak diğer yöntem ise spray piroliz yöntemidir ve bu yöntem genellikle yüksek miktarda katalizör üretimleri için tercih edilmektedir. Ayrıca üretilen katalizörlerin daha uniform yapıda olduğu birçok makalede belirtilmiştir.

### **4.4. Deneysel Çalışmalar**

#### **4.4.1. Çöktürme Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması**

İzlenen üretim aşamaları aşağıda sunulmuştur.

#### **Karbonun Solüsyonda Karıştırılması**

**a.** Çözücüye (Su veya 3:1 oranında Su- İsopropil Alkol (İPA) karışımı) karbon destek malzemesi katılır (Karbon/Çözelti oranı için literatürde geniş bir skalada değerler mevcuttur. El tecrübesiyle maksimum 100 mg karbon için 450 ml çözücünün uygun olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, yapılan literatür taramasında bu oranın katalizör performansına ve yapısına bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir). Karışım 2 saat boyunca karıştırılarak karbonun tamamen ıslanması sağlanır.

**b.** Metal tuzları çözeltiye eklenir (Literatürde 0,025–5 g tuz/L arasında değişen oranlara eklendiği görülmüştür. Biz ise kullandığımız karbon destek malzemesi miktarına bağlı olarak %20'lik katalizör (Ağırlıkça %20 metal %80 karbon) için uygun olan miktarda metal tuzu ilave ediyoruz).

**c.** Solüsyon 1 saat boyunca karıştırılarak karbonun metal tuzlarını adsorplaması beklenir.

Metal tuzu olarak mümkün oldukça nitratlardan ziyade klorürler tercih edilecektir. Bunun nedeni ise nitratların üretilen katalizörlere yapışarak kalması, klorürlerin ise kolaylıkla yüzeyden temizlenebilmesidir.

### **Demirleme**

a. Solüsyonun pH değeri (7-12) ve sıcaklığı 50-90°C e ayarlanır. Çözelti pH değerini ayarlamak için 1M sodyum hidroksit çözeltisi solüsyona ilave edilir. pH sabitlemek için pH titratör (Metler Toledo DL 15) kullanılmış ve her test için harcanan NaOH miktarı ölçülmüştür. (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan titratör

b. Solüsyon a basamağında belirlenen sıcaklıkta ve azot altında 1 saat daha karıştırılır.

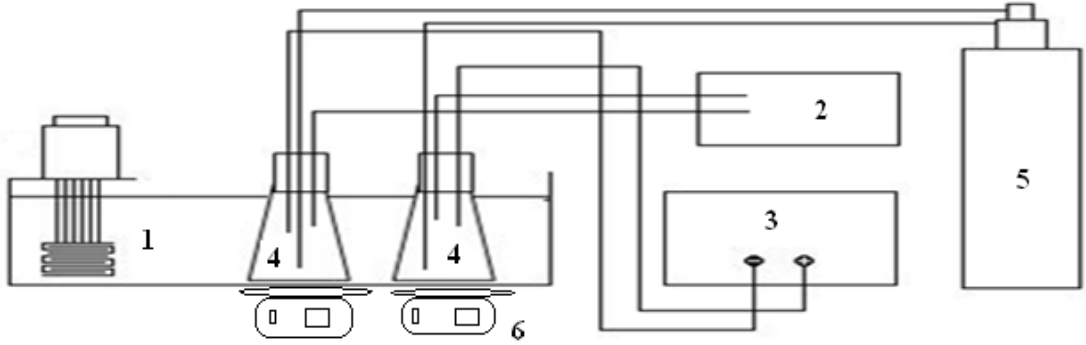
### **Çöktürme**

a. Katalizör üretimi için kullanılan metal tuzlarının toplam mol sayısının 2,5–5 katı kadar 37 wt% formaldehit eklenir (Formaldehit oranı yukarıda gösterilen çöktürme mekanizmasına da bağlı olmakla birlikte alaşım yapılması durumunda farklı metal tuzlarının çökmesi farklı miktarda formaldehit gerektirdiğinden çökelmenin tamamlanabilmesi adına fazla miktarda kullanılmaktadır). Çalışma kapsamında

formaldehit ve sodyum borhidrür çöktürme ajanları kullanılmış ve sodyum borhidrürün daha iyi bir çöktürme ajanı olduğu kanısına varılmıştır. Bu nedenle çalışmanın tamamında 1 M sodyum borhidrür çözeltisi ile çöktürme yapılmıştır.

**b.** Solüsyon 1 saat daha oda sıcaklığında azot altında karıştırılır.

Kurutma işlemine kadar geçen süreç Şekil 4.2' de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde yapılmıştır.



- 1- Isıtıcı, karıştırıcı sıcaklık banyosu
- 2- Termometre
- 3- Titratör
- 4- Katalizör hazırlama erlenleri
- 5- Azot tankı
- 6- Manyetik karıştırıcı

Şekil 4.2: Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi.

### **Filtreleme, Kurutma ve Depolama**

a. Sıvı filtrelenir ve Eppendorf 5702 marka santrifij cihazından 5000 rpm de 2 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra, tüp dibinde kalanlar deiyonize su ile yıkanır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Kullanılan santrifüj cihazı

b. Kurutma işlemi etüv veya soğutmalı vakumlu kurutucu yardımı ile yapılmaktadır. Etüv içerisinde kurutma 300°C de 3 saatte yapılırkenbu işlem soğutmalı vakumlu kurutucu de -83°C sıcaklıkta ve 50 mTorr basınçta 6/72 saat sürmektedir. İşlemler sırasında soğutmalı vakumlu kurutucu ile kurutma tercih edilmiştir. (soğutmalı vakumlu kurutucuda kurutulan katalizörlerin fırında kurutulanlara nazaran ısıl stabilitesinin ve kullanım ömrünün daha fazla olması ve metallerin karbonlar üzerine daha fazla yayılmasıdır) (Şekil 4.4).

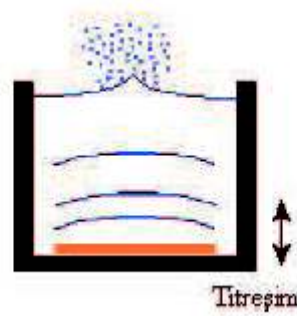


Şekil 4.4: Kullanılan soğutmalı vakumlu kurutucu

#### 4.4.2. Spray Piroлиз Yöntemi ile katalizör hazırlanması

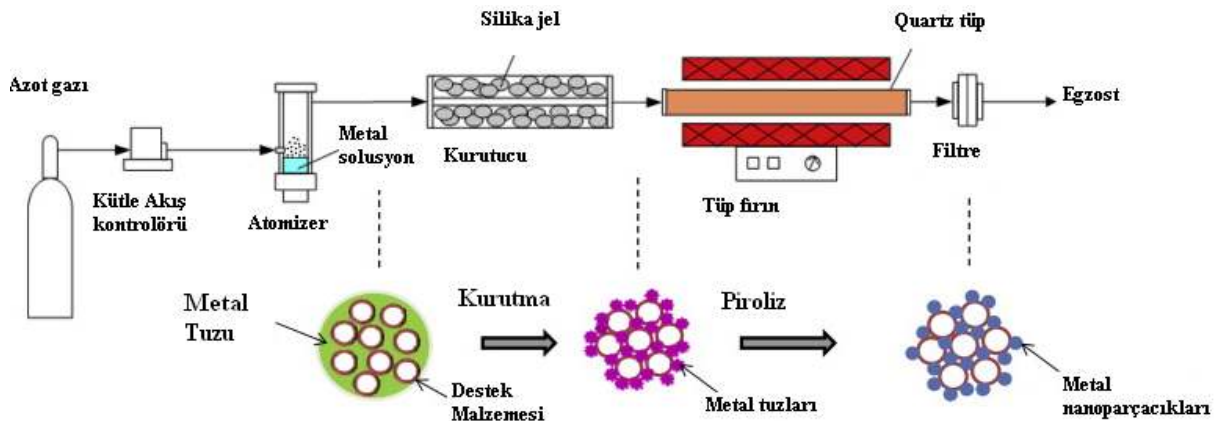
Spray piroliz yöntemi nano boyutta küresel ve aglomere olmamış ve geniş bir kimyasal bileşime ve morfolojiye sahip taneciklerin üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Proses temel olarak birbirinden ayrı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısı parçalanmasının gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. (Gürmen, 2008)

Aerosol Şekil 4.5’ de görüldüğü gibi kullanılan yüksek frekans (100kHz-10Mhz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı arayüzüne yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolayca oluşturulabilir. (Tsai, 2004)



Şekil 4.5: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu

Spray piroliz ile katalizör üretimin şematik gösterimi Şekil 4.6’ da verilmektedir (Zhao C. 2012)



Şekil 4.6: Spray piroliz yöntemiyle katalizör üretiminin şematik gösterimi

Başlatıcı solüsyon atomizer içersine gönderilerek nano boyutta küçük damlacıklar elde edilir.

Atomizer olarak birçok farklı atomizer incelenmiştir. Ancak gerek maliyet gerekse kolay elde edilebilme göz önüne alınarak Şekil 4.7-11' de görülen ev tipi ultrasonik nemlendirici (Weewell WHC 711) temin edilmiştir. Ultrasonik nemlendirici ilk olarak parçalanmış ve içerisindeki atomizer (Şekil 4.8.) sökülerek deney düzeneğine uygun hale getirilmiştir. Ayar vanası ile debi ölçülerek debi kalibrasyonu yapılmıştır.



Şekil 4.7: Deneyleerde kullanılan atomizer



Şekil 4.8: Deneyleerde kullanılan atomizerin içyapısı



Şekil 4.9: Atomizer debi ayar düğmesi



Şekil 4.10: Atomizer katalizör haznesi



Şekil 4.11: Deneyler için hazır hale getirilmiş atomizer

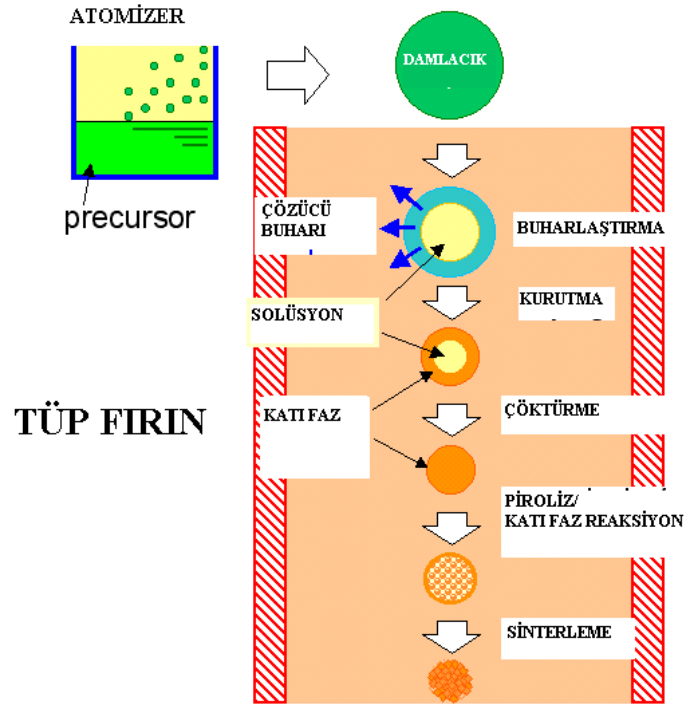
Piroliz tüp fırın içine yerleştirilen kuvars veya seramik tüpler ile gerçekleştirilir. Reaktör içersine parçacık ile birlikte farklı bileşimlerde indirgen gaz gönderilir. Genellikle indirgen gaz olarak kuru hava,  $H_2/N_2$  veya saf azot kullanılır. Bu çalışmada indirgen gaz olarak yüksek saflıkta azot kullanılmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan tüp fırın (Protherm PTF 15/75/450) Şekil 4.12' de verilmiştir. Tüp fırın içersindeki reaksiyonlar Şekil 4.13' deki gibi özetlenebilir. Atomizerden çıkan ve tüp fırına giren damlacık önce buharlaştırma işlemine tabi kalır

ve içersindeki çözücü buharı uzaklaşır. Kurumuş tuz parçacıkları arası reaksiyon sonucu ilk önce amorf parçacık ve sonrasında da nanokristal yapı oluşur. Son basamakta piroliz ve sinterleme işlemleri ile polikristal yapıdan tekli kristal yapıya geçilir.



Şekil 4.12: Deneylede kullanılan tüp fırın



Şekil 4.13: Tüp fırın içersinde gerçekleşen işlemler



#### 4.4.3. Kimyasal Karakterizasyon

Üretilen katalizörlerin kimyasal aktifliklerini incelemek üzere Döngüsel voltammetri ve/veya Kronoamperometri kullanılmaktadır. Döngüsel voltammetri yönteminde iki farklı gerilim değeri arasındaki akımın değişimi incelenmektedir. Kronoamperometri yönteminde ise reaksiyon geriliminde sabit tutulan test hücresinde akımın zamanla değişimi incelenir, böylece katalizörler için bir nevi hızlandırılmış yaşam süresi testi (Life time test) gerçekleştirilir. Döngüsel voltammetri ve Kronoamperometri testleri için kullanılan 1 cm<sup>2</sup>' lik altın çalışma elektroduna, 5 mg katalizör, 1 ml EtOH, 50 µL Nafyon çözeltisi 30 dk karıştırıldıktan sonra kaplanarak 80°C'de 10 dk. süre ile kurutulmaktadır. Kaplaması gerçekleştirilen elektrodun 0,6 M sodyum hidroksit ve 0,1M sodyum borhidrürü karışımının olduğu elektrokimyasal hücrede -0.25/1.3 V gerilim aralığında Döngüsel Voltammogram' ları çekilir. Bu deneylerde çalışma elektrot olarak ince altın teli, referans elektrodu olarak ise kalomel çözeltisinde doymuş Ag/AgCl elektrodu ve karşıt elektrod olarak da grafit çubuk kullanılmaktadır. Test düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14: Döngüsel Voltammetri ve Kronoamperometri testleri için kullanılan Gamry Potansiyostat Cihazı (Gamry Reference 600)

#### 4.4.4. Fiziksel Karakterizasyon

Üretilen katalizörlerin alaşım oranı ve parçacık boyutunun incelenmesi için XRD ve TEM yöntemleri kullanılmaktadır.

Üretilen katalizörlerin alaşım olduğu kanısına varabilmek için XRD doruklarında öncelikli olarak katalizörlerin yalın haline ait veya oksitlerine ait dorukların yer almaması gerekliliğidir.

Literatürde yer alan çalışmalarda düşük sıcaklıkta üretilen katalizörlerin XRD sonuçları kullanılarak (Debye Scherrer-Bragg eşitliğinden) parçacık boyutu hesaplanarak TEM ile elde edilen değerle karşılaştırılabilir.

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{Debye Scherrer-Bragg eşitliği} \quad (4.1)$$

Eş.4.1.'de t katalizör parçacık boyutu,  $\lambda_{K\alpha 1}$  X-ray dalga boyu (Cu K $\alpha$  için  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ve  $\theta_{\max}$  maksimum teta açısı (Ör. Pt için (111) yüzeyi) ve B ise FWHM(radyan) değeridir.

#### 4.4.5. Performans testleri

Aktifliği en yüksek olan alaşım katalizörü/katalizörleriyle membran elektrot ünitesi/üniteleri (membrane electrode assembly) hazırlanarak Şekil 4.15 ' de görülen test sisteminde performans testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan yarıt pili 25 cm<sup>2</sup> aktif alanına sahip ve üzerindeki ısıtıcı pedler ile istenen sıcaklığa ısıtılabilen Elctro Chem marka bir yakıt pildir. Anot ve katot elektrodu hazırlanırken her gram katalizör başına 18 gram PTFE (nafyon çözeltisi), 5 gram su ve 5 gram isopropil alkol eklenerek karışım 1 gün boyunca karıştırılmıştır. Anot ve katot mürekkebi teflonlu kumaş üzerine cm<sup>2</sup> 1 mg gelecek şekilde fırça ile uygulanmıştır. Teflon kumaşlar katalizör yüklenirken her kaplama sonrası 800 mbar 110°C fırında kurutulmuş ve tekrar fırça ile kaplanmıştır. Ortalama olarak 10. Sefer kaplama sonrasında istenen ağırlığa ulaşılmıştır. Membran olarak N117 membran kullanılmıştır. Membran kullanılmadan önce ağırlıkça %10'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde 1 saat kaynatılmış ve sonrasında saf su içerisinde 1 saat daha kaynatılmıştır. Son olarak 6 M NaOH içerisinde kaynatılan membranlar saf suya konularak saklanmıştır. Anot elektrodu membran ve katot elektrodundan oluşan set pil içerisinde yerleştirilmiş, pil 3 torq değeri ile sıkılmıştır. Anot beslemesi olarak 1mol NaBH<sub>4</sub> çözeltisi 4 mol NaOH içerisinde hazırlanır ve 2 ml/dak debi ile pile beslenir. Katot çözeltisi için ise 5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde hazırlanır ve 3 ml/dak hız ile yakıt pili katot tarafına beslenir.



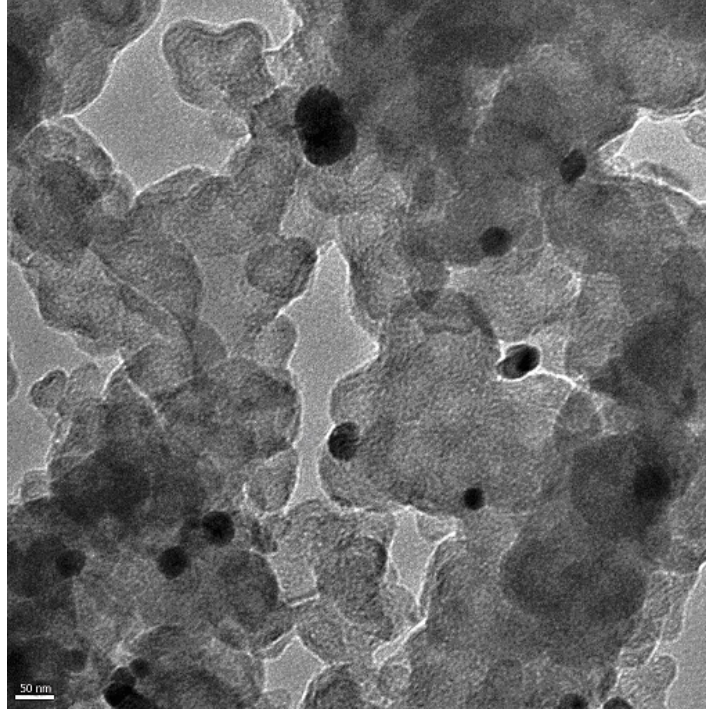
Şekil 4.15: Performans testleri deney düzeneği

## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

### 5.1. Literatürden katalizörlerin belirlenip çöktürme yöntemi ile üretilmesi

Yapılan tez çalışmasında sodyumborhidrür anot katalizörü için literatürde belirlenen ve farklı metodlarla yapılmış elektrokatalizörler seçilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında PtNi, PtAu, PtCu, PtMn, PtAg, PtRu, PtPd katalizörlerinin çöktürme yöntemi ile üretilmesine karar verilmiştir. Üretim işlemleri sırasında üretim ortamı parametreleri, literatürde belirlenen aralıklar göz önüne alınarak ortam pH'ı 8, sıcaklığı 70°C ve kurutma süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

Katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu için gerçekleştirilen TEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) çekimlerinde (Şekil 5.1.) parçacık boyutunun 50 nm civarında kaldığı görülmüştür. Bu tespit örneği Şekil 5.2'de verilen XRD ölçümleriyle de desteklenmiştir.(Tubitak MAM EE Yakıt Pili gurubu, 2010)



Şekil 5.1: 20% PtPd/C katalizörünün TEM görüntüsü

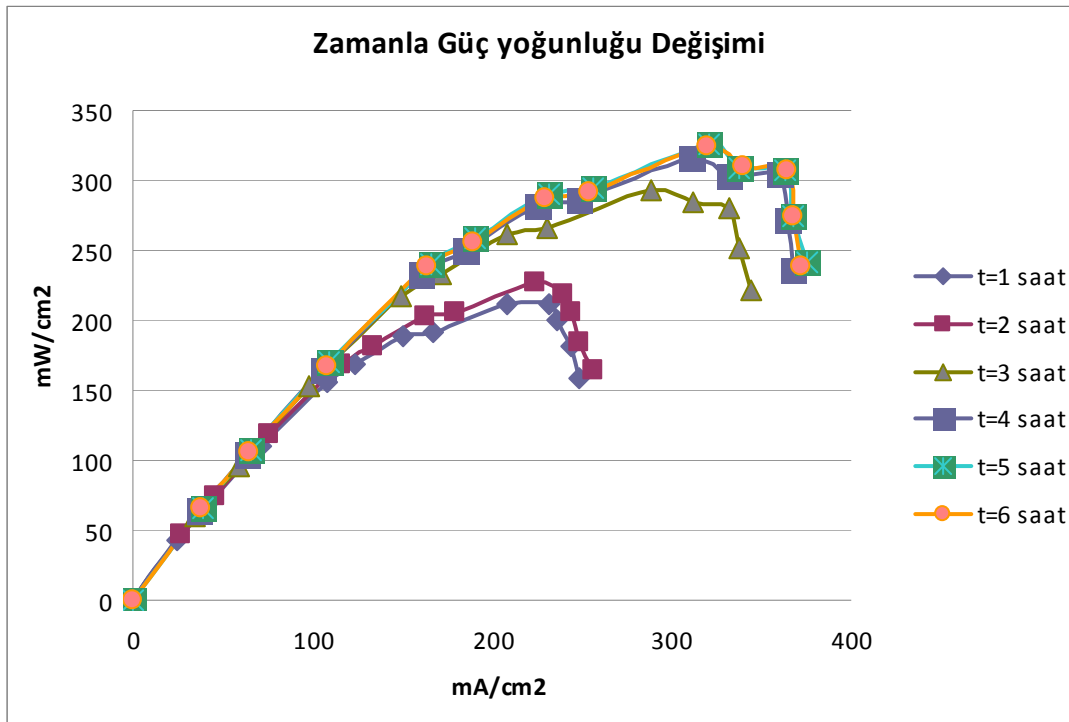




### 5.1.1. Test sistemi ve performans test koşulları

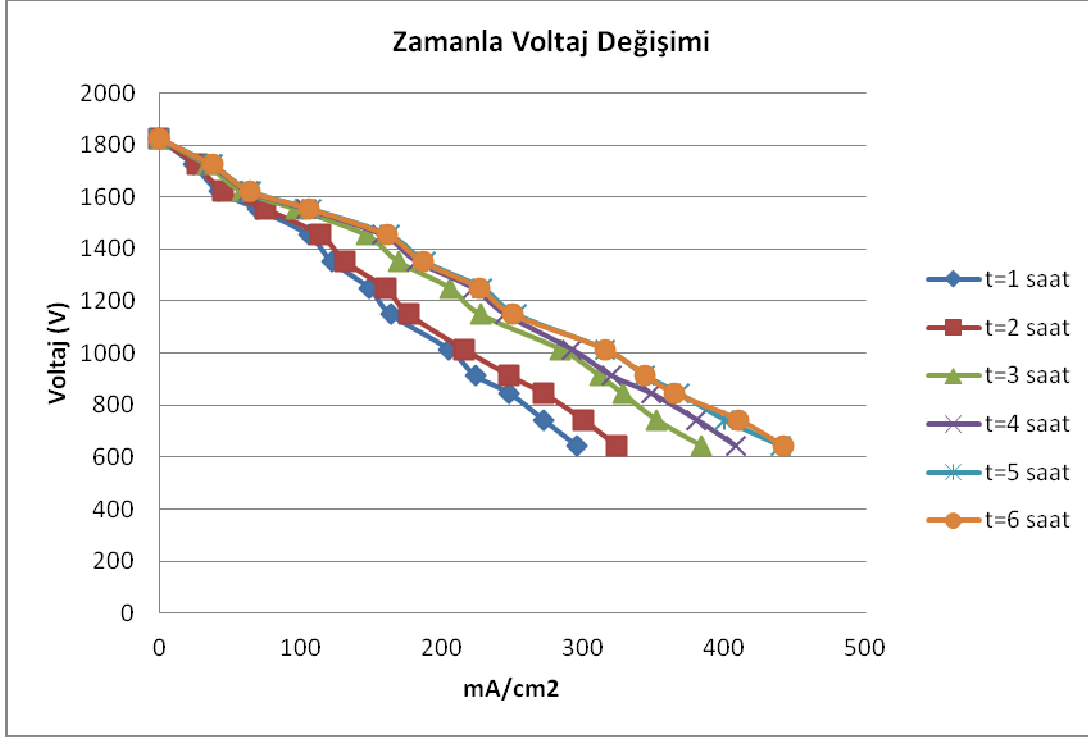
İki plaka arasına yerleştirilen membran elektrot ünitesi 3 torq ile sıkıştırılmış ve gerekli bağlantıları yapılmıştır. Performans testleri başlamadan önce sistem 2M NaOH çözeltisi 1 saat boyunca geçirilerek membranın şartlanması sağlanmıştır. Performans testleri boyunca anot tarafından 4 M NaOH çözeltisi içinde 1M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi, katot tarafından sülfürik asit hidrojen peroksit çözeltisi beslenmektedir ve pil sıcaklığı 65°C sabit tutulmaktadır. Yakıt besleme hızları anot için 2 ml/dak katot için 3 ml/dak olarak ayarlanmıştır. Her saat başı veri alınarak değerler kaydedilmiştir. 5. saatin sonunda sistem tamamıyla şartlanmıştır ve zamanla değerlerde bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

Şekil 5.4'de PtNi katalizörüne ait 6 saat boyunca alınan verilere ait grafik görülmektedir.



Şekil 5.4: PtNi katalizörü zamanla güç yoğunluğu değişimi

Şekil 5.5'de PtNi katalizörünün performans testlerinde zamanla voltaj değişimi voltaj, akım yoğunluğu grafiğinde görülmektedir.



Şekil 5.5: PtNi katalizörü zamanla voltaj değişimi

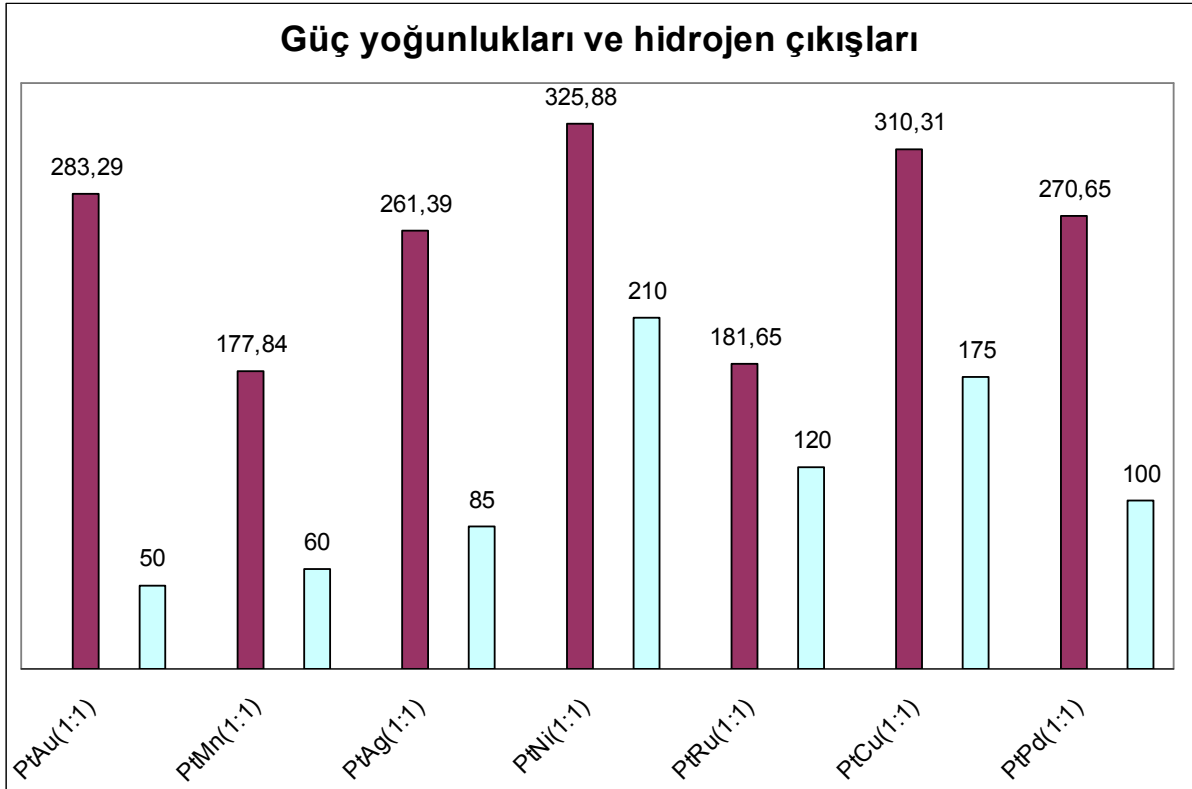
Üretilen tüm katalizörler için testler ayrı ayrı yinelenmiş ve sonuçlar hem güç yoğunluğu hemde hidrojen çıkışı açısından değerlendirilmiştir. Şekil 61’de görüleceği üzere en yüksek güç yoğunluğuna ait değerler sırayla PtNi, PtCu ve PtAu katalizörlerine aittir. Fakat bu üç katalizör arasında PtAu hidrojen çıkışı en az olması dolayısıyla çalışmanın bundan sonraki kısmında çalışma katalizörü olarak seçilmiştir. Tüm katalizörlere ait 1 volttaki güç yoğunluğu ve hidrojen çıkış değeri aşağıdaki Çizelge 5.1 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.1: Katalizörlere ait hidrojen üretim hızları, akım, güç yoğunluğu verileri

Katalizör	Hidrojen çıkışı ml/dak	Akım mA	güç yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>
PtAu(1:1)	50	7082	283,29
PtMn(1:1)	60	4446	177,84
PtAu(1:1)	50	7082	283,29
PtMn(1:1)	60	4446	177,84

Çizelge 5.1: Katalizörlere ait hidrojen üretim hızları,akım, güç yoğunluğu verileri (Devam ediyor.)

Katalizör	Hidrojen çıkışı ml/dak	Akım mA	güç yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>
PtAg(1:1)	85	6535	261,39
PtNi(1:1)	210	8147	325,88
PtRu(1:1)	120	4541	181,65
PtCu(1:1)	175	7758	310,31
PtPd(1:1)	150	6766	270,65



Şekil 5.6: Katalizör güç yoğunluğu, hidrojen üretim hızı verileri

Grafiklerden ve verilerden görülmüştür ki altın katalizörü borhidrür hidrolizi için en uygun katalizördür. PtNi katalizörü yüksek güç yoğunluğu yanında yüksek hidrojen çıkış hızına sahiptir. DSBHYP sistemlerinde katalizörden beklenen  $\text{NaBH}_4$  'ü  $\text{Na}^+$   $\text{BH}_4^-$  olarak parçalamasıdır. Reaksiyon sonunda hidrojen çıkması istenmez çünkü



oluşan hidrojen hem akış kanallarını doldurarak hem de GDL yüzeyinde film tabakası oluşturarak katalizör yakıt etkileşimi azaltır ve performansını düşürür. Ayrıca oluşan hidrojen gazı modül içersindeki basıncı da arttırarak sistem pompa enerji sarfiyatını artırır.

### 5.1.2. Döngüsel Voltammetri çalışmaları.

Döngüsel voltameteri çalışmaları literatürde çalışılan çalışmalar esas alınarak deneyler yürütülmüştür. Literatürden elde edilen çalışma verileri Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

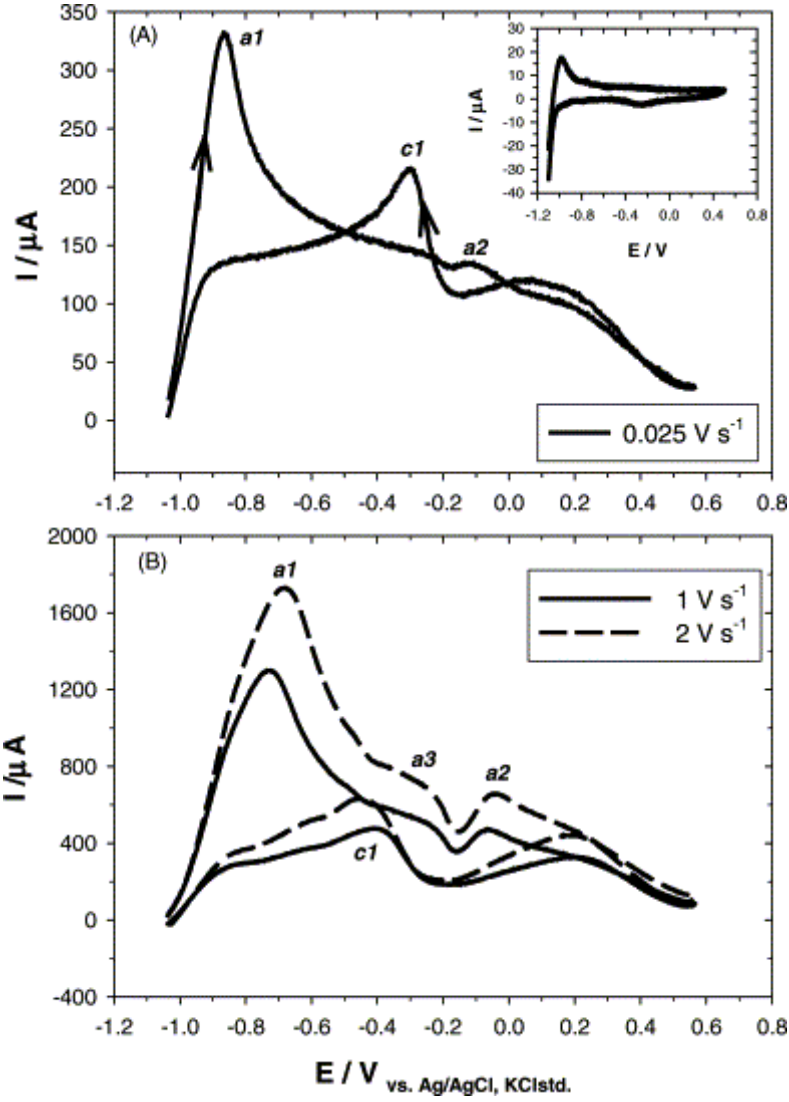
Çizelge 5.2: Literatür bazında döngüsel voltammetri çalışmaları

Çalışmayı Yapan	Çalışma Elektrodu	Referans Elektrodu	Karşıt Elektrod	NaBH <sub>4</sub> oksidasyon piki	Tarama hızı	Çözelti derişimi
Çelikkann vd. (2007)	Altın elektrod	Ag/AgCl (KClstd	Grafit çubuk	- 0,4 V	0.05-5 v/s	1.8 x 10 <sup>-5</sup> M NaBH <sub>4</sub>
Tarozaite (2009)	Cam karbon elektrod	Ag/AgCl (KClstd	Pt tel	- 0,7 V	10 mv/s	50mM NaBH <sub>4</sub> 1M NaOH
Krishan (2008)	Altın elektrod	Hg/HgO (20%KOH)	Pt tel	- 0,55 V	0,1 V/s	0,02M NaBH <sub>4</sub>
Walsh (2006)	Altın elektrod	Kalomel	Pt levha	- 0,59 V		3 mol/dm <sup>3</sup> NaOH içinde 0.02 M/dm <sup>3</sup> NaBH <sub>4</sub>

Çizelge 5.2: Literatür bazında döngüsel voltammetri çalışmaları

Çalışmayı Yapan	Çalışma Elektrodu	Referans Elektrodu	Karşıtlı Elektrod	NaBH <sub>4</sub> oksidasyon piki	Tarama hızı	Çözelti derişimi
Jamard vd. (2008)	Platin disk	Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-0,75 V		1 mol NaOH çözeltisinde 0,1 M NaBH <sub>4</sub>
Gyenge	Platin, altın disk	Ag/AgCl (KCl std)	Grafit çubuk	-0,7	1 V s <sup>-1</sup>	2 M NaOH çözeltisinde 0,03 M NaBH <sub>4</sub>

Tez boyunca döngüsel voltammetri çalışmaları için Gyenge ve arkadaşları (2006) tarafından kurulan döngüsel voltammetri düzeneği kurularak devam edilmiştir. Şekil 5.7'de görüleceği üzere Gyenge ve arkadaşları Pt çalışma elektrodu, Ag/AgCl referans elektrodu ve grafit çubuk karşıtlı elektrod kullanarak 1 V/s tarama hızında 2M NaOH çözeltisinde 0,03M NaBH<sub>4</sub> bulunan çözeltide 0,7 V civarında borhidrür oksidasyon pikine rastlamışlardır.

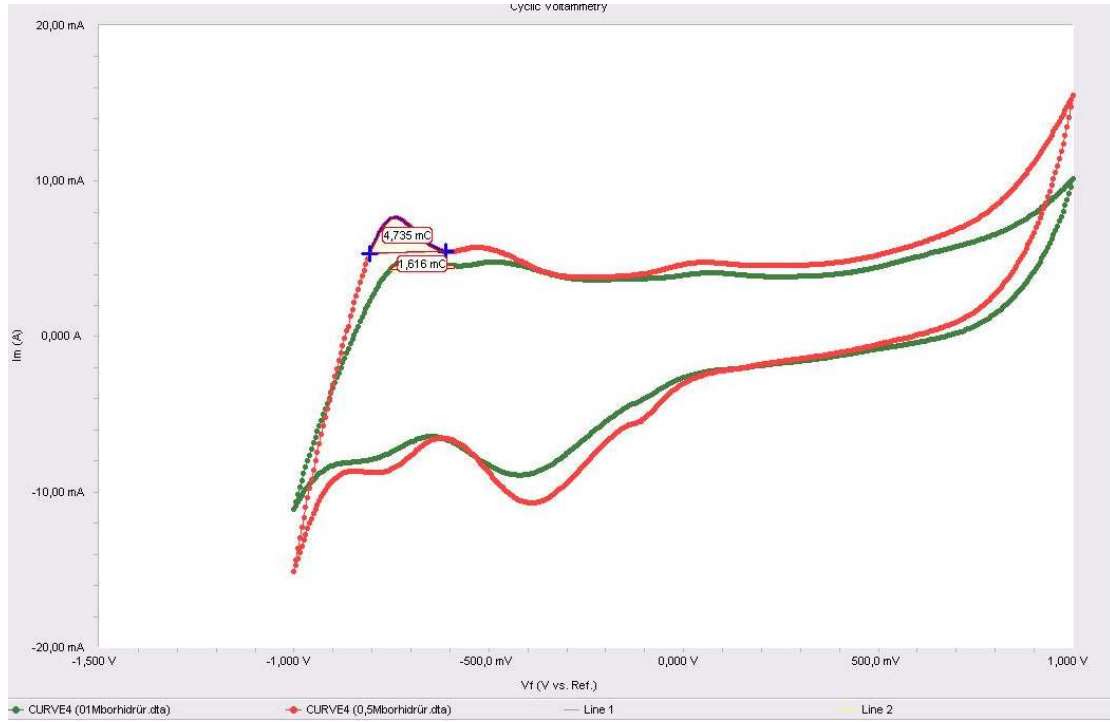


Şekil 5.7: Gyenge ve arkadaşları tarafından elde edilen döngüsel voltagramlar

Deneyler sonucunda Şekil 5.7’de görülen eğri elde edilmeye çalışılmış ve -0,7 V da hidroliz doruk noktasının (a1) elde edilmesi beklenmiştir.

Bu kapsamda yapılan çalışmada katalizörler için çeşitli CV ler çekilmiş çalışma elektrodu olarak platin elektrot, referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da grafit çubuk kullanmıştır. Tarama hızı 1 V/s olarak ayarlanmıştır.

Şekil 5.8’de farklı  $BH_4$  derişiminde çekilen CV sonuçları görülmektedir. A1 zirvesi farklı iki derişim içinde görülmektedir. Yine  $BH_4$  derişimiyle a1 peak değerinin artması reaksiyonun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8: Deneysel çalışmalardan elde edilen voltagramlar.

## 5.2. Katalizör üretim ortamı şartlarının belirlenmesi.

Yapılan literatür çalışmasında çöktürme yönteminde temel olarak üç parametrenin katalizör yapısını doğrudan etkilediği gözlenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılacak parametreler ve değer aralıkları Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3: Deneysel çalışmalarda kullanılacak parametreler ve aralıkları

Üretim ortamı koşulu	Değer aralığı
Çözelti sıcaklığı	40-90°C
Çözelti pH değeri	8-12
Soğutmalı kurutucu bekleme süresi	6-72 saat

Deneysel olarak bu üç parametrenin beraber etkisini Design Expert programı ile incelemeye önce üç üretim ortamı parametresinin 1e1 oranında üretilen PtAu

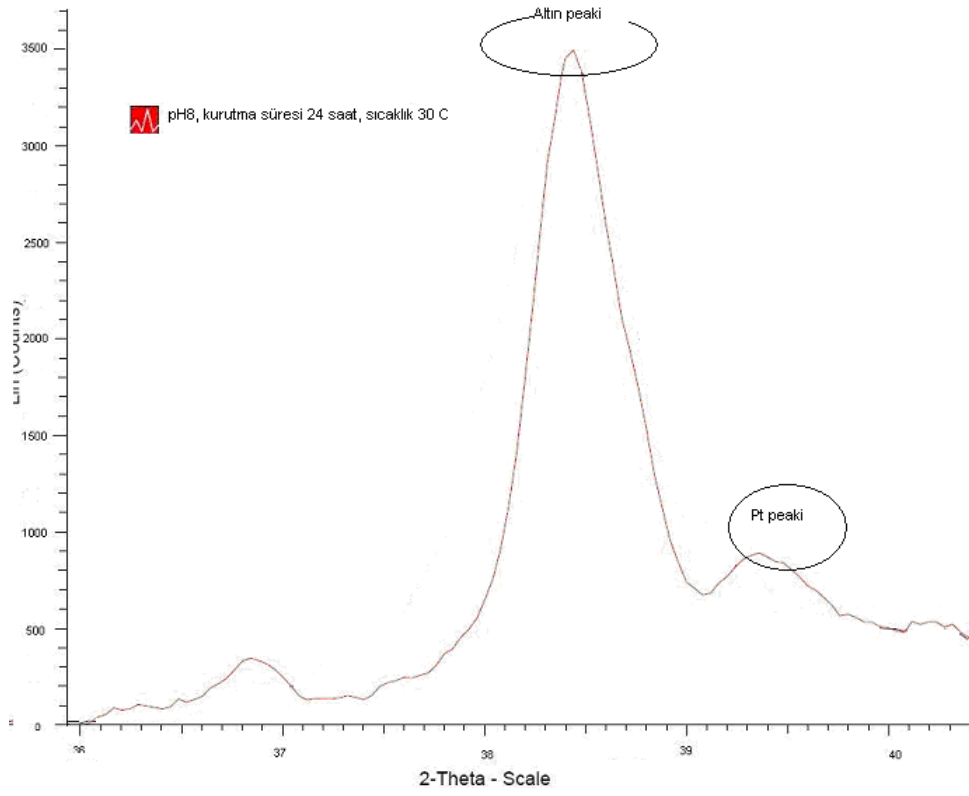
katalizörü üzerine doğrudan etkisi incelenmiştir. Bu esnada diğer 2 parametre sabit tutulmuştur. Bu nedenle 3 set deney sistemi oluşturulmuştur.

Parametre etkisini incelemek için oluşturulan deney setleri aşağıdadır.

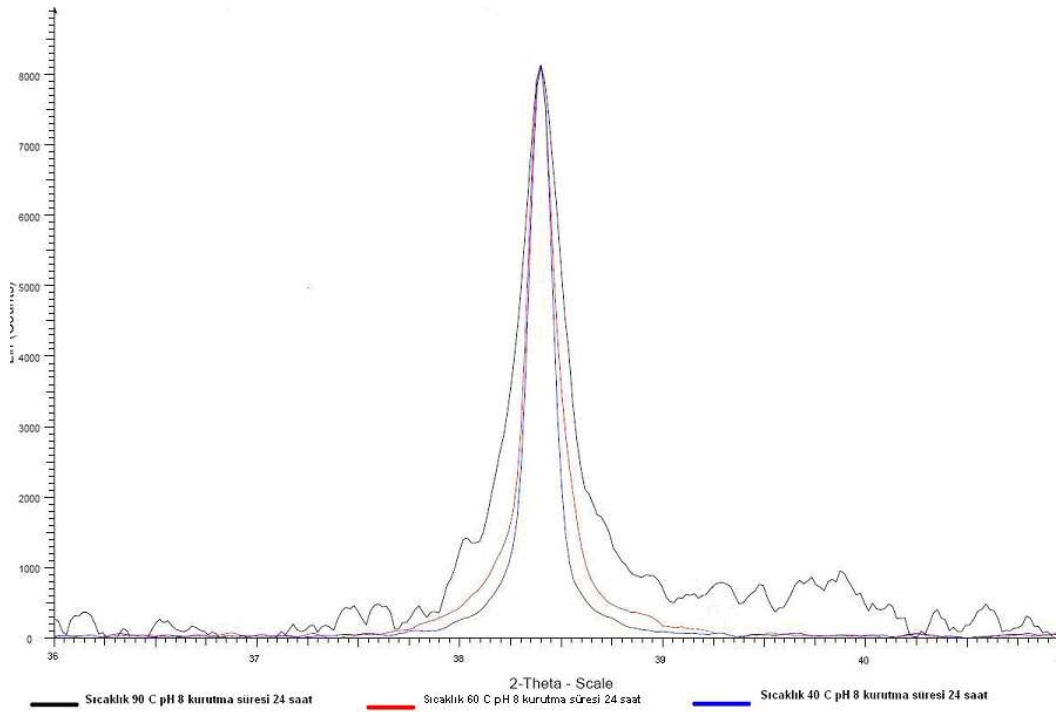
- a- Sabit pH (8) ve kurutma süresinde (24 saat) sıcaklık etkisi. Üretim ortamı sıcaklığı sırasıyla 30-40-60-90°C olarak ayarlanmıştır. Üretilen katalizörler için TEM, XRD çekilmiştir. Ayrıca tek hücre performans testleri yapıp döngüsel voltametri ile de incelenmiştir.
- b- Sabit sıcaklık (70°C ) ve kurutma süresinde (24 saat) pH etkisi. Üretim ortamı pH değeri sırasıyla 7-9-12 olarak ayarlanmıştır. Üretilen katalizörler için TEM, XRD çekilmiştir. Ayrıca tek hücre performans testleri yapıp döngüsel voltametri ile de incelenmiştir
- c- Sabit pH (8) ve sıcaklıkta (70°C ) kurutma süresi etkisi etkisi. Kurutma süresi sırasıyla 6-24-48-72 olarak ayarlanmıştır. Üretilen katalizörler için TEM, XRD çekilmiştir. Ayrıca tek hücre performans testleri yapıp döngüsel voltametri ile de incelenmiştir

### **5.2.1. Sıcaklık etkisi üzerine yapılan deneyler ve sonuçları:**

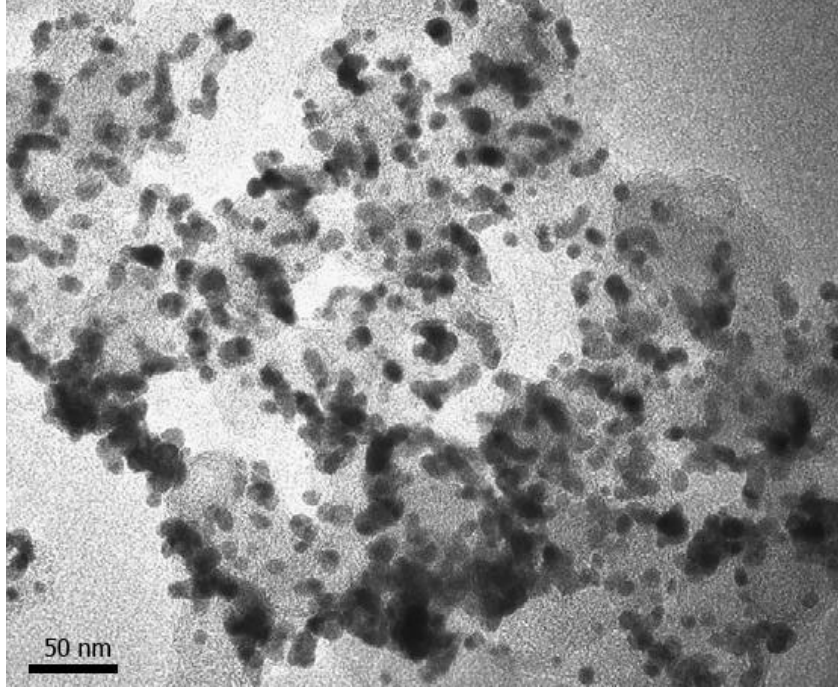
Katalizör üretim süreci sırasında 4 farklı sıcaklık değerinde 4 farklı katalizör üretilmiştir (SD30, SD40, SD60, SD90). Bu deneyler sırasında üretim ortamı pH değeri 8'e sabitlenirken katalizörler soğutuculu karıştırıcıda 24 saat bekletilmiştir. Üretilen katalizörlere ait XRD sonuçları şekil de verilmiştir. Şekil 46'da SD30 kodlu katalizörlere ait XRD resmi görülmektedir. Şekilde SD30 kodlu katalizörün alایشım katalizörü olmadığı anlaşılmıştır. Şekilde 5.9'da görüleceği üzere altın ve platin doruk noktaları XRD eğrisinde ayrı ayrı görülmektedir. Bu nedenle bu katalizöre ait TEM, CV ve performans çalışması yapılmamıştır. Şekilde 5.10'da görüleceği üzere sıcaklığın artması ile birlikte doruk noktası alanının arttığı dolayısıyla tanecik boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Debye-Scherrer formülü yardımıyla tanecik boyutları hesaplanmıştır. Tanecik boyutları 40°C için 40 nm 90°C için 20 nm olarak hesaplanmıştır. Yine Şekil 5.11 ve 5.12'de görülen TEM resimlerinde sıcaklık artışıyla daha düzgün bir tanecik dağılımı ve tanecik boyutunda küçülme gözlenmiştir. Sıcaklığın yapıda tanecik boyutunu doğrudan etkilediği XRD ve TEM resimleri üzerinden doğrulanmıştır.



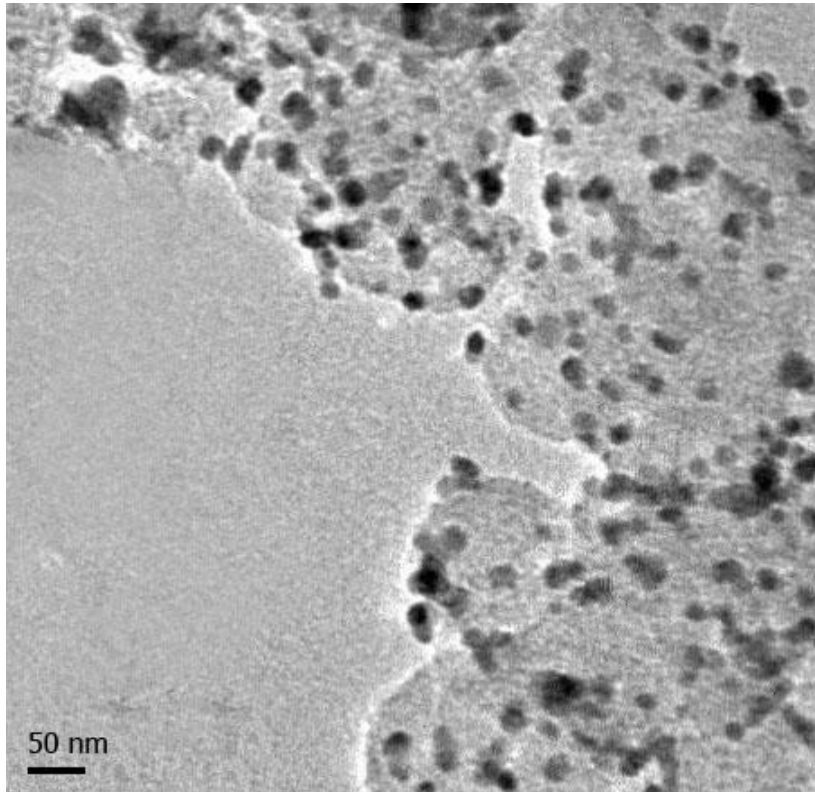
Şekil 5.9: Sıcaklık deneyleri, SD30 kodlu katalizör XRD eğrisi



Şekil 5.10: Sıcaklık deneyleri SD40, SD60, SD90 XRD eğrileri

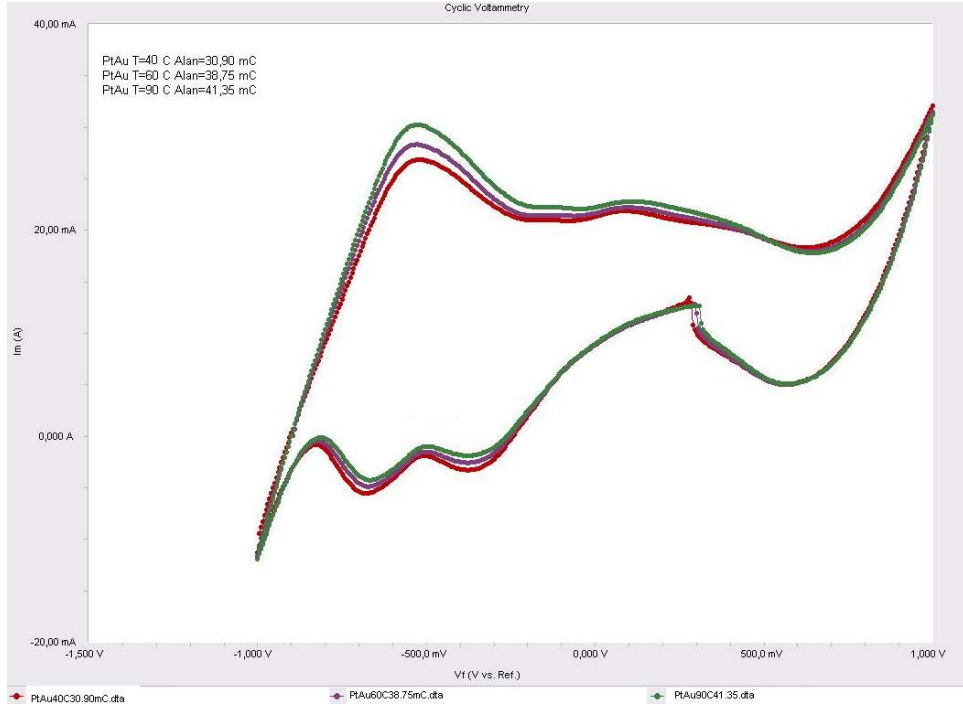


Şekil 5.11: SD 90 kodlu katalizöre ait TEM resmi

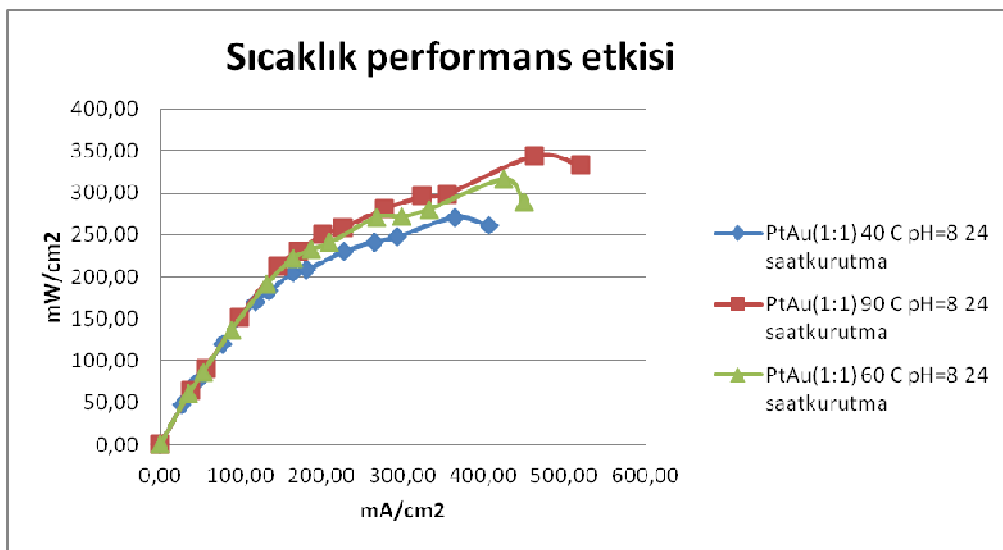


Şekil 5.12: SD 40 kodlu katalizöre ait TEM resmi

Sıcaklığın yapı üzerine etkisi TEM ve XRD üzerinden incelenirken performans üzerine etkisi için CV ve tek hücre performans testleri beraber incelenmiştir. Üretilen katalizörler için çekilen CV sonuçları ve tek hücre performans deney sonuçları Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de verilmiştir. CV sonuçları performans sonuçları ile paralellik göstermekte ve sıcaklığın artması ile performansın doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 5.13: Sıcaklık deneyleri S40,SD60,SD90 CV eğrileri



Şekil 5.14: Sıcaklık deneyiSD40,SD60,SD90 performans eğrileri



Sonuçlar toplu olarak Çizelge 5.4’de verilmiştir.

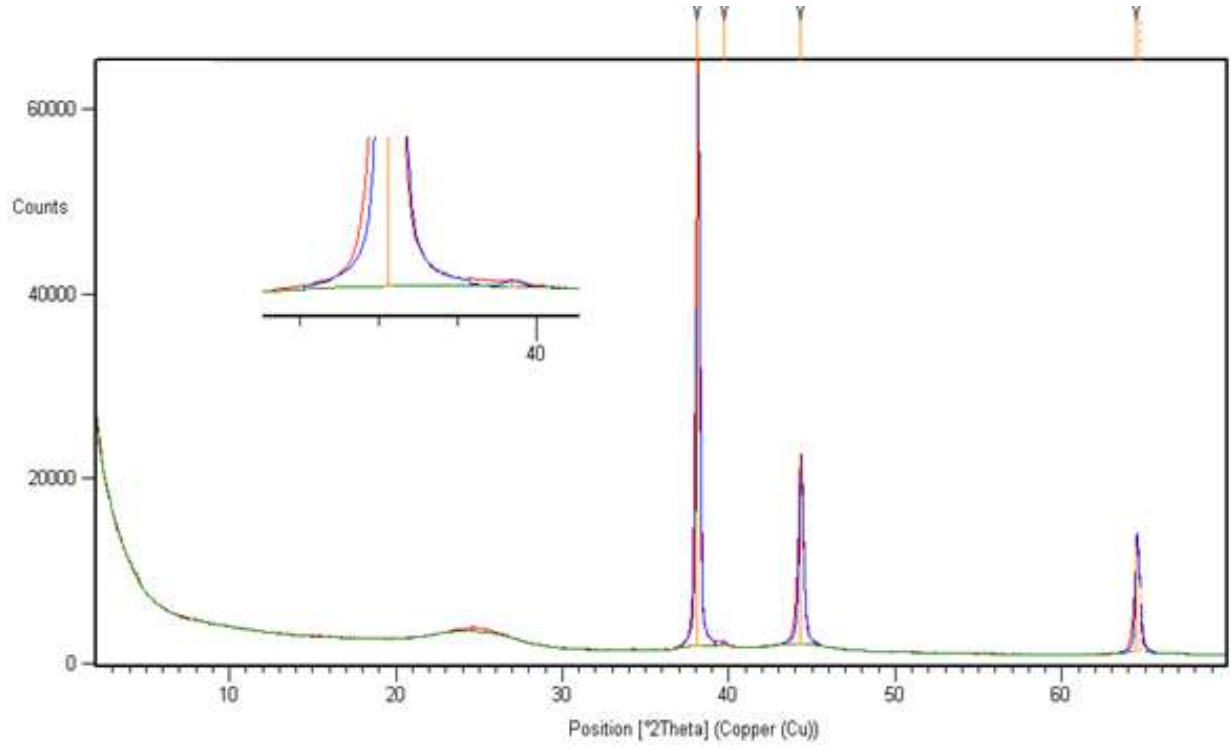
Çizelge 5.4: Sıcaklığın katalizör tanecik boyutuna ve güç yoğunluğuna etkisi

Katalizör adı	Tanecik boyutu XRD (Debye-Scherrer)/TEM	Güç yoğunluğu
SD40	40 nm/50nm	230 mW/cm <sup>2</sup>
SD60	-	272 mW/ cm <sup>2</sup>
SD90	20 nm/25nm	282 mW/ cm <sup>2</sup>

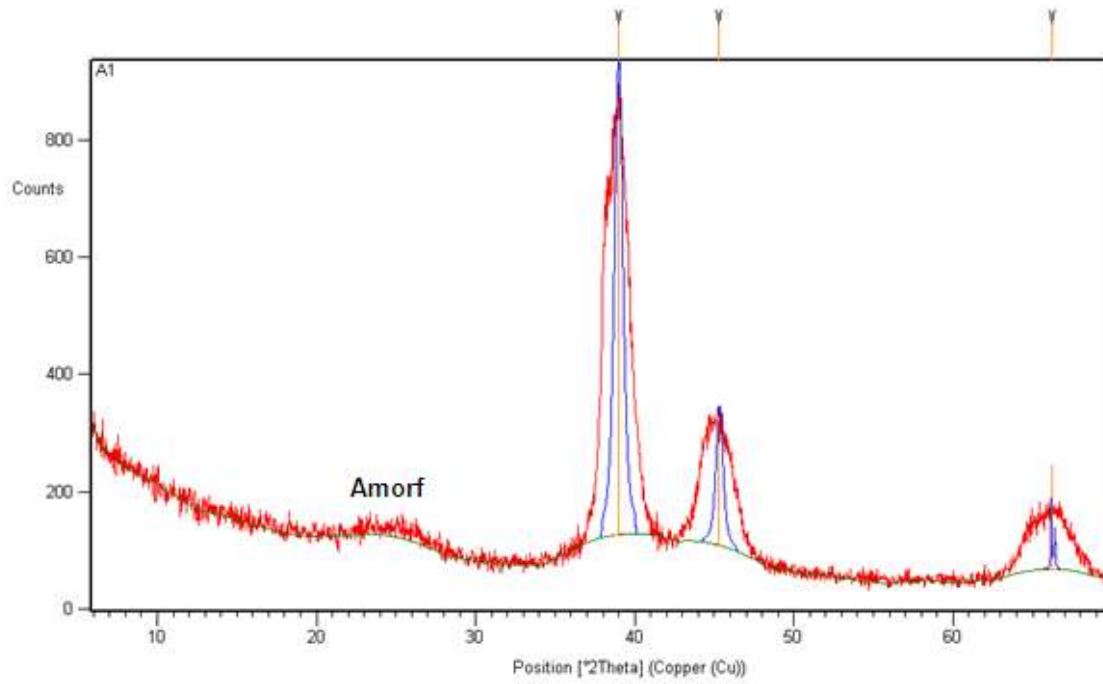
Elde edilen sonuçlar incelendiği zaman sıcaklığın tanecik boyutu ve performans üzerinde doğrudan etkisi olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık tanecik boyutunu etkilemekte sıcaklık artmasıyla tanecik boyutu azalmaktadır. Bu nedenle çoklu optimizasyon deneyleri sırasında sıcaklık bir parametre olarak incelenecektir.

### 5.2.2. pH etkisi üzerine yapılan deneyler ve sonuçları:

Katalizör üretim süreci sırasında 3 farklı pH değerinde 3 farklı katalizör üretilmiştir (PD7, PD9,PD12). Bu deneyler sırasında üretim ortamı sıcaklığı 70 °C’e sabitlenirken katalizörler soğutuculu kurutucuda 24 saat bekletilmiştir. Üretilen katalizörlere ait XRD sonuçları Şekil 5.15’de verilmiştir. Şekil 5.15’de görüleceği üzere pH 7 değerinde alaşım katalizörü üretilmemiş üretilen katalizörün bimetalik katalizör olduğu görülmüştür. pH 9 da üretilen katalizörün alaşım katalizörü olduğu çekilen XRD üzerinden görülmektedir (Şekil 5.16.).

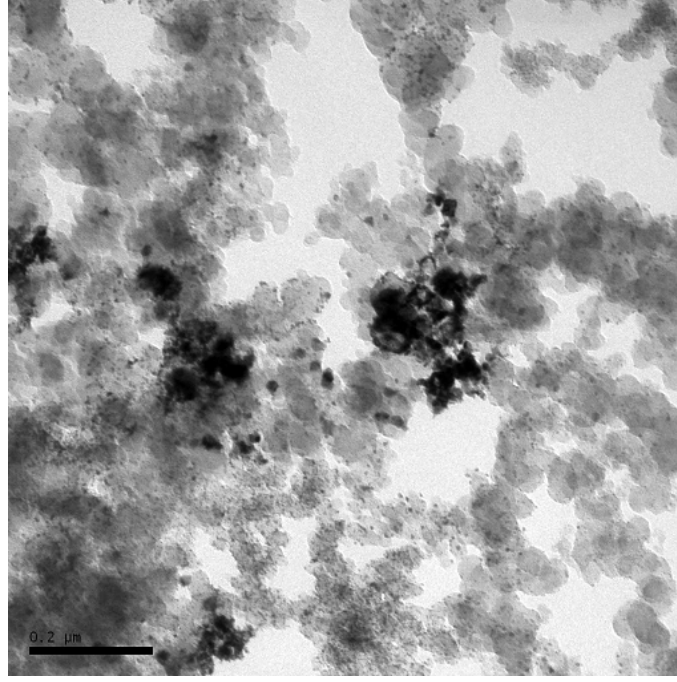


Şekil 5.15: PD7 kodlu katalizöre ait XRD eğrisi

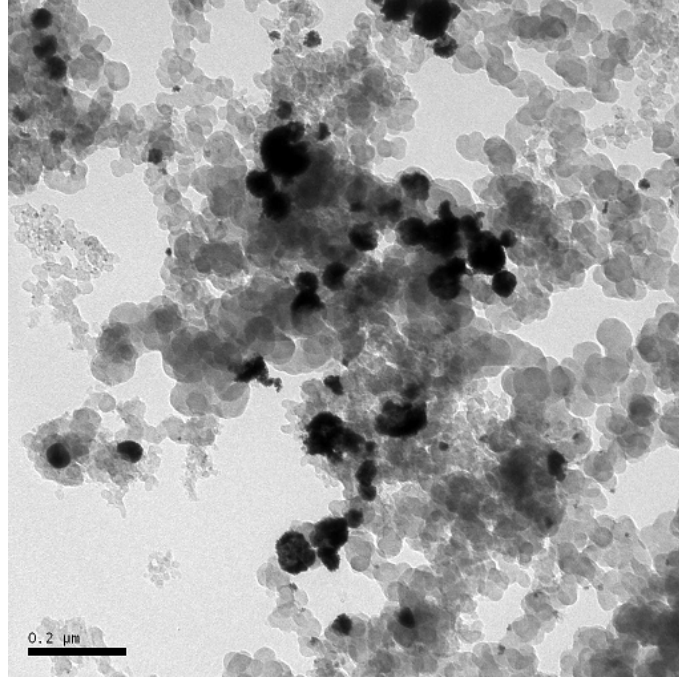


Şekil 5.16: PD9 kodlu katalizöre ait XRD eğrisi

Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de PD9 ve PD12 katalizörlerine ait TEM resimleri göstermiştir ki pH artması sonucu metallerin karbonun belirli bölgelerinde yoğun olarak birikmesi ve topaklaşması söz konusudur. Demirleme basamağında yüksek pH doğrudan yapıda topaklaşmaya neden olmaktadır. pH değerinin yüksek olması tanecik boyutlarını büyütürken demirlemede etken olan diğer parametre sıcaklık ile oynanarak yapıda tanecik boyutunun istenen değerde kalması ve topaklaşmanın önlenmesi sağlanabilir.

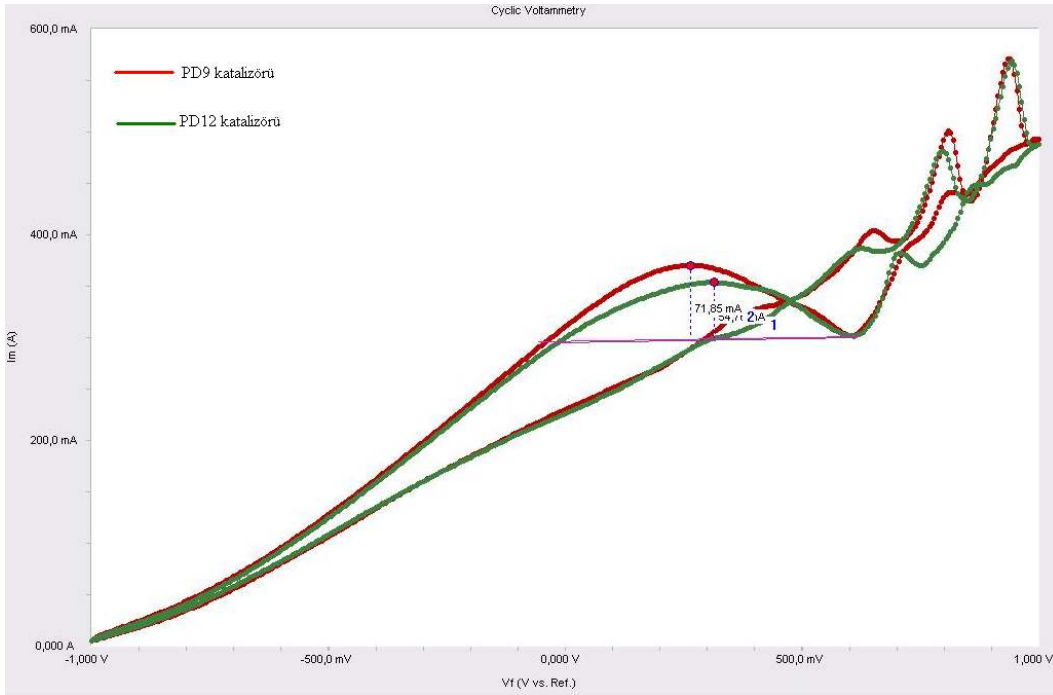


Şekil 5.17: PD9 katalizörlerine ait TEM resmi.

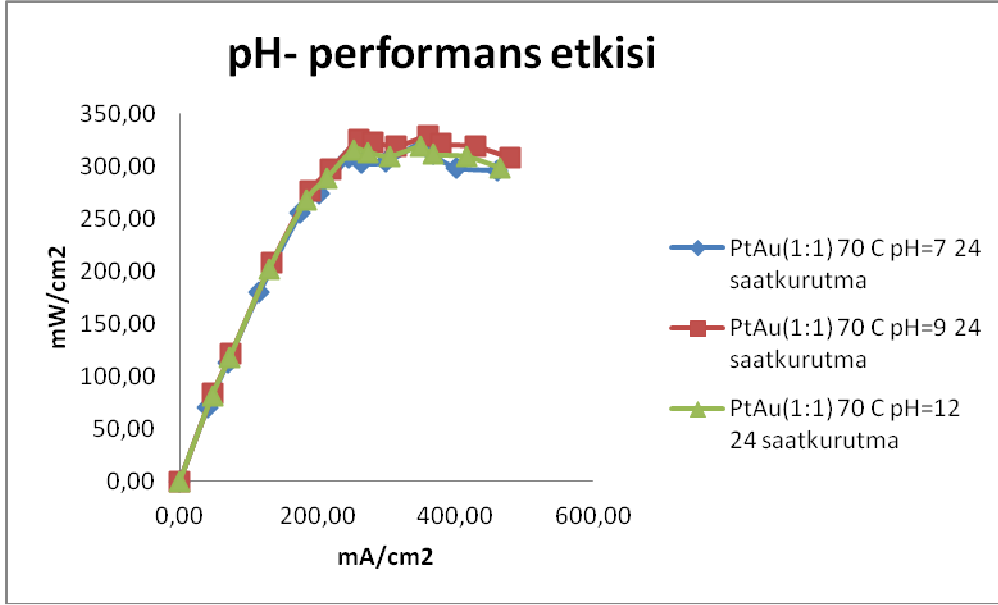


Şekil 5.18: PD12 kodlu katalizöre ait TEM resmi

Üretilen katalizörler için çekilen CV sonuçları ve tek hücre performans deney sonuçları Şekil 5.19, Şekil 5.20’de verilmiştir. Cv sonuçları performans sonuçları ile paralellik göstermekte ve pH artışının pH 9 değerine kadar performansı olumlu yönde etkilerken, pH 12 değerinde performansı düşürdüğü görülmüştür.



Şekil 5.19: pH deneyleri PD9, PD12 katalizörlerine ait CV eğrileri



Şekil 5.20: pH deneyleri PD7, PD9, PD12 katalizörlerine ait performans eğrileri

Çizelge 5.5'de sabit pH deneyleri ile elde edilen, pH'ın katalizör tanecik boyutu ve performansına, etkisine ait sonuçlar toplu halde verilmektedir.

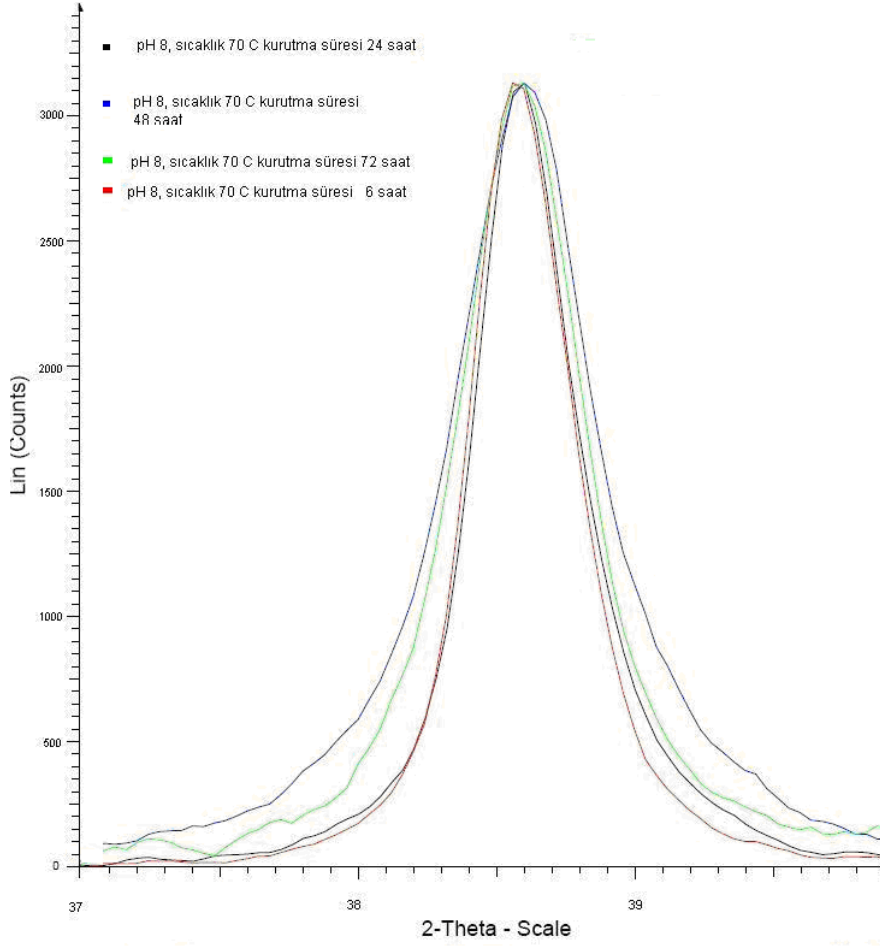
Çizelge 5.5: pH'ın katalizör tanecik boyutu ve güç yoğunluğuna etkisi

Katalizör adı	Tanecik boyutu XRD/TEM	Güç yoğunluğu
PD 7	-	304 mW/cm <sup>2</sup>
PD 9	30	310 mW/cm <sup>2</sup>
PD 12	40	320 mW/cm <sup>2</sup>

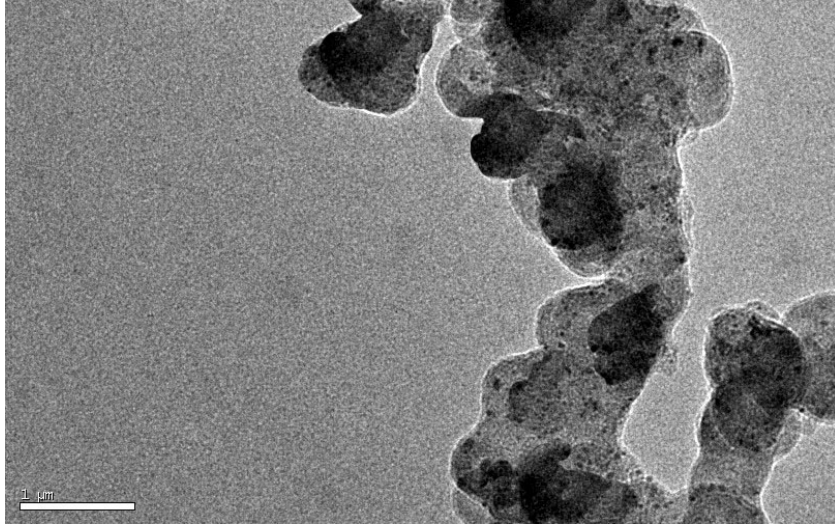
### 5.2.3. Kurutma süresi etkisi üzerine yapılan deneyler ve sonuçları:

Katalizör üretim süreci sırasında 4 farklı sıcaklık değerinde 4 farklı katalizör üretilmiştir (KD6, KD24, KD48, KD72). Bu deneyler sırasında üretim ortamı sıcaklığı 70 C' ve pH' 8 değerine sabitlenmiştir. Üretilen katalizörlere ait XRD sonuçları Şekil 5.21'de verilmiştir. Şekilde de görüleceği üzere kurutma süresinin atmasıyla tanecik

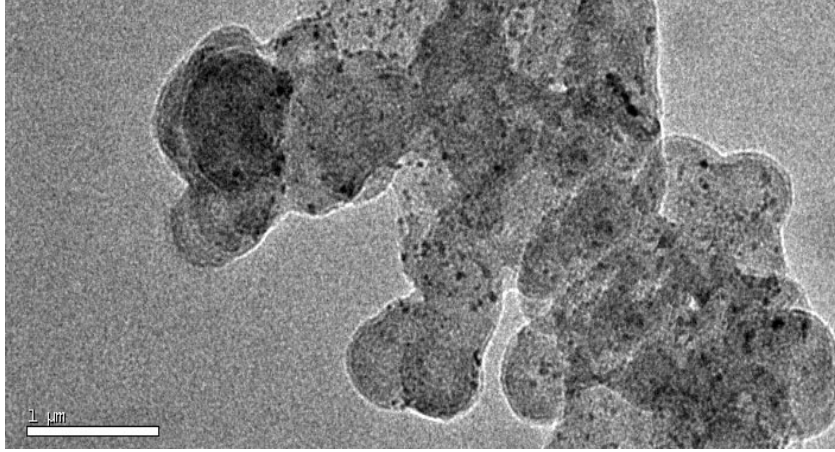
boyutu azalırken 48 saat üstünde tanecik boyutundaki değişim azalmıştır. Debye-Scherrer formulu yardımıyla tanecik boyutları hesaplanmıştır. Tanecik boyutları yine Şekil 5.22, 5.23 ve 5.24’de görölen TEM resimlerinde kurutma süresi ile tanecik boyutunun değişimi gözlemlenmektedir. Kurutma süresinin performansa etkisi hem CV hem de tek hücre testleri ile yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.25 ve Şekil 5.26’ da verilmiştir.



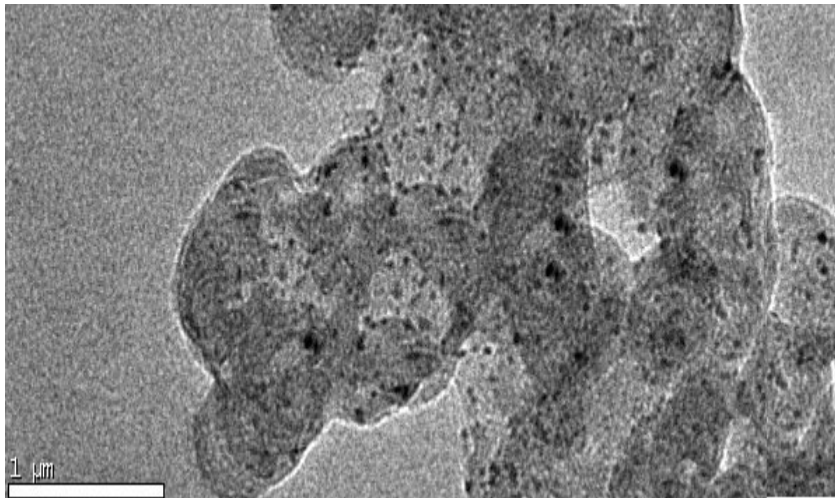
Şekil 5.21: Kurutma süresi deneyleri KD6, KD24, KD48, KD72 XRD eğrileri



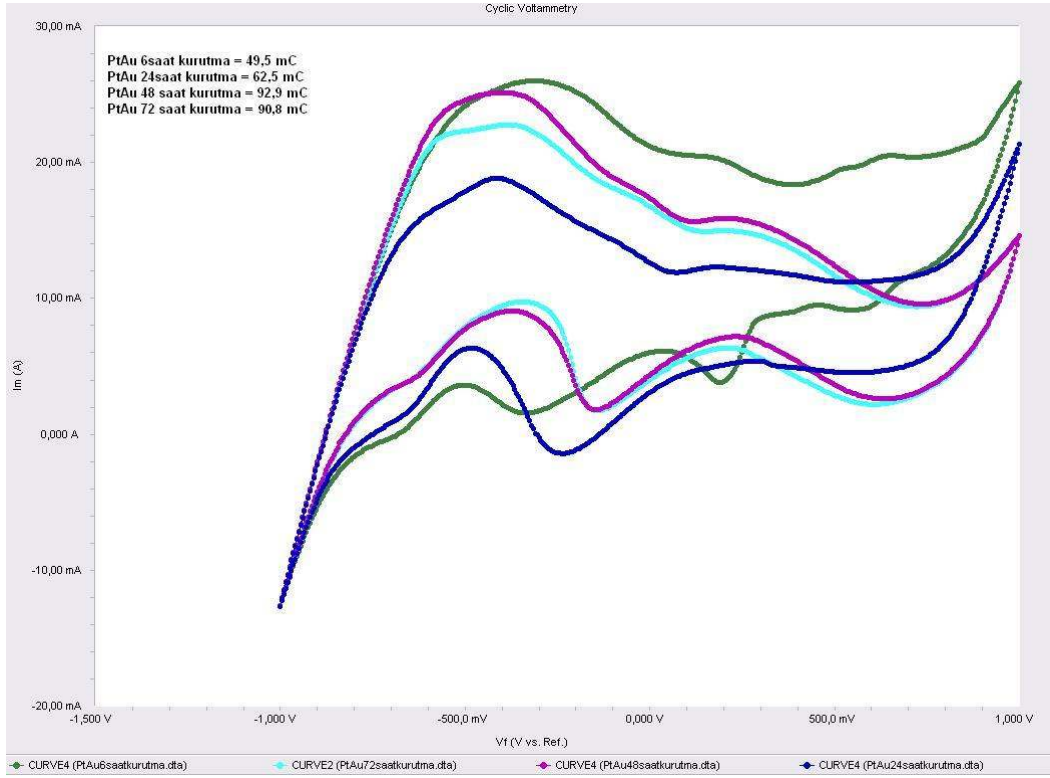
Şekil 5.22: KD6 kodlu katalizöre ait TEM resmi



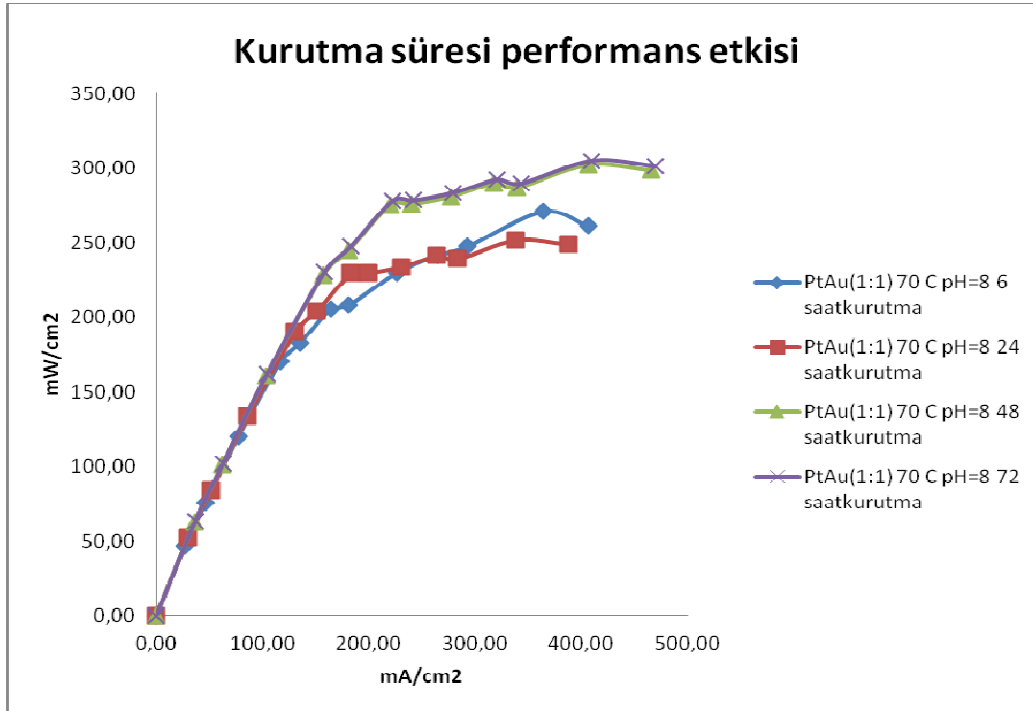
Şekil 5.23: KD24 kodlu katalizöre ait TEM resmi



Şekil 5.24: KD72 kodlu katalizöre ait TEM resmi



Şekil 5.25: Kurutma süresi deneyleri KD6, KD24, KD48, KD72 CV eğrileri



Şekil 5.26: Kurutma süresi deneyleri KD6, KD24, KD48, KD72 performans eğrileri



### 5.3. Çöktürme yöntemi deneysel tasarımı

Parametrik analiz öncesi doğrudan etkisi olduğu düşünülen pH, sıcaklık ve kurutma süresi ayrı ayrı incelenmiş ve parametre aralığı seçilmiştir. Tezin bundan sonraki aşamasında Çizelge 5.6'da verilen parametre aralığında Design Expert 6.0 (Deneme Sürümü) programı kullanılarak deney seti oluşturulacak ve üretim ortamı optimizasyon testleri yapılacaktır.

Çizelge 5.6: Çöktürme yöntemi deney parametreleri ve aralıkları

Parametreler	Minumum değer	Maksimum değer
Sıcaklık (C)	40	90
pH	8	12
Kurutma süresi (saat)	6	72
%Altın metal oranı (Maltın/(Maltın+Mplatin))	1	99

Deney parametreleri ve parametre aralıkları belirlendikten sonra Design Expert programı yardımı ile deney seti oluşturulmuştur. Deneysel tasarım yapılırken kaç tane deney yapılacağı Eş.5.1 ve Eş.5.2'e göre hesaplanmıştır..

$$N= 2^k + 2k + n_0 \quad k < 5 \quad (5.1)$$

$$N= 2^k + 2k + n_0 \quad k > 5 \quad (5.2)$$

Bu eşitliklerde; N deney sayısını, k bağımsız değişken sayısını,  $n_0$  merkezdeki deney sayısını göstermektedir.

Design Expert programı ile tasarlanan deney seti Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7: Design Expert tarafından planlanan deney setleri

Std	Run	Block	Factor 1 A: Temperature C	Factor 2 B:pH	Factor 3 C:Drying Time	Factor 4 D:% Au ratio	Response 1 PD	Response 2 HPR	Response 3 Maliyet \$/gcat	Response 4 Cost 2 \$/W	Response 5 W/gcat.
23	1	Block 1	65.00	10.00	72.00	50.00	345	75	76.3	1.1	69
8	2	Block 1	40.00	12.00	72.00	99.00	225	45	60.5	1.3	45
24	3	Block 1	90.00	12.00	6.00	1.00	400	140	75.1	0.9	80
11	4	Block 1	40.00	8.00	6.00	1.00	350	100	48.1	0.7	70
19	5	Block 1	40.00	12.00	6.00	1.00	335	125	56.6	0.8	67
3	6	Block 1	90.00	8.00	72.00	99.00	345	30	96.0	1.4	69
13	7	Block 1	40.00	8.00	72.00	99.00	310	38	64.7	1.0	62
2	8	Block 1	65.00	10.00	39.00	50.00	340	80	67.8	1.0	68
1	9	Block 1	90.00	8.00	6.00	1.00	385	145	79.3	1.0	77
27	10	Block 1	65.00	10.00	39.00	50.00	360	85	72.0	1.0	72
15	11	Block 1	65.00	10.00	39.00	50.00	340	80	72.0	1.1	68
28	12	Block 1	40.00	10.00	39.00	50.00	300	90	62.8	1.0	60
17	13	Block 1	90.00	12.00	72.00	1.00	425	135	79.3	0.9	85
25	14	Block 1	65.00	10.00	39.00	50.00	355	75	67.8	1.0	71
6	15	Block 1	65.00	10.00	6.00	50.00	350	82	67.8	1.0	70
10	16	Block 1	40.00	8.00	6.00	99.00	290	52	69.0	1.2	58
9	17	Block 1	90.00	8.00	72.00	1.00	435	130	79.3	0.9	87
18	18	Block 1	65.00	10.00	39.00	99.00	305	39	74.0	1.2	61
14	19	Block 1	90.00	8.00	6.00	99.00	315	40	91.7	1.5	63
20	20	Block 1	90.00	10.00	39.00	50.00	425	62	85.5	1.0	85
5	21	Block 1	65.00	12.00	39.00	50.00	330	77	67.8	1.0	66
22	22	Block 1	40.00	12.00	6.00	99.00	285	43	64.7	1.1	57
30	23	Block 1	65.00	10.00	39.00	50.00	360	70	72.0	1.0	72
21	24	Block 1	65.00	10.00	39.00	50.00	375	72	67.8	0.9	75
29	25	Block 1	90.00	12.00	6.00	99.00	310	35	96.0	1.5	62
7	26	Block 1	40.00	12.00	72.00	1.00	380	120	52.3	0.7	76
12	27	Block 1	65.00	10.00	39.00	1.00	420	130	70.1	0.8	84
4	28	Block 1	40.00	8.00	72.00	1.00	365	150	52.3	0.7	73
16	29	Block 1	65.00	8.00	39.00	50.00	340	83	76.3	1.1	68
26	30	Block 1	90.00	12.00	72.00	99.00	300	30	84.4	1.4	60

Deneyler sırasında 4 bağımsız değişkenin 5 değer üzerine etkisi gözlenmiştir. Tez kapsamında deneysel parametrelerin;

- Güç yoğunluğu (PD)
- Hidrojen üretim hızı (HPR)
- Gram katalizör maliyeti (\$/gcat.)
- 1 waat güç elde etmenin maliyeti \$/W

- 1gram katalizör ile ne kadar güç elde edilebileceği üzerine etkisi incelenmiştir.

Her 5 parametre içinde basit eşitlikler bulunmuş ve bu 5 bağımlı parametre için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Gram katalizör maliyeti hesaplanırken sistemin harcadığı güç sarfiyatları hesaplanmış ve enerji kWsaat fiyatı 23,5 kuruş olarak hesaplara katılmıştır. Metal fiyatları Alfa Easer resmi web sayfasından alınarak Türkiye temsilcisinden doğrulatilmiştir.

Deneylerde kullanılan toplam güç değeri kablo üzerinden akım değeri pens ampermetre (Şekil 5.27.) ile okunarak kaydedilmiş ve deney sonunda toplam harcanan güç değerleri bulunmuştur.



Şekil 5.27: Deneylerde sistemde kullanılan akım değerini ölçen pens ampermetre

### 5.3.1. Güç yoğunluğunun modellenmesi

Design Expert 6.0 paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda güç yoğunluğunu tanımlayan modelin quadratik model'i olduğuna karar verilmiştir. Güç yoğunluğunun modellemesine ilişkin analizler EK 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

İstatistiksel analizler sonucunda güç yoğunluğunu seçilen bağımsız üretim ortamı parametrelerine bağlayan matematiksel ifade Eş.5.3.'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Güç yoğunluğu (mW/cm}^2\text{)} = & -154,43043 - 0,78014 * \text{Sıcaklık} + 100,46102 * \text{Ph} + \\ & 1,71925 * \text{Kurutma Süresi} + 0,077479 * \% \text{ Altın} + 0,011298 * \text{Sıcaklık}^2 - 4,91326 * \\ & \text{Ph}^2 - 7,28980\text{E-}003 * \text{Kurutma Süresi}^2 + 2,94103\text{E-}003 * \% \text{ Altın}^2 + 0,034310 * \\ & \text{Sıcaklık} * \text{Ph} + 5,68182\text{E-}003 * \text{Sıcaklık} * \text{Kurutma Süresi} - 2,80612\text{E-}003 * \text{Sıcaklık} * \\ & \% \text{ Altın} - 0,10410 * \text{Ph} * \text{Kurutma Süresi} - 0,087878 * \text{Ph} * \% \text{ Altın} - 5,99103\text{E-}003 * \\ & \text{Kurutma Süresi} * \% \text{ Altın} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte

Sıcaklık : Üretim ortamı sıcaklığı

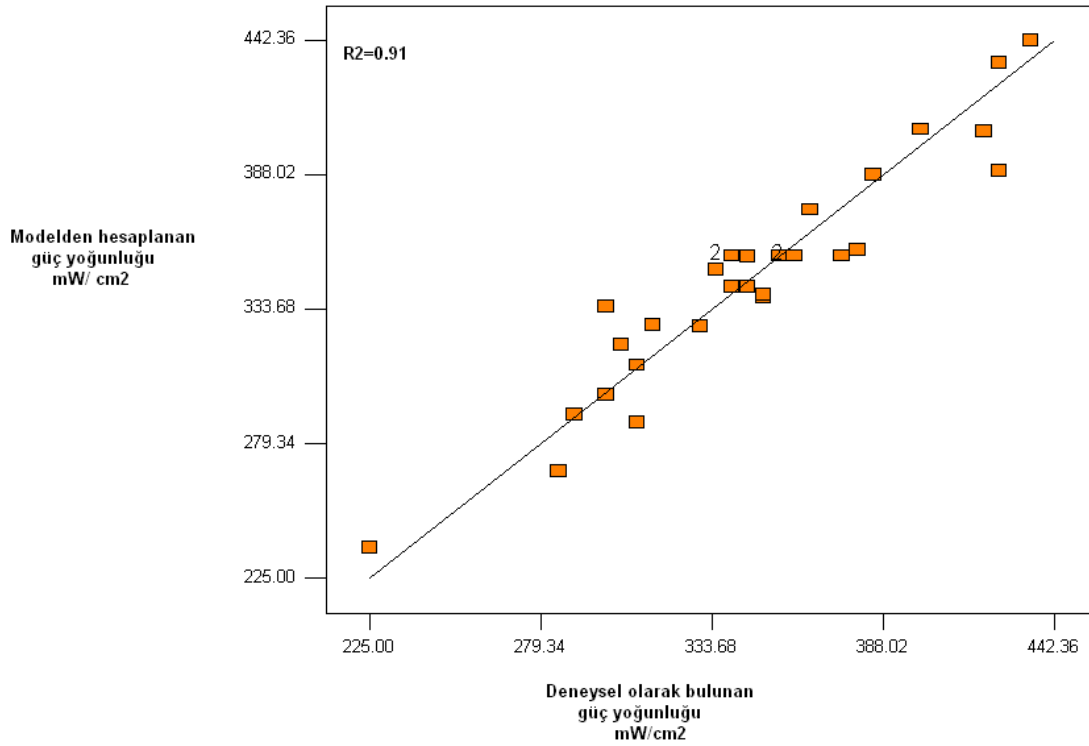
pH : Üretim ortamı pH değeri

Kurutma Süresi : Son işlem sonrası katalizörün kuruması için gerekli süre

% Au oranı : Çözeltiye eklenen Au metalinin % de oranı

Güç yoğunluğu : Performans deney şartlarında 1 voltta sistemden çekilen güç yoğunluğu

Şekil 5.28'de, önerilen model (Eş. 5.3) ile deneysel olarak gözlenen güç yoğunluğu grafiği verilmektedir.

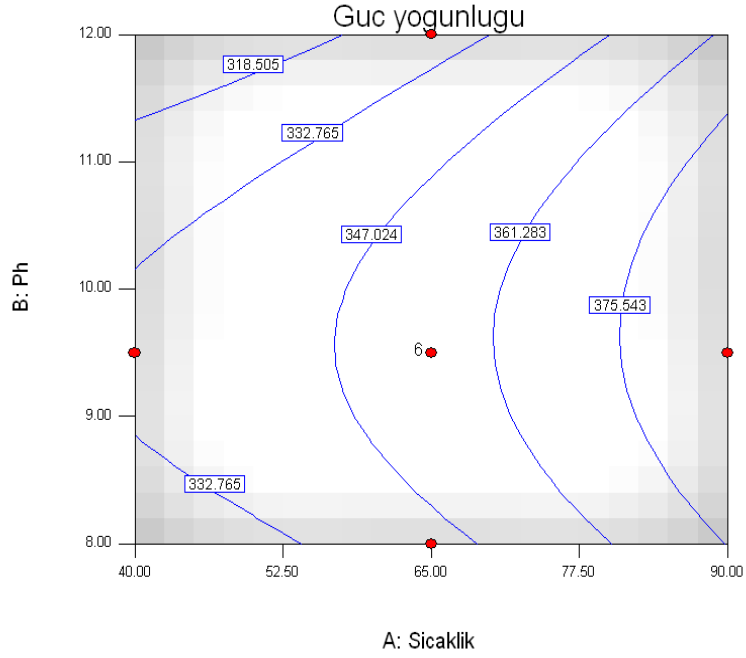


Şekil 5.28: Deneysel gözlenen ve modelden hesaplanan güç yoğunluğu grafiği

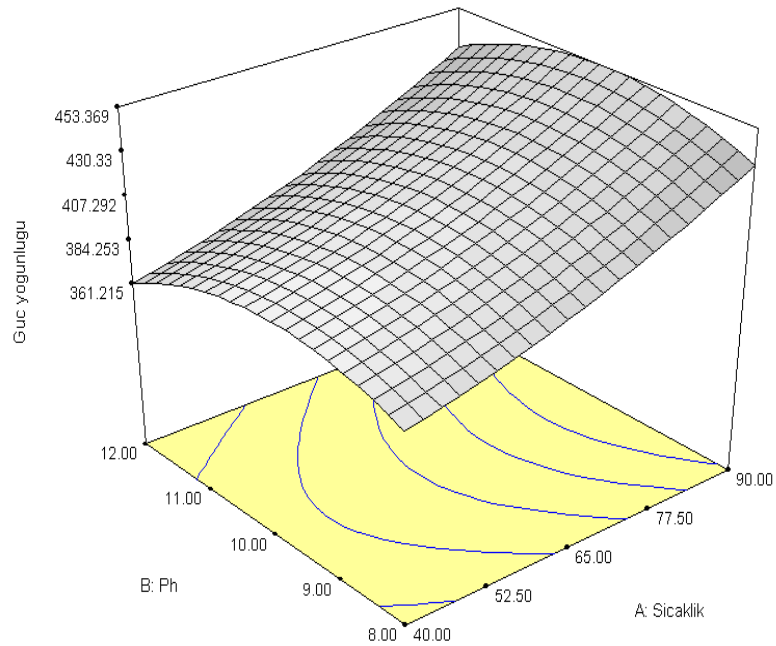
Gerçekleştirilen deneylerin çoğunda güç yoğunluğunun 350 mW/cm<sup>2</sup> civarında olması bu bölgede bir yoğunlaşma olduğunu göstermektedir. Şekil 5.28 incelendiği zaman düşük güç yoğunluğu değerlerinde modele uyumluluğun arttığı anlaşılmaktadır. Deneysel değerler ile modelden hesaplanan değerlerin çok fazla dağılmadığı göz önüne alındığında önerilen modelin uygun kabul edileceğini göstermektedir.

Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da güç yoğunluğunun bağımsız parametre olarak seçilen sıcaklık ve pH oranı ile değişimini veren yüzey eğrileri görülmektedir.(Eğriler üzerindeki çerçevesiz sayılar o eğri için sabit güç yoğunluğu değerini vermektedir). Bu grafikler, üretim ortamında kurutma süresinin 39 saat, % Au oranının 50 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Şekilde sabit pH değerinde güç yoğunluğunun sıcaklık ile çok etkin bir şekilde değiştiği görülmektedir. Sıcaklığın artması sonucu tanecik boyutunun azalmasına bağlı olarak borhidrür daha fazla katalizör yüzeyi ile reaksiyona girmekte dolayısıyla performans artmaktadır. Sabit sıcaklık değerinde pH artışına bağlı olarak güç yoğunluğu artmakta ancak pH 10 ve üstü değerlerinde güç yoğunluğunda tekrar azalma görülmektedir. pH'ın katalizöre etkisi homojenite ve

tanecik boyutu olarak görülmektedir. pH değerinin artışı belirli bir değere kadar yapıyı olumlu etkilerken pH 10 üzeri değerlerde artış ile birlikte topaklaşma ve tanecik boyutu artmakta aktif yüzeyler bloke olmaktadır. Yapının bozulması oksidasyon yüzeylerini azaltmakta ve performans düşmektedir.

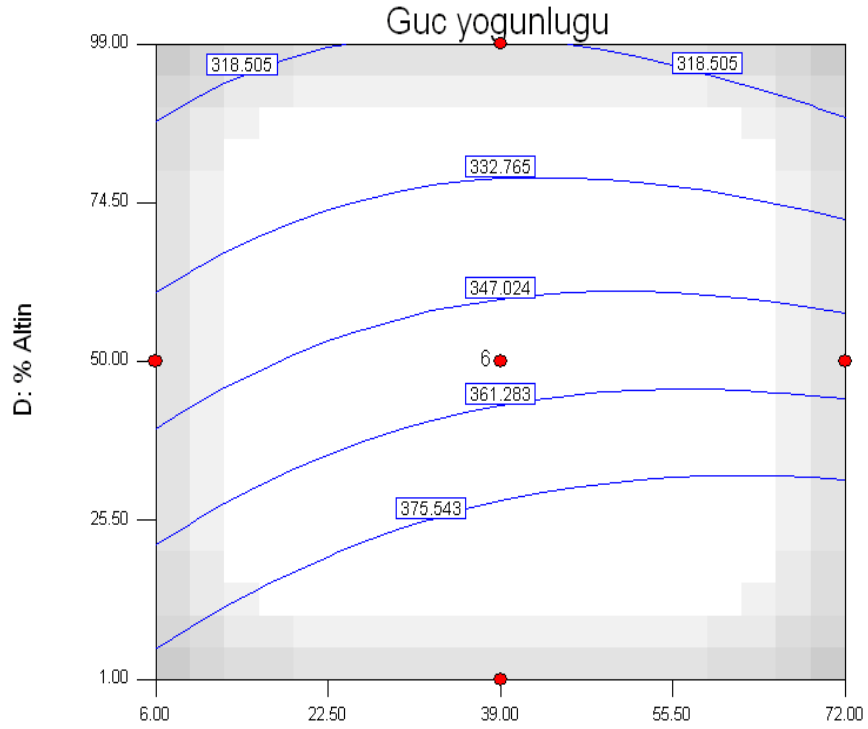


Şekil 5.29: Güç yoğunluğunun, sıcaklık ve pH ile değişimini veren yüzey eğrileri (Kurutma süresi= 39 saat, %Au oranı= 50)

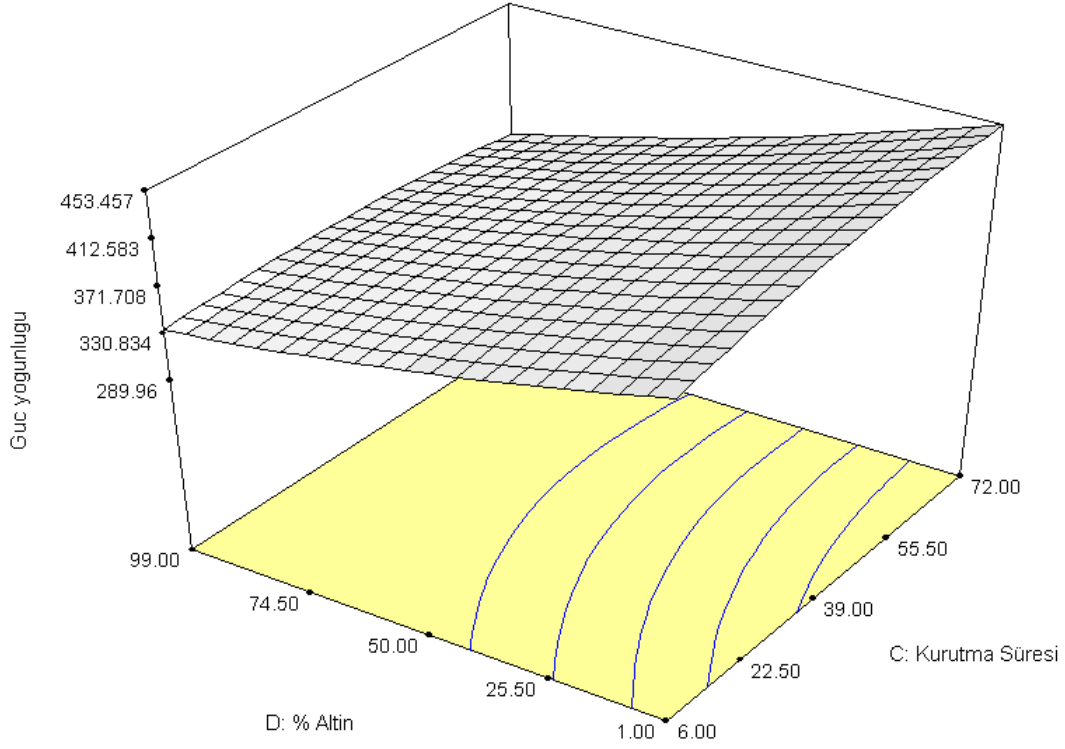


Şekil 5.30: Güç yoğunluğunun, sıcaklık ve pH ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Kurutma süresi= 39 saat, %Au oranı= 50)

Şekil 5.31 ve 5.32’de güç yoğunluğunun, diğer iki bağımsız parametre kurutma süresi ve % Au oranı ile değişimi verilmiştir. Grafik, katalizör üretim ortamında sıcaklığın 65°C, pH değerinin 10 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiği zaman güç yoğunluğunun sabit kurutma süresi değerinde % Au oranının artmasına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Pt metal olarak reaksiyonu hızlandırmakta, altın ise hidroliz katalizörü olarak bilinmektedir. Bu nedenle yapıda Pt metali miktarının azalması reaksiyonu yavaşlatmış dolayısıyla güç yoğunluğu da azalmıştır.



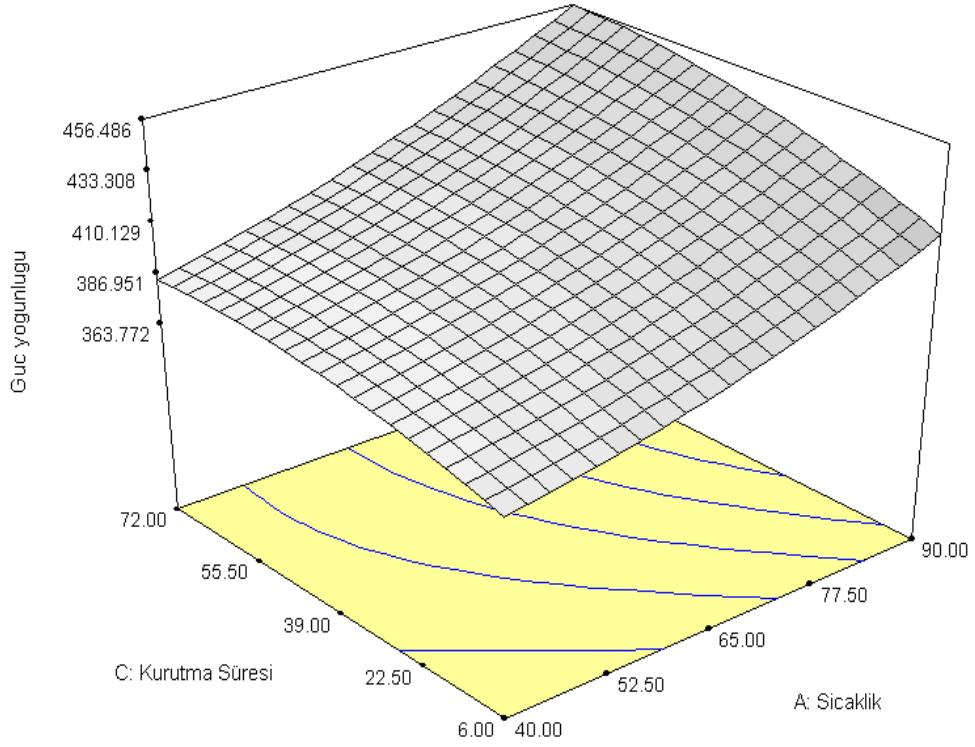
Şekil 5.31: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve Pt/Au oranı ile değişimini veren yüzey eğrileri (Sıcaklık= 65°C, pH= 10)



Şekil 5.32: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve Pt/Au oranı ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Sıcaklık= 65°C, pH= 9.5)

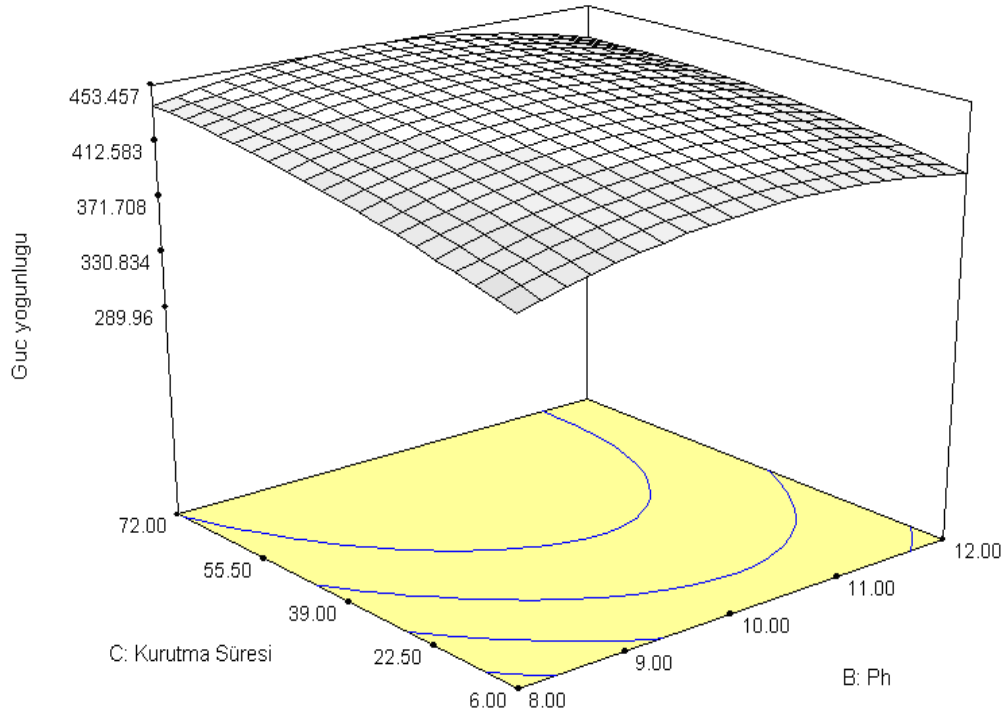
Şekilde 5.33'de kurutma süresi ve sıcaklığın güç yoğunluğu üzerine etkisi görülmektedir. Düşük sıcaklık değerlerinde kurutma süresi ile doğru orantılı olarak güç yoğunluğu artmakta ancak 39. saatin sonunda güç yoğunluğu sabit bir değere ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklık değerlerinde kurutma süresi performans üzerinde daha uzun süre etkili olmakta 60. saatten sonra güç yoğunluğu sabitlenmektedir.





Şekil 5.33: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve sıcaklık ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (% 50 Au oranı pH= 9,5)

Şekil 5.34'de güç yoğunluğunun pH ve kurutma süresinin ile değişimi görülmektedir. Yüksek pH değerlerinde kurutma süresi artışıyla güç yoğunluğu çok az da olsa artmakta ancak 55 saatin üstünde muhtemel karbon korozyonuna bağlı olarak ani bir düşüş görülmektedir. Düşük pH değerlerinde kurutma süresi ile performans doğru orantılı olarak artış görülmektedir.



Şekil 5.34: Güç yoğunluğunun, kurutma süresi ve pH ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (% 50 Au oranı sıcaklık= 65°C)

### 5.3.2. Hidrojen Üretim miktarının modellenmesi:

Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili çalışmalarında dikkat edilecek bir diğer parametrede hidrojen üretim miktarıdır. Hidrojen çıkış miktarının çok olması zamanla pil içerisinde negatif direnç oluşturarak yakıtın katalizör yüzeyine ulaşmasını engelleyecektir. Ayrıca çoklu yakıt pillerinde hidrojen miktarının çok olması patlama riskine sebebiyet verirken ayrıca seri beslemeli sistemlerde son hücrenin ölmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle optimizasyon çalışmalarında hidrojen üretimin mümkün oldukça az olmasına dikkat edilecektir.

Design Expert paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda hidrojen üretim hızını en iyi tanımlayan modelin quadratik model olduğuna karar verilmiştir. Hidrojen çıkış hızına ait istatistiksel analizler EK 2 de verilmiştir.

Bu analizler sonucunda hidrojen çıkış hızını seçilen bağımsız parametrelerine bağlayan ve Design Expert 6.0 tarafından türetilen ampirik ifade Eş.5.4.'de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
\text{Hidrojen üretimi (ml/dak)} = & +154,70392 + 0,70019 * \text{Sıcaklık} - 12,95323 * \text{Ph} + \\
& 0,58601 * \text{KurutmaSüresi} - 0,79226 * \% \text{Altin} - 3,00351\text{E-}003 * \text{Sıcaklık}^2 + 0,63275 * \\
& \text{Ph}^2 + 5,71907\text{E-}004 * \text{Kurutma Süresi}^2 + 2,75835\text{E-}003 * \% \text{Altin}^2 + 0,010621 * \\
& \text{Sıcaklık} * \text{Ph} - 5,15152\text{E-}003 * \text{Sıcaklık} * \text{KurutmaSüresi} - 5,00000\text{E-}003 * \text{Sıcaklık} * \\
& \% \text{Altin} - 0,021160 * \text{Ph} * \text{Kurutma Süresi} - 1,33709\text{E-}003 * \text{Ph} * \% \text{Altin} - 2,00989\text{E-}003 \\
& * \text{Kurutma Süresi} * \% \text{Altin}
\end{aligned}
\tag{5.4}$$

Bu eşitlikte;

Hidrojen Üretimi : Performans testi sırasında 1 Volt'da güç çekilirken açığa çıkan hidrojen üretim hızı

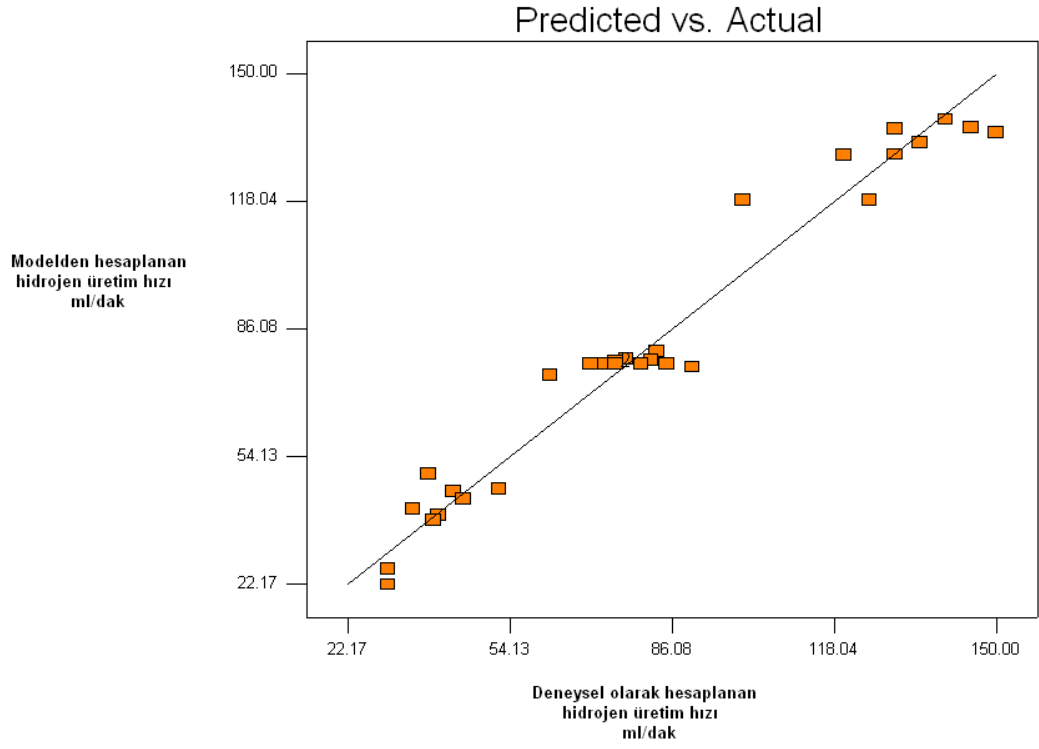
Sıcaklık : Üretim ortamı sıcaklığı

pH : Üretim ortamı pH değeri

Kurutma Süresi : Son işlem sonrası katalizörün kuruması için gerekli süre

% Au oranı : Çözeltiye eklenen Au metalinin % de oranı

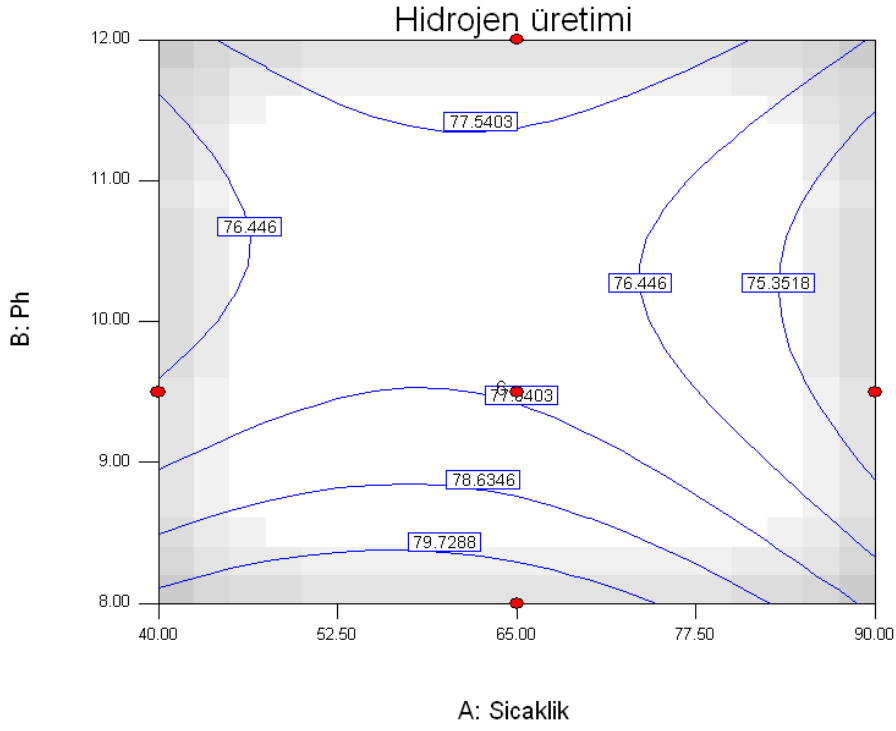
Şekil 5.35'de önerilen model (Eş.5.4.) ile deneysel olarak gözlenen hidrojen üretim hızı değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.35: Deneysel gözlenen ve modelden hesaplanan Hidrojen çıkış hızları

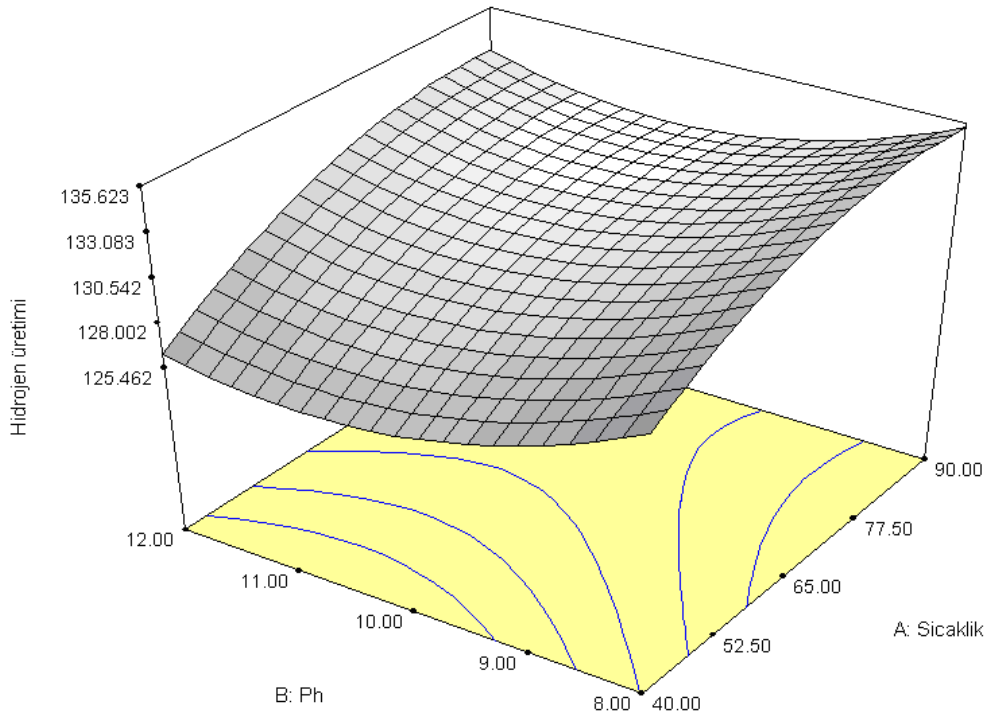
Gerçekleşen deneylerde hidrojen üretim hızının 80 ml/dak civarında kalması grafikte bu bölgede bir yoğunlaşmaya sebep olmuştur.

Şekil 5.36 ve 5.37’de hidrojen çıkış hızının ortam sıcaklık ve pH değerlerine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekilde de görüleceği üzere pH artışıyla hidrojen çıkış hızı başlangıçta azalmakta ancak pH değeri 10 ‘un üzerine çıkmasıyla hidrojen çıkış hızı artmaktadır. Sıcaklık artmasına bağlı olarak hidrojen çıkış hızı artmaktadır.



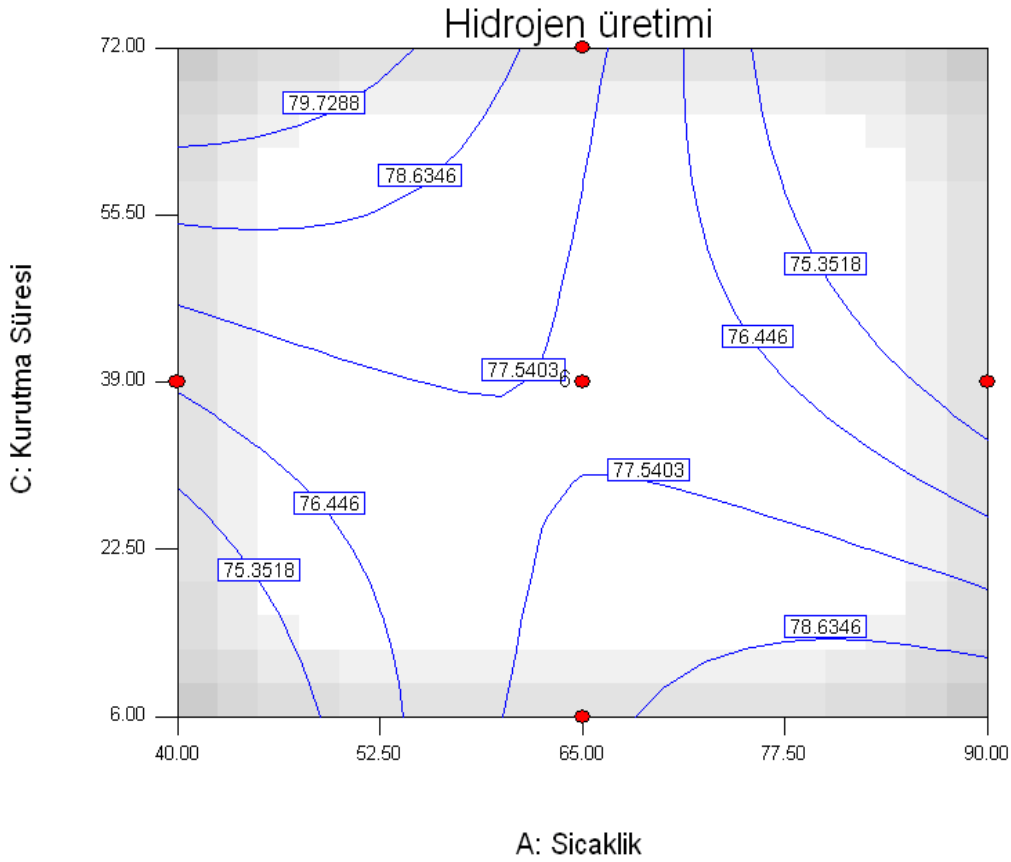
Şekil 5.36: Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve pH ile değişimini veren yüzey eğrileri (Kurutma süresi 39 saat, altın yüzdesi %50)

:

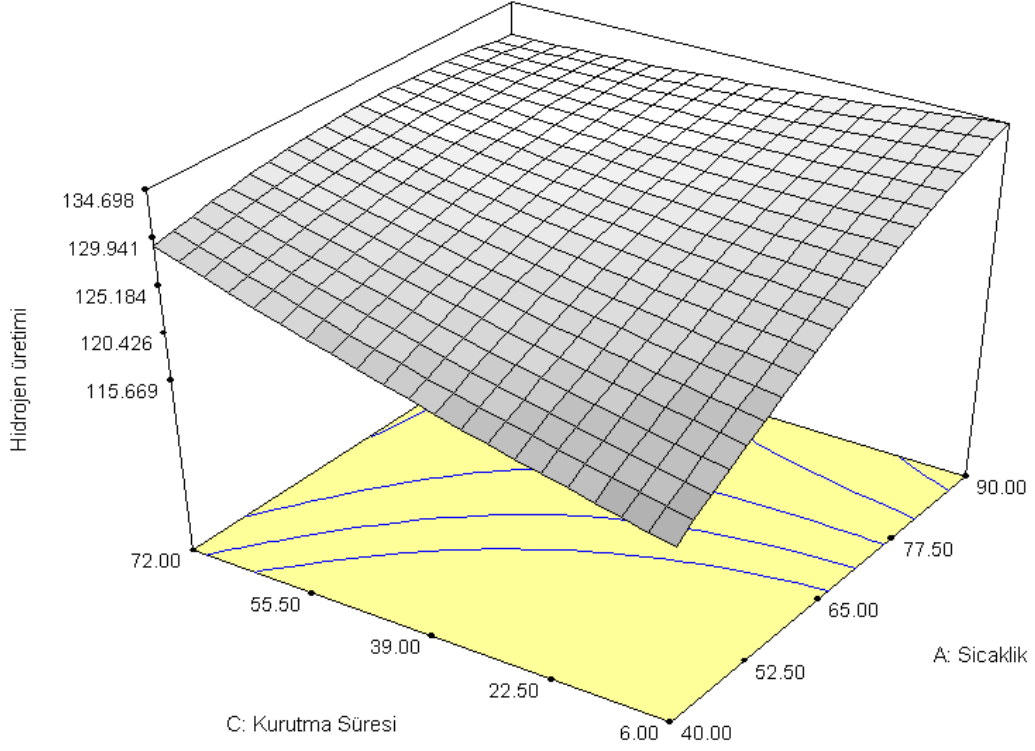


Şekil 5.37: Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve pH ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Kurutma süresi 39 saat, altın yüzdesi %50)

Şekil 5.38 ve 5.39’da görüleceği üzere düşük sıcaklık değerlerinde kurutma süresiyle hidrojen çıkış hızı doğrudan etkilenmektedir. Ancak yaklaşık 75°C ve üstü değerlerde kurutma süresi hidrojen çıkışı üzerinde etkisini kaybetmiştir. 90°C’ de kurutma süresi artmaya devam ettikçe artış yerini azalmaya bırakmıştır. Düşük kurutma süresi sabit değerlerinde sıcaklık artışıyla güç yoğunluğu artarken yüksek kurutma süresi değerlerinde yine karbon korozyonuna bağlı olarak hidrojen çıkış hızı sabit kalmaktadır.

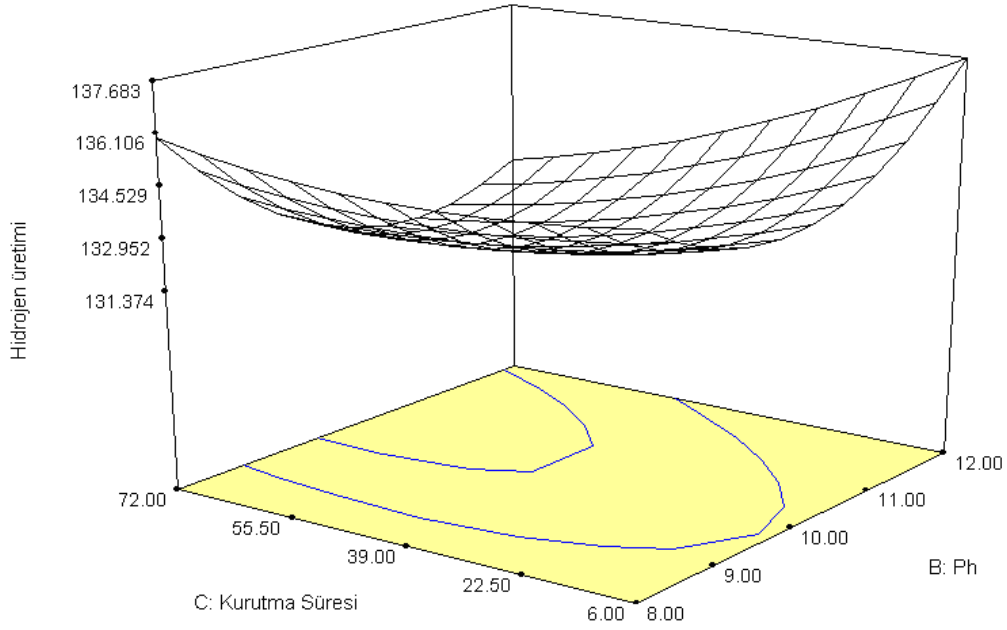


Şekil 5.38.Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve kurutma süresi ile değişimini veren yüzey eğrileri (pH 10, altın yüzdesi %50)



Şekil 5.39. Hidrojen üretim hızının, sıcaklık ve kurutma süresi ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (pH 10, altın yüzdesi %50)

Şekil 5.40 'da hidrojen çıkış hızının pH ve kurutma süresi ile değişimi görülmektedir. Düşük pH değerlerinde kurutma süresi ile hidrojen çıkışı artarken yüksek pH değerlerinde kurutma süresi artıka hidrojen çıkış hızı azalmaktadır. Düşük kurutma süresinde ise pH 10 değerine kadar hidrojen çıkış hızı düşmekte bu değerin üstünde ise pH ile doğru orantılı olarak hidrojen çıkış hızı artmaktadır. Yüksek kurutma süresinde de aynı etki görülmekte pH ile hidrojen çıkış hızı önce azalmakta sonra tekrar artmaktadır.



Şekil 5.40. Hidrojen üretim hızının, pH ve kurutma süresi ile değişimini veren 3 boyutlu yüzey eğrileri (Sıcaklık 65°C, altın yüzdesi %50)

### 5.3.3. Gram katalizör başına üretim maliyetinin matematiksel modellemesi

Katalizör çalışmalarında dikkat edilmesi gereken bir diğer durumda 1 gram katalizör için gereken üretim maliyetidir. Bu nedenle matematiksel olarak çöktürme yönteminde gram katalizör üretim maliyetini bağımsız değişkenlere bağlayan bir eşitlik verilmiş istenmiştir.

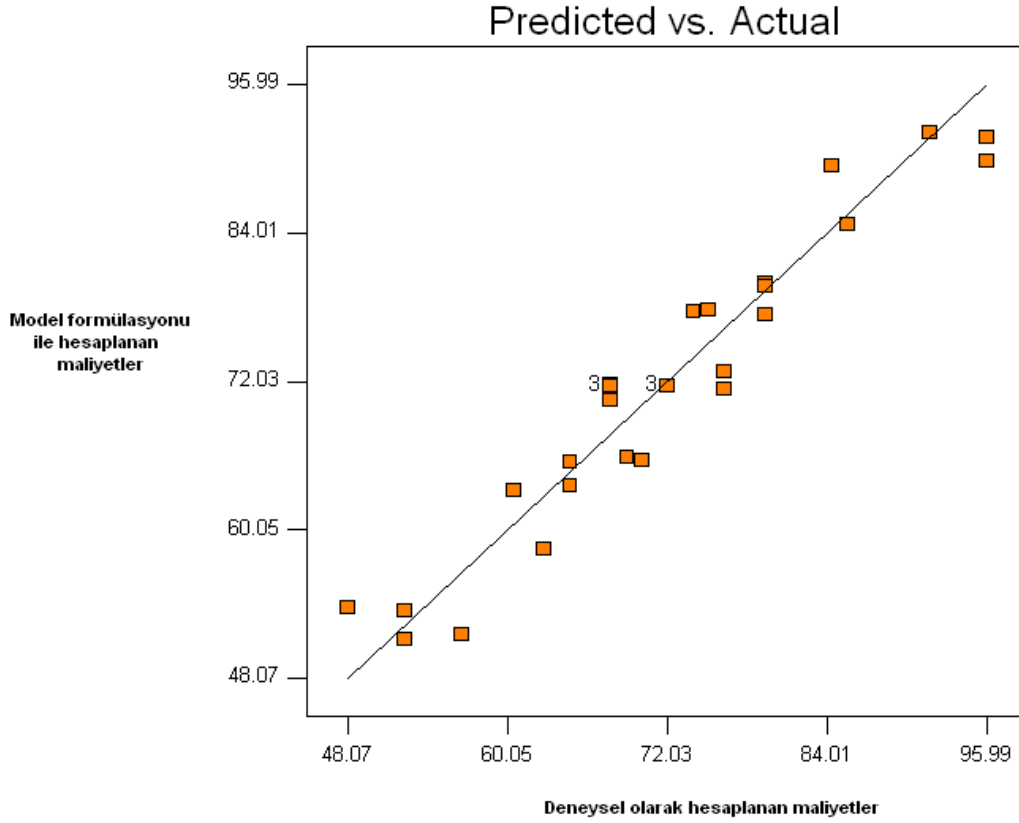
Design Expert paket programı yardımı ile gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda üretim maliyetini en iyi tanımlayan modelin lineer model olduğuna karar verilmiştir. Üretim maliyetine ait istatistiksel analizler EK 3 de verilmiştir.

Bu analizler sonucunda hidrojen çıkış hızını seçilen bağımsız parametrelerine bağlayan ve Design-Expert 6.0 tarafından türetilen matematiksel ifade Eş.5.5.' de verilmiştir.

$$\text{Maliyet (\$/gram katalizör)} = + 37,23837 + 0,52388 * \text{Sıcaklık} - 0,55937 * \text{pH} - 5,22626E - 003 * \text{Kurutma Süresi} + 0,12296 * \% \text{ Au oranı} \quad (5.5)$$



Şekil 5.41’de önerilen model (Eş.5.5.) ile deneysel olarak gözlenen üretim maliyeti değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafikte de görüleceği üzere matematiksel formülasyon ile deneysel hesaplanan maliyet değerleri örtüşmektedir. Ek 3 de görüleceği üzere  $R^2$  değeri 0,92 gibi oldukça yüksek bir değerdir. Buda bize matematiksel eşitliğimizin doğruluğunu göstermektedir.



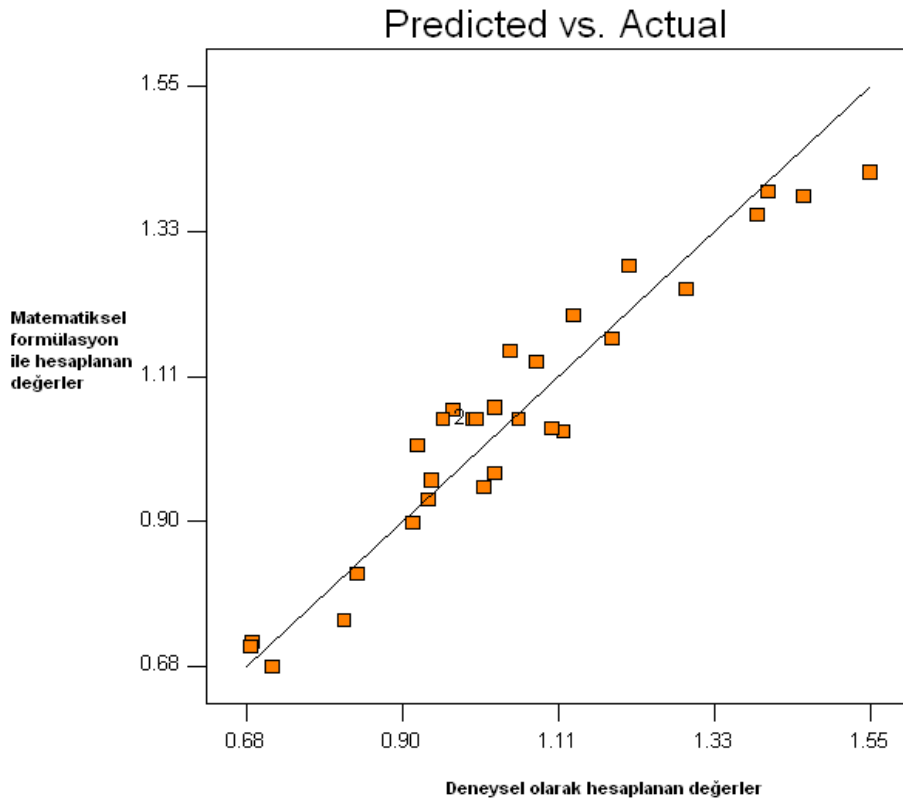
Şekil 5.41: Deneysel olarak ve model formülasyonu ile hesaplanan maliyetlerin karşılaştırılması

#### 5.3.4. Yakıt pilinden 1 waat güç elde etmenin maliyetinin matematiksel modellemesi \$/W

Deneysel olarak çalışılan bir diğer parametrede yakıt pilinden 1 Watt güç çekebilmek için kullanılan katalizörün maliyetinin hesaplanmasıdır. Design Expert yardımı ile matematiksel model oluşturulmuş ve Eş.5.6.’da verilmiştir. Elde edilen matematik eşitlik ilerde yapılacak optimizasyon çalışmalarında kullanılacak, ayrıca deneysel çalışmaya başlamadan önce fizibilite çalışmalarında bize gerekli maliyeti önceden hesaplayacaktır.

$$\text{Maliyet II (\$/1 waat güç)} = +0,46566 + 4,28249E-003 * \text{Sıcaklık} + 8,80703E-003 * \text{pH} - 4,31302E-004 * \text{Kurutma Süresi} + 4,69536E-003 * \% \text{ Au oranı} \quad (5.6)$$

Şekil 5.42'de deneysel veriler ile modelden elde edilen formül kullanılarak hesaplanan verilerin karşılaştırılması görülmektedir. Ek 4 daha detaylı olarak anlatılacak olan istatistiksel analiz bölümünde de görüleceği üzere  $R^2$  değeri 0,9 çıkmıştır. Bu bizim formülasyonumuzun doğruluğunu göstermekte ve deneysel çalışma yapmadan 1 Waat güç elde edecek sistemin maliyetini hesaplayabileceğimizi göstermektedir.



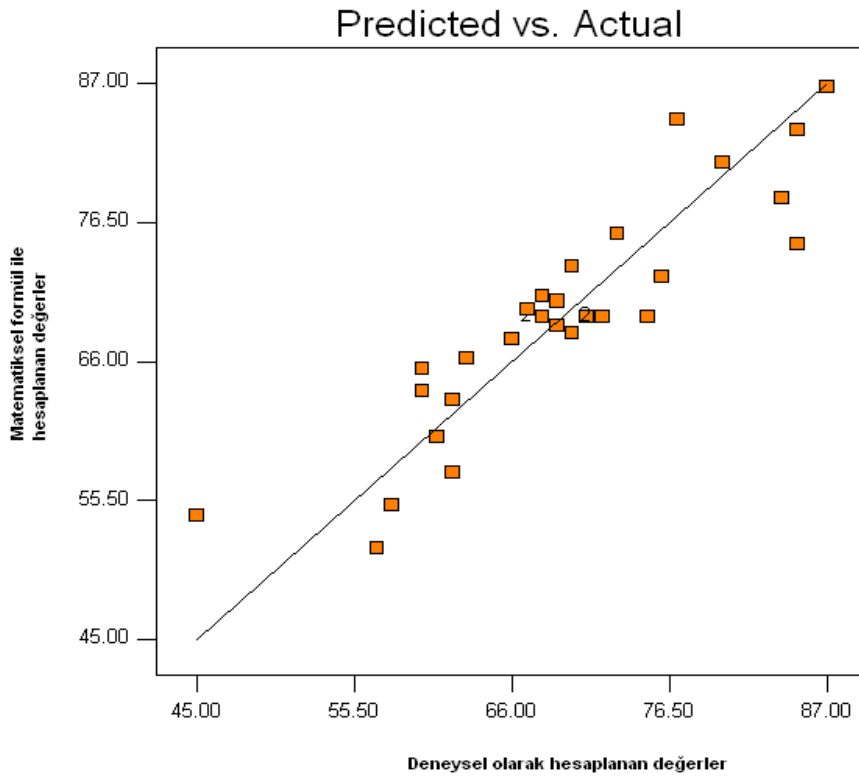
Şekil 5.42: Deneysel olarak ve model formülasyonu ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

### 5.3.5. 1gram katalizör ile ne kadar güç elde edilebileceği üzerine etkinin matematiksel modellemesi

Deneysel çalışmanın sonunda deneysel parametrelere bağlı olarak hesaplanan son değerde 1 gram katalizör ile ne kadar güç çekilebileceğidir. Optimizasyon çalışmaları sırasında maksimize edilmeye çalışacak bu değer için bir matematiksek formülasyon oluşturulmaya çalışılmıştır.

Design Expert Eş.5.7.'de verilen lineer formülü önermiş ve doğruluğunu 0,78 olarak vermiştir. Ek 5'de istatistiksel analizler daha detaylı olarak verilmiştir. 0,78 genelde kabul edilebilir bir değer olmasına rağmen diğer modellere göre düşük çıkmıştır (Şekil 5.43.). Deneysel çalışmalar sırasında yapılan ölçüm hataları ve modelleme sırasında yapılan varsayımlar buna sebep vermiş olabilir.

$$W/gcat. = + 70,68367 + 0,22222 * Sıcaklık - 0,80556 * pH + 0,037037 * Kurutma Süresi - 0,18367 * \% Au \text{ oranı} \quad (5.7)$$



Şekil 5.43: Deneysel olarak ve model formülasyonu ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

#### 5.4. Çöktürme Yöntemi Optimizasyon çalışmaları

Optimizasyon çalışmaları sırasında Design Expert programı yardımı ile farklı beklentiler için farklı optimum noktalar belirlemem mümkündür.

- Üretim maliyetlerinden ve hidrojen üretim hızından bağımsız maksimum güç yoğunluğunu veren üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi

- Üretim maliyetlerinden bağımsız, maksimum güç yoğunluğunu ve minimum hidrojen üretim hızını veren üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi
- Maksimum güç yoğunluğu, minimum hidrojen üretim hızını veren maliyeti en düşük katalizörü üretecek üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi
- En ucuz katalizörün üretimi için gerekli üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi

#### **5.4.1. Üretim maliyetlerinden ve hidrojen üretim hızından bağımsız maksimum güç yoğunluğunu veren üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi**

Design Expert programı yardımı ile optimizasyon çalışmaları yapılması planlanmıştır. Bu kapsamda Çizelge 5.8'de bağımsız ve bağımlı parametre değer aralıkları görülmektedir. Üretim ortamı parametreleri ve güç yoğunluğu hariç tüm parametreler deney aralığında seçilirken, güç yoğunluğu için en yüksek değer seçilmiştir.

Design Expert programı sonucu 10 farklı nokta bize çözüm olarak verilmiştir. Optimum nokta için üretim ortamı pH'ı 10,99, sıcaklığı 89,27°C ve kurutma süresi 48,58 saat ve altın oranı % 8,35 olarak belirlenmiştir. Program sonucu güç yoğunluğu değeri 435 mW/cm<sup>2</sup> ve hidrojen üretim hızı 123 ml/dak katalizör maliyeti 79,6 \$ olarak verilmiştir.

Matematiksel sonuçları doğrulamak adına optimum noktalarda katalizör üretilmiş ve 25 cm<sup>2</sup> aktif alanlı hücrede performans testi yapılmıştır. 6. Saatin sonunda alınan veriler Şekil 5.44'de verilmiştir.

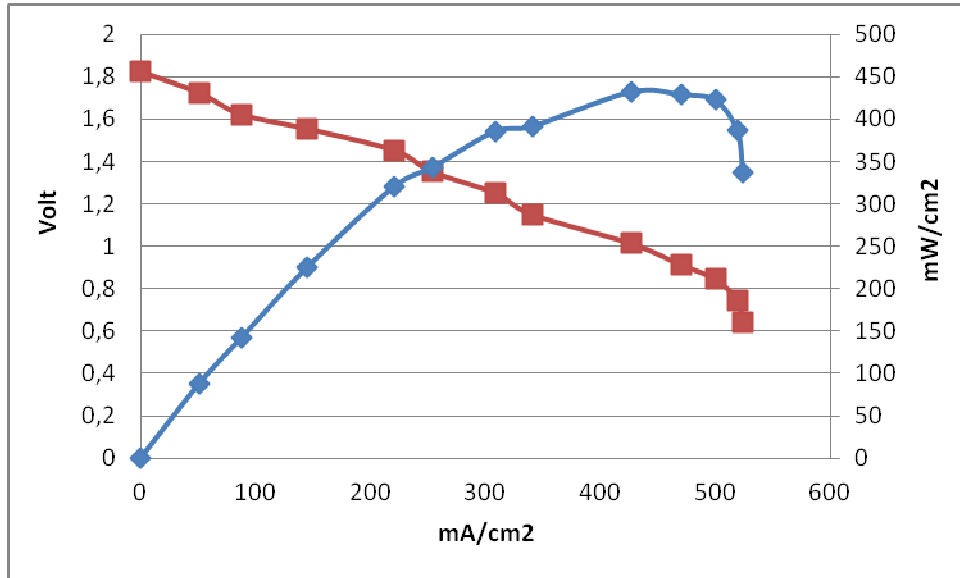
Çizelge 5.8: Optimizasyon parametre aralıkları

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperature	is in range	40	90	1	1	3
pH	is in range	8	12	1	1	3
Drying Time	is in range	6	72	1	1	3
% Au ratio	is in range	1	99	1	1	3
PD	maximize	225	435	1	1	5
HPR	is in range	30	150	1	1	3
Maliyet	is in range	48.0659	95.9945	1	1	3
Cost 2	is in range	0.686632	1.54826	1	1	3
W/gcat.	is in range	45	87	1	1	3

Solutions											
Number	Temperature	pH	Drying Time	% Au ratio	PD	HPR	Maliyet	Cost 2	W/gcat.	Desirability	
1	89.27	10.99	48.58	8.35	435	122.949	79.6	1.0	87	1.000	Selected
2	87.38	11.17	55.97	5.78	435	126.016	78.0	0.9	87	1.000	
3	86.71	8.08	71.91	2.04	435	135.297	79.8	0.9	87	1.000	
4	83.09	9.48	69.63	7.63	435	124.673	77.1	0.9	87	1.000	
5	89.64	9.07	51.15	10.23	435	121.518	81.3	1.0	87	1.000	
6	82.65	9.53	66.43	6.73	435	125.742	76.6	0.9	87	1.000	
7	87.36	9.30	40.31	3.51	435	130.176	78.2	0.9	87	1.000	
8	86.67	8.43	67.14	5.17	435	129.835	79.8	0.9	87	1.000	
9	80.58	9.63	68.94	4.55	435	128.656	75.0	0.9	87	1.000	
10	86.81	10.80	47.73	6.02	435	125.982	77.9	0.9	87	1.000	

Matematiksel sonuçları doğrulamak adına optimum noktalarda katalizör üretilmiş ve 25 cm<sup>2</sup> aktif alanlı hücrede performans testi yapılmıştır. Hidrojen üretim hızı sistem üzerinden ölçülmüş ve 125 ml/dak olarak kaydedilmiştir. Bu değer modelden hesaplanan 122,95 eğerinde oldukça yakındır ve yaklaşık % 2'lik bir hata ile doğru sonuca ulaşılmıştır.



Şekil 5.44: Optimum nokta için performans eğrileri

## 5.4.2. Üretim maliyetlerinden bağımsız, maksimum güç yoğunluğunu ve minimum hidrojen üretim hızını veren üretim ortamı parametrelerinin belirlenmesi

Bilindiği üzere hidrojen çıkışı doğrudan borhidrür yakıt pillerinde istenmeyen bir özelliktir. Etki iki şekilde olmaktadır. Oluşan hidrojen akış kanlarını tıkayarak akışkanın kanallarda akmasını önleyerek ters basınç yaparak pompanın daha fazla güç harcamasına dolayısıyla toplam sistem basıncının ve güç gereksiniminin artmasına neden olmaktadır. Diğer bir etkisi ise oluşan hidrojen moleküllerinin katalizör yüzeylerini kaplayarak reaksiyon oluşmasını engellemesidir. Bu yüzden yakıt pili çalışmalarında hidrojen üretim hızı mümkün oldukça minimumda tutulmaya çalışılmıştır.

Bu kapsamda Çizelge 5.9'da bağımsız ve bağımlı parametre değer aralıkları görülmektedir. Üretim ortamı parametreleri deney aralığında seçilirken, güç yoğunluğu maksimum hidrojen üretim hızı minimum olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.9: Optimizasyon parametre aralıkları ve çözüm

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperature	is in range	40	90	1	1	3
pH	is in range	8	12	1	1	3
Drying Time	is in range	6	72	1	1	3
% Au ratio	is in range	1	99	1	1	3
PD	maximize	225	435	1	1	5
HPR	minimize	30	150	1	1	5
Maliyet	is in range	48.0659	95.9945	1	1	3
Cost 2	is in range	0.686632	1.54826	1	1	3
W/gcat.	is in range	45	87	1	1	3

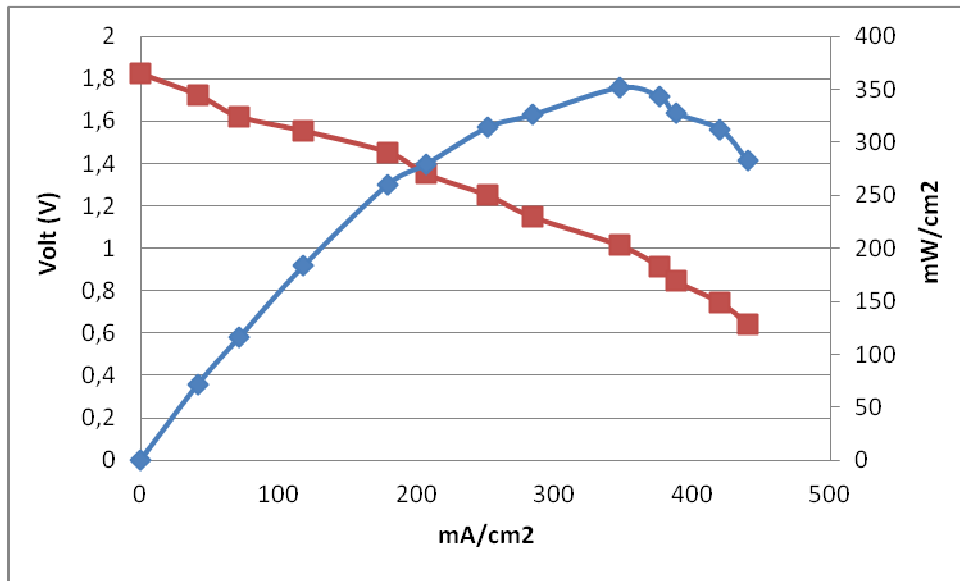
  

Solutions									
Number	Temperature	pH	Drying Time	% Au ratio	PD	HPR	Maliyet	Cost 2	W/gcat.
1	90.00	9.27	61.11	93.54	354.364	30.0015	92.0	1.3	71
2	90.00	9.25	60.73	93.68	354.378	30.001	92.1	1.3	71
3	90.00	9.25	61.78	93.44	354.377	30.0012	92.0	1.3	71
4	90.00	9.29	60.73	93.56	354.407	30.0299	92.0	1.3	71
5	90.00	9.30	60.06	93.73	354.376	30.0009	92.0	1.3	71
6	90.00	9.27	59.81	93.83	354.372	30.0006	92.1	1.3	71
7	90.00	9.31	61.86	93.28	354.382	30.0143	91.9	1.3	71
8	90.00	9.31	59.70	93.78	354.373	30.0066	92.0	1.3	71
9	90.00	9.24	60.43	93.77	354.364	29.9928	92.1	1.3	71
10	90.00	9.25	62.89	93.20	354.358	30.0013	92.0	1.3	71

Çizelge 5.9'da görüleceği üzere üretim ortamı sıcaklığı 90°C, pH 9,27 kurutma süresi 61,11 saat ve altın yüzdesi % 93,54 olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında güç yoğunluğu 354,36 ve hidrojen üretim hızının 30 ml/dak olacağı program tarafından öngörülmüştür. Deneysel doğrulama için belirtilen şartlarda katalizör üretilerek tek hücre testleri yapılmış performans eğrileri ve hidrojen üretim hızları kaydedilmiştir.

Deneysel sonuçta hidrojen üretim hızı 35 ml/dak olarak ölçülmüştür. Bu değer programdan elde edilen 30 ml/dak değerine yakın bir değerdir. 2 değer arasında yaklaşık % 15'lik bir fark vardır. Şekil 5.28 ve Eş.5.3. incelendiği zaman 25-50 ml aralığında deneysel verilerde sapmalar olduğu gözlenmiştir. Düşük debileri ölçerken yapılan deneysel hatalar ve cihazdan kaynaklı hatalar buna sebep olabilir. Ama genel olarak bakıldığı zaman model sonucunda deneysel sonuca yakın bir değer elde edilmiştir. Güç yoğunluğu deneyler sonucu 351 mW/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.(Şekil 5.45.) Bu değer optimum nokta için bulunan değere oldukça yakın bir değerdir.

Bu optimum noktada hidrojen üretim hızı 25 cm<sup>2</sup> de 123 ml/dak değerinden 30 ml/dak değerlerine kadar düşürülmüştür (1 cm<sup>2</sup>'de 3,72 ml daha az hidrojen oluşacak demektir.). Ancak beraberinde güç yoğunluğunda cm<sup>2</sup> de 81 mW düşüş göstermiştir. Yapılacak çalışmada bu iki optimum nokta göz önüne alındığı zaman eğer alan 1000 cm<sup>2</sup> üzerindeyse çıkacak hidrojen miktarı 372 ml daha fazlayken 81 watt daha fazla güç üretilecektir. Bu değer kritik bir değerdir eğer çalışma alanı 1000 cm<sup>2</sup> üzerine çıkarsa sistemi besleyecek pompanın güç sarfiyatı artacak ve optimum nokta değişmesi ile artacak güç değeri pompa sarfiyatını karşılayamayacaktır.



Şekil 5.45: İkinci optimum nokta için performans eğrileri

### 5.4.3. Maksimum güç yoğunluğu, minimum hidrojen üretim hızını veren maliyeti en düşük katalizörü üretecek üretim ortamı parametrelerin belirlenmesi

Yakıt pili genelinde teknik dezavantajların yanında bir diğer dezavantaj da maliyetten kaynaklı dezavantajlardır. Yakıt pili modül maliyet analizlerinde en yüksek maliyetinin katalizörden kaynaklandığı bilinmektedir. 3. Optimizasyon noktası belirlenirken en düşük maliyetten en yüksek güç değerini ve minimum hidrojen üretim hızını verecek üretim ortamı şartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Bu kapsamda Çizelge 5.10'da bağımsız ve bağımlı parametre değer aralıkları görülmektedir. Üretim ortamı parametreleri deney aralığında seçilirken, güç yoğunluğu maksimum hidrojen üretim hızı minimum ve maliyet minimum olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.10: Optimizasyon parametre aralıkları ve çözüm

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperature	is in range	40	90	1	1	3
pH	is in range	8	12	1	1	3
Drying Time	is in range	6	72	1	1	3
% Au ratio	is in range	1	99	1	1	3
PD	maximize	225	435	1	1	5
HPR	minimize	30	150	1	1	5
Maliyet	minimize	48.0659	95.9945	1	1	5
Cost 2	is in range	0.686632	1.54826	1	1	3
W/gcat.	is in range	45	87	1	1	3

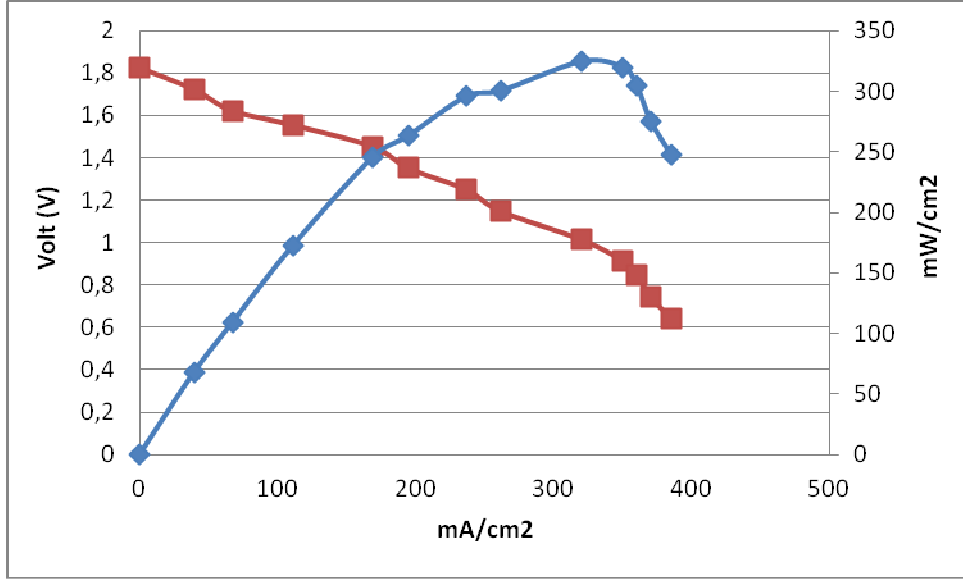
  

Solutions									
Number	Temperature	pH	Drying Time	% Au ratio	PD	HPR	Maliyet	Cost 2	W/gcat.
1	40.00	9.64	34.12	51.22	334.261	75.1675	60.1	0.9	67
2	40.00	9.64	34.41	51.29	334.256	75.1486	60.1	0.9	67
3	40.00	9.66	34.22	50.70	334.66	75.5787	60.0	0.9	67
4	40.00	9.66	33.69	50.52	334.725	75.6621	60.0	0.9	67
5	40.00	9.65	34.68	50.65	334.778	75.6784	60.0	0.9	67
6	40.00	9.65	34.70	51.79	333.884	74.7741	60.2	1.0	67
7	40.00	9.64	33.26	50.86	334.411	75.356	60.0	0.9	67
8	40.00	9.64	34.04	50.43	334.879	75.7941	60.0	0.9	67
9	40.00	9.68	33.26	51.11	334.168	75.1291	60.1	0.9	67
10	40.00	9.62	34.80	52.10	333.705	74.5721	60.2	1.0	67

3. optimum nokta analizinde üretim ortamı sıcaklığı 40°C, ortam pH'ı 9,64 altın oranı % 51,22 ve kurutma süresi 34,12 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında güç yoğunluğu 334,26 mW/cm<sup>2</sup> hidrojen üretim hızı 75 ml/dak ve gram katalizör maliyeti 60 \$ olarak bulunmuştur. Model doğrulması için tek hücre performans testi yapılmıştır (Şekil 5.46.). Şekilde görüleceği üzere deneysel test sonucu güç yoğunluğu 324



mW/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Bu değer modelden elde edilen 334 mW/cm<sup>2</sup> değerinden % 3 sapma göstermiştir. Bu optimum nokta içinde modelimiz %3 'lük bir hata ile doğru sonucu vermiştir.



Şekil 5.46. Üçüncü optimum nokta için performans eğrileri

Optimum nokta 2 ve optimum nokta 3 değerlerini Çizelge 5.11'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.11: Optimum 2 ve optimum 3 noktalarının karşılaştırılması

Parametreler	Opt. Nokta - 2	Opt. Nokta - 3
Sıcaklık (°C)	90	40
pH	9.27	9.64
Kurutma süresi	61.12	34.12
Altın oranı % (Ağırlıkça Altın/Ağırlıkça (Platin+Altın))	93.54	51.22
Güç yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>	354.4	334
Sıcaklık (°C)	90	40
pH	9.27	9.64

Çizelge 5.11: Optimum 2 ve optimum 3 noktalarının karşılaştırılması

Parametreler	Opt. Nokta - 2	Opt. Nokta - 3
Kurutma süresi	61.12	34.12
Altın oranı % (Ağırlıkça Altın/Ağırlıkça (Platin+Altın))	93.54	51.22
Güç yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>	354.4	334
Hidrojen üretim hızı ml/dak	30	75.2
Maliyet (\$/gkat.)	92	60
Maliyet II (\$/W) 1W enerji maliyeti	1.3	0.9
W/g kat.	71	67

Çizelge 5.11’de görüleceği üzere optimum nokta 3’de elde edilen katalizör maliyeti 60 \$ mertebelerine düşmüştür. Diğer önemli bir bağımlı parametre olan \$/g kat. değerine baktığımız zaman 3. Optimum noktada 1W enerji elde etmek için 0,9 \$ harcanırken, optimum nokta 2’de 1 watt için 1.3 \$ harcanmıştır. Maliyet açısından optimum nokta 3 oldukça iyi olmasına karşın hidrojen üretim hızı 75,2 ml/dak değerine yükselmiştir. Buda ortamdaki platin metalinin molünün artmasına bağlı olarak açıklanabilir. Kullanılacak pompanın özelliklerine bağlı olarak cm<sup>2</sup> başına elde edilecek güç artışı ile oluşan hidrojenden kaynaklı basıncı yenmek için harcanan gücün beraber değerlendirilerek optimum noktaya karar vermek gerekmektedir.

#### 5.4.4. En ucuz katalizörün üretimi için gerekli üretim ortamı parametrelerin belirlenmesi

4. optimum nokta için güç yoğunluğu ve hidrojen üretim hızı gibi parametreler dikkate alınmadan en ucuz katalizör üretimi için gerekli parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma sonucu üretilecek katalizör, katalizör harici sistem parametrelerin belirlenmesine, membran çalışmalarında ve fazla miktarda katalizör kullanımı gerektiren sistem analizlerinde kullanılabilir.

Bu kapsamda Çizelge 5.12'de bağımsız ve bağımlı parametre değer aralıkları görülmektedir. Üretim ortamı parametreleri, güç yoğunluğu, hidrojen üretim hızı deney aralığında seçilirken maliyet değerleri minimumda tutulmuştur.

Çizelge 5.12: 4. Optimum nokta, minimum maliyetli katalizör

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Temperature	is in range	40	90	1	1	3
pH	is in range	8	12	1	1	3
Drying Time	is in range	6	72	1	1	3
% Au ratio	is in range	1	99	1	1	3
PD	is in range	225	435	1	1	5
HPR	is in range	30	150	1	1	5
Maliyet	minimize	48.0659	95.9945	1	1	5
Cost 2	is in range	0.686632	1.54826	1	1	3
W/gcat.	is in range	45	87	1	1	3

Solutions									
Number	Temperature	pH	Drying Time	% Au ratio	PD	HPR	Maliyet	Cost 2	W/gcat.
1	40.00	8.00	6.07	1.00	306.972	117.925	50.3	0.8	61
2	40.00	8.03	6.00	1.00	305	117.866	50.4	0.8	61
3	40.00	8.00	6.89	1.00	313.888	118.102	50.4	0.8	63
4	40.00	8.11	6.19	1.00	311.636	117.766	50.5	0.8	62
5	40.51	8.00	6.00	1.00	313.233	118.18	50.5	0.8	63
6	40.00	8.00	8.37	1.23	305	118.211	50.6	0.8	61
7	40.48	8.00	8.75	1.00	317.84	118.769	50.7	0.8	64
8	40.00	8.36	6.01	1.00	305.001	117.305	50.8	0.8	61
9	40.00	8.43	6.00	1.00	309.535	117.207	50.9	0.8	62
10	40.04	8.49	6.00	1.00	309.008	117.146	51.0	0.8	62

Çizelge 5.12'de görüleceği üzere katalizör maliyetleri 50 \$ mertebelerine kadar düşmüştür. Katalizör gram fiyatı düşerken paralel olarak güç yoğunluğu 307 mW/cm<sup>2</sup> ve hidrojen üretim hızı 118 ml/dak değerindedir. Optimum nokta 2 ile optimum nokta 4'ün karşılaştırılması Çizelge 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.13: Optimum 2 ve optimum 4 noktalarının karşılaştırılması

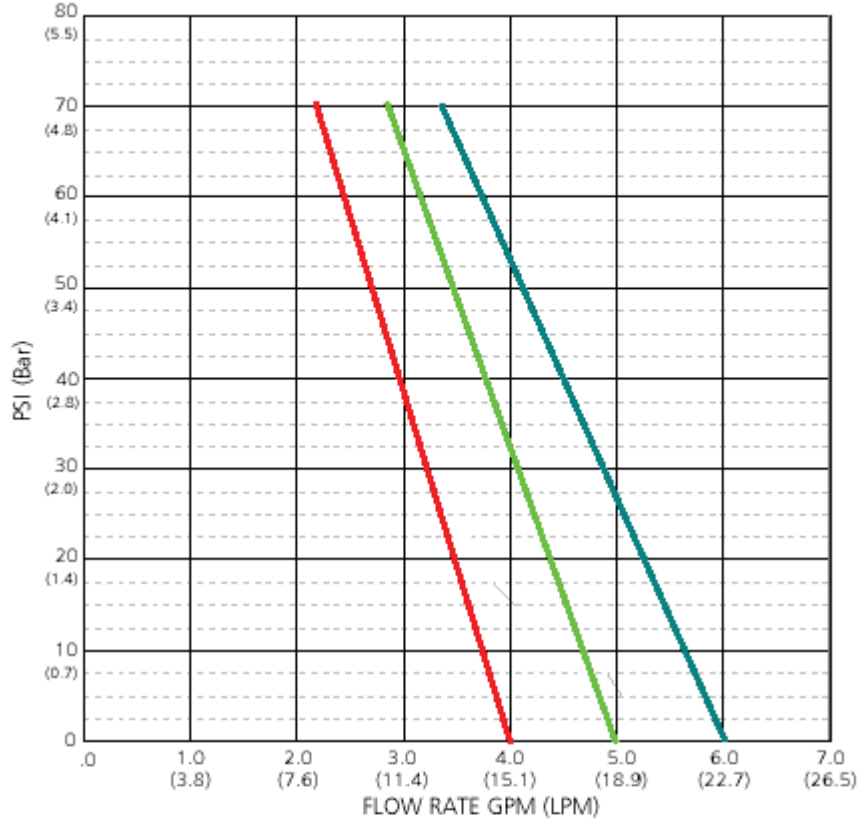
Parametreler	Opt. Nokta - 2	Opt. Nokta - 3
Sıcaklık (°C)	90	40
pH	9.27	8
Kurutma süresi	61.12	6.07
Sıcaklık (°C)	90	40

Çizelge 5.13: Optimum 2 ve optimum 4 noktalarının karşılaştırılması (Devam ediyor.)

Parametreler	Opt. Nokta - 2	Opt. Nokta - 3
pH	9.27	8
Kurutma süresi	61.12	6.07
Altın oranı %	93.54	1
Güç yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>	354,4	306,9
Hidrojen üretim hızı ml/dak	30	117
Maliyet (\$/gkat.)	92	50,3
Maliyet II (\$/W) 1W enerji maliyeti	1,3	0,82
W/g kat.	71	61

Çizelge 5.13'de görüleceği üzere optimum nokta 4'de gram katalizör başına 61 W güç elde edilmekte fakat optimum nokta 2 de aynı gram katalizörde 71 W güç çekilebilmektedir. Bu 20 W'lık güç artışı için yaklaşık 40 \$ daha fazla bir maliye ihtiyaç duyulmaktadır. Optimum nokta 2 için 1 Watt enerji elde etmek için 1,3 \$ harcamak gerekirken optimum nokta 4'de 1 watt enerji elde etmek için 0,82 \$ harcamak yeterli olacaktır. Bu maliyet farkının temel sebebi kurutma süresinden kaynaklanmakta optimum nokta 2 için 61 saat kurutma gerekli iken optimum nokta 4 için 6 saat yeterli olmaktadır. Maliyet açısından optimum nokta 4 iyi olmakla beraber hidrojen üretim miktarı 117 ml/dak en büyük dezavantajıdır. Modül içerisinde üretilen hidrojen sistemi 2 açıdan olumsuz etkilemektedir. Bunlarda ilki oluşan gazın MEÜ yüzeyinde film oluşturarak yakıtın katalizör ile etkileşimini önlemesi diğeri ise kanlarda birikerek akışa direnç oluşturması dolayısıyla hem toplam sistem güç ihtiyacını artırması hem de gerekli yakıtın içeri girmesini önlemesidir. Kanallarda oluşan hidrojeni süpürmek ve içeriye yakıtı beslemek adına pompa daha fazla güç tüketecek buda sistemin toplam güç sarfiyatını artıracaktır. Şekil 5.47'de görüleceği üzere 15 L sıvı beslemek için pompa 0 barda 3,6 Amper (43W), 2 barda 10,9 A

(131W) ve 3,5 barda 14,4 ampere (173W) ihtiyaç duymaktadır. Görüleceği üzere sistemin basıncının 3 bar artması demek faldan 130 W enerji ihtiyacı demektir. Tek hücreli modüllerde gazın atımı kolay olacağı için basınç modül içeriden artmayacaktır. Ancak seri bağlı (tek giriş tek çıkış) modüllerde her hücrede oluşan gaz bir diğer hücreye yakıt ile birlikte girecek ve son hücrelerde reaksiyon olmazken aynı zamanda pompanın çektiği güç de artacaktır.



#### 15.1 LPM

BAR	LPM	AMPS
0	15.1	3.6
0.7	14.2	5.0
1.4	13.3	6.5
2.0	12.3	7.8
2.8	11.3	9.0
3.4	10.3	10.1
4.1	9.3	11.1
4.8	8.3	12.0

#### 18.9 LPM

BAR	LPM	AMPS
0	18.9	5.5
0.7	18.1	7.9
1.4	16.8	9.5
2.0	15.5	10.9
2.8	14.2	12.1
3.4	13.0	13.1
4.1	11.9	14.0
4.8	10.6	14.7

#### 22.7 LPM

BAR	LPM	AMPS
0	22.7	7.4
0.7	21.4	8.3
1.4	20.0	10.1
2.0	18.5	11.6
2.8	17.0	13.0
3.4	15.5	14.4
4.1	14.0	15.2
4.8	12.5	15.6

Şekil 5.47. Farklı debiye basınçlarda pompa güç sarfiyatları

Optimizasyon çalışması isten sistem özelliklerine göre daha fazla da yapılabilir. Elde edilen modellerin yaklaşık % 5 hata ile deney yapmadan bize doğru sonuç vereceğini yukarıdaki optimizasyon çalışmalarında doğrulamış olduk. Optimizasyon çalışması öncesi sistemin toplam hacminin, hücre başı istenen gücün, maliyet değerlerinin ve ne kadar zaman da katalizör üretiminin yapılacağıının bilinmesi bize model üzerinden doğrudan istediğimiz üretim ortamı parametrelerin bulunmasını sağlayacaktır.

### **5.5. Spray yöntemi deneysel tasarımı**

Deneysel optimizasyon çalışmalarına başlamadan önce katalizör yapısına etkisi olacağını düşündüğümüz 3 ana parametrenin ayrı ayrı etkisini (Sıcaklık, gaz debisi, çözelti debisi) inceleyerek deneylere başlanmıştır.

Bu üç parametre öncelik olarak karşılaştırıldığı zaman, tüp fırının yatay durması göz önüne alınarak ilk parametre olarak gaz debisinin incelenmesi, böylece tüp fırın çıkışına kadar katalizör parçacıkların ulaşmasının sağlanması hedeflenmiştir.

#### **5.5.1. Gaz debisi:**

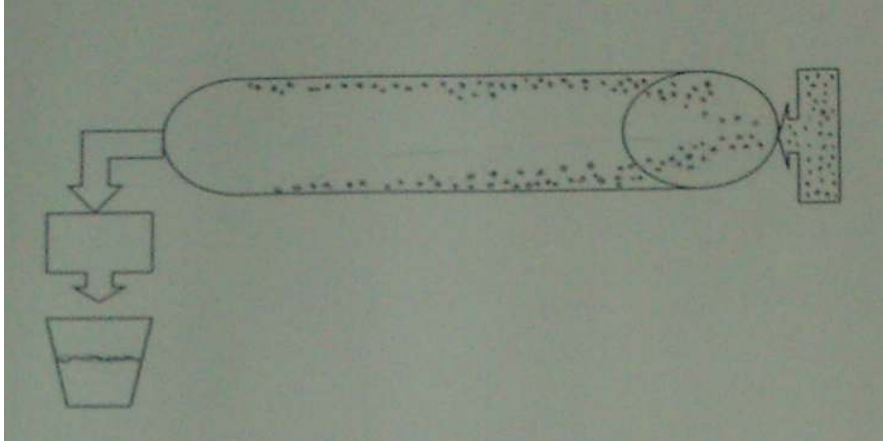
Gaz debisi için yapılan literatür çalışmaları ve fırının çapı hesaba katılarak minimum 5 L/dak ve maksimum 50L/dak olarak çalışılmasına karar verilmiştir. Bu kapsamda gaz debisi deneyleri debi sırayla 5L/dak (D5), 25L/dak (D25) ve 50 L/dak D(50) olarak ayarlanmıştır. Bu esnada sıcaklık ortalama değer olarak 750°C de çözelti debisi de 25ccm de sabit tutulmuştur.

Deneylere ilk olarak malzeme sarfiyatı da hesaba katılarak sadece karbon içeren çözelti hazırlanarak başlanmıştır. Böylece sistemin ilk olarak çalışabilirliği test edilecektir. Testler sonucunda tekrar hedeflenen katalizör PtAu/C üretimine başlanacaktır.

Gaz debileri tüp fırın girişindeki akış kontrolörü ile ayarlanarak sadece % 20 karbon içeren sulu çözelti fırına beslenmiştir. Fırın sıcaklığı 750°C ve çözelti besleme hızı 25 ccm dir.

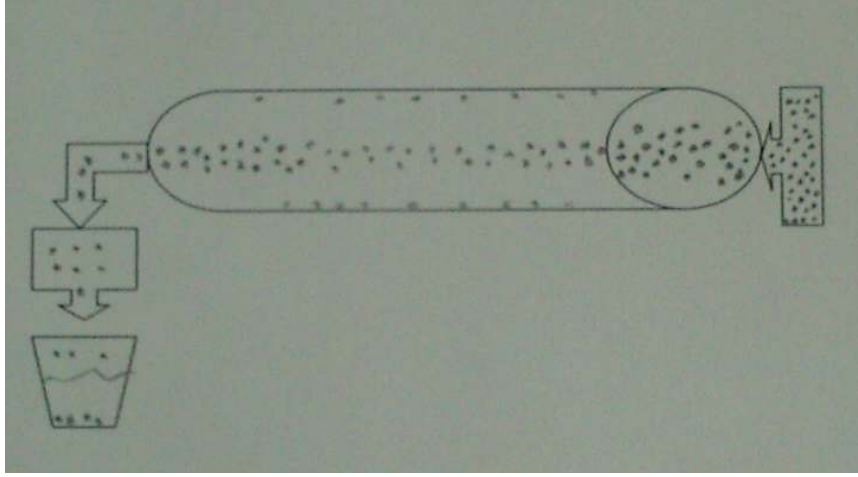
Deney seti D5 de gaz debisi 5L/dak değerine ayarlanmıştır. Atomizer içeriine yaklaşık 100 ml çözelti eklenmiştir. Çözelti içersinde yaklaşık 20 mg karbon bulunmaktadır. 4 dakika sonunda atomizer deki ürün tamamen tükenmiştir. Toplama kabı içersinde gözle görünen herhangi bir karbon parçacığına rastlanmamıştır.

Santrifüj işlemleri sonucunda da herhangi bir karbona rastlanmamıştır. Bu nedenle sistem sökülüş ve karbonun cam yüzeyde tutunduğu gözlenmiştir (Şekil 5.48.). Bu deneysel çalışma sonucunda karbonun yüzeyde dağılımı da incelenerek 5 L/dak bu uzunlukta bir fırın için yeterli besleme olmadığı kanısına varılmıştır.



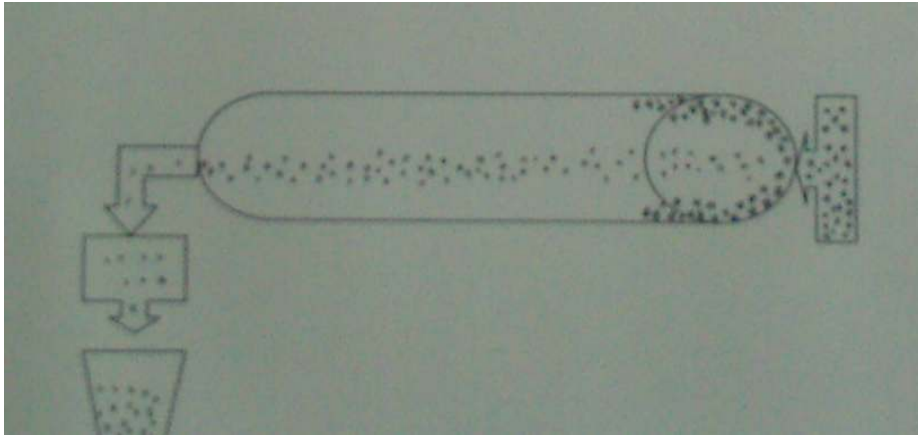
Şekil 5.48: D5'olu deneye ait şekil (gaz debisi 5L/dak)

Deney seti D25 de gaz debisi 25 L/dak olarak ayarlanmıştır. 4 dakika sonunda atomizer haznesindeki tüm çözelti bitince saklama kabı çıkartılmış ve gözlemlenmiştir. Parçacık toplama kabında karbon parçacıklarının yüzdüğü görülmüştür. Mümkün olduğu kadar toplama kabındaki tüm karbon alınarak santrifüjlenip kurutulmuştur. Son tartımda 12 mg karbon ölçülmüştür. Bir önceki akış hızına göre karbonun toplanabilmesi sağlanabilmesine karşın yaklaşık % 50'lik kayıp olması malzeme sarfiyatı açısından istenen bir değer değildir. Ancak çözelti akış hızı ile de oynanarak bu değer artırılabilir hesaplanmaktadır. Sistem söküldüğü zaman karbonun bir kısmının yine tüp fırın çeperinde biriktiği gözlenmiştir (Şekil 5.49.).



Şekil 5.49: D25'nolu deneye ait şekil (gaz debisi 25 L/dak)

Gaz debisi ile yapılan son deneyde gaz debisi 50 L/dak olarak ayarlanmıştır. Toplama kabında katalizör biriktiği gözlenmiştir. Yapılan tartım işlemleri sonucunda yaklaşık olarak 8 gram karbonun toplanabildiği ölçülmüştür. Kayıp miktarı %60'lara ulaşmıştır. Sistem söküldüğü zaman karbonun atomizer çıkışı ve gaz besleme çıkışında hızlı bir şekilde çeperele serpildiği gözlenmiştir (Şekil 5.50.).



Şekil 5.50: D50 nolu deneye ait şekil (gaz debisi 50 L/dak)

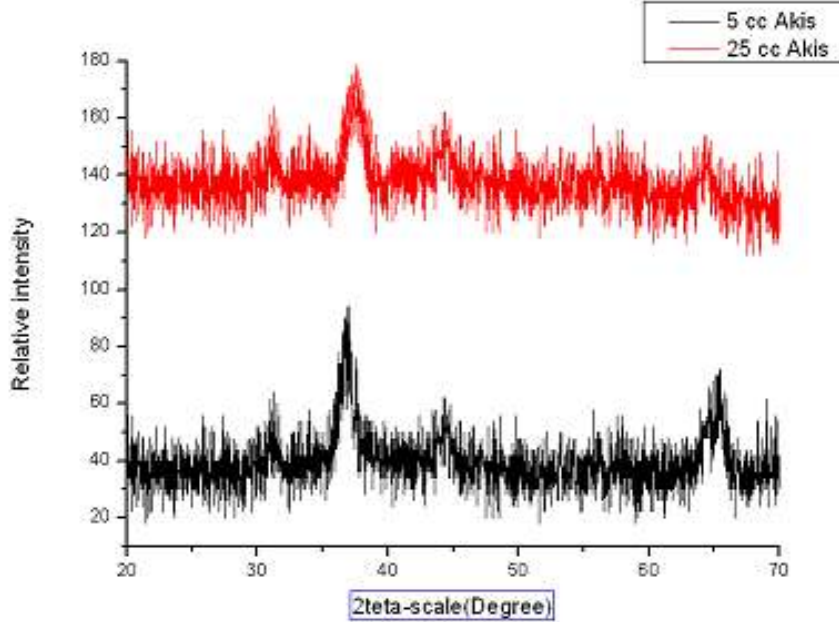
Planlanan deneylere devam etmeden yapılan deneylerde daha öncekilere nazaran daha iyi sonuç veren 25L/dak azot beslemeli deney Pt/C katalizörünün üretimi için denenmiştir. Burada hedef asıl deneyler öncesi sistem hakkında bir bilgi edinmektir.



### 5.5.2. Çözeltinin hazırlanması:

% 20 lik PtAu/C katalizörü için 80 mg karbon ile 20 mg Pt ve Au metali kullanılacaktır. 200 ml su içersine 80 mg karbon eklenmiş iyice ıslandıktan sonra üzerine 20 mg istenen bileşende Pt ve Au içeren Pt tuzu ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) ve Au tuzu eklenmiştir. Atomizere eklenen çözelti için besleme hızı sırasıyla ml/dak 25 ml/dak ve 50 ml/dak olarak ayarlanmış ve fırın sıcaklığı  $750^\circ C$ 'e sabitlenmiştir.

Her üç deneysel çalışmadan elde edilen numuneler XRD ve BET analizine yollanmış ayrıca tek hücre performans testleri yapılmıştır. Analiz sıralaması olarak önce XRD analizi yapılmış analiz sonucuna göre BET ve tek hücre performans testleri paralel yürütülmüştür. Analiz sonuçlarına besleme hızı 5 ve 25 ml/dak olan deney setinde XRD sonuçlarına göre amorf yapı gözlenmesine rağmen 50 ml/dak atomizer hızında Au ve Pt ayrı ayrı gözükmetedirler. Çözeltinin tüp fırından çok hızlı geçmesi beklenen reaksiyonların olmasını önlemiş, Pt ve Au metallerinin alaşıma dönüşmeden karbon yüzeyinde tutunarak reaksiyon sonlanmıştır.



Şekil 5.51: 5 ml/dak (D5ccm) ve 25 ml/dak (D25ccm) çözelti beslemeli katalizörlere ait XRD eğrileri

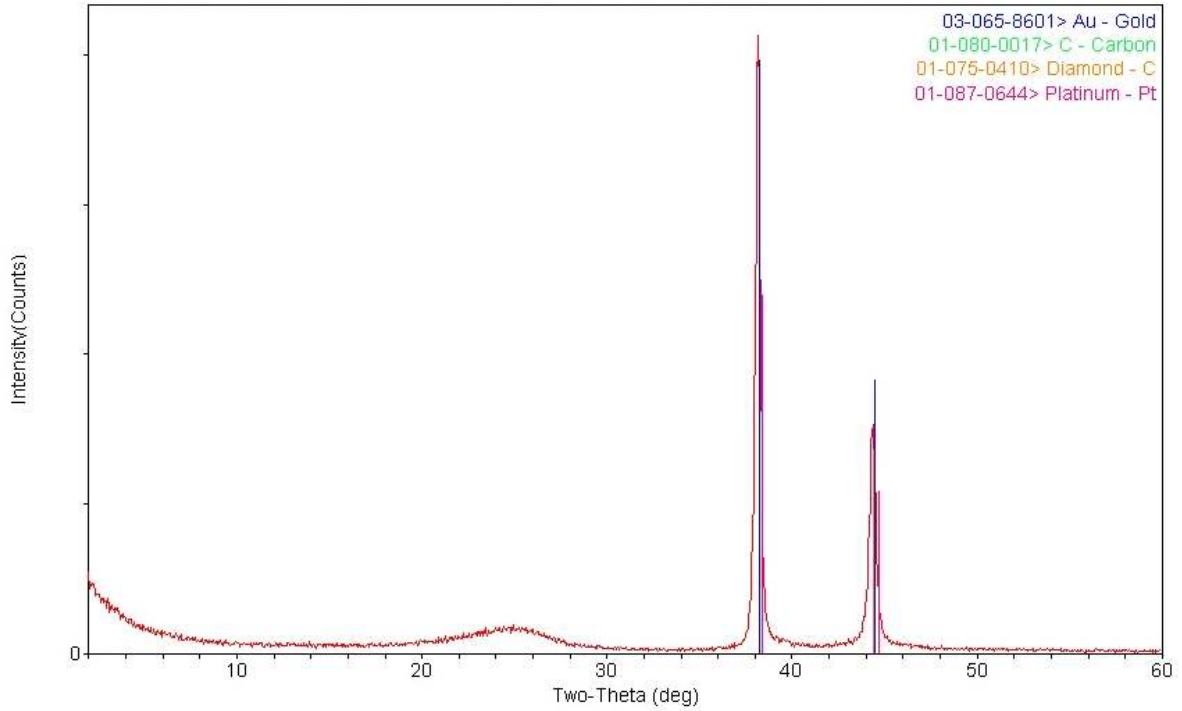
D5ccm ve D25ccm kodlu katalizör XRD sonuçlarına göre 25 ml/dak'da üretilen katalizörlerin tanecik boyutları 5 ml/dak'da üretilen katalizörlere nazaran daha

küçüktür (Şekil 5.51.). Debye Scherrer-Bragg formülü ile yapılan tanecik boyutu hesapları ve BET analiz sonuçları Çizelge 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.14: Hazırlanan katalizörlerin BET, XRD ve güç yoğunlukları

Katalizör Adı	XRD-Tanecik Boyutu nm	BET m <sup>2</sup> /g	Güç Yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>
D5ccm	40nm	100	110
D25ccm	21nm	120	140

50 ml/dak atomizer hızında üretilen katalizöre ait XRD sonucu şekilde görülmektedir. Görüldüğü üzere Pt ve Au doruk noktalarında ayrı ayrı görülmektedir (Şekil 5.52.).



Şekil 5.52: 50 ml/dak çözelti beslemeli katalizöre ait XRD

Yapılan tekrar deneylerinde atomizer kafasında tıkanma olmuştur. İsopropil alkol ile kafa birkaç temizlendikten sonra karışım tekrar atomize edilmeye çalışılmış ancak tekrar tıkanma olmuştur.

Atomizerde kaynaklanan sorunun yüksek molekül ağırlıklı metallerin atomizer kafasına tıkanmasına bağlı olarak işlevsiz bırakması olarak tespit edilmiştir.

### 5.5.3. Deney Sisteminin Değiştirilmesi

Atomizerin tıkanması gerekse tüp fırınının yatay olması nedeniyle karşılaşılan sorunlar nedeniyle deney sisteminin yeniden oluşturulmasına karar verilmiştir. Bu kapsamda TÜBİTAK MAM EE yakıt pili bünyesinde bulunan SOFC deney düzeneği (Şekil 5.53.) tez kapsamında modifiye edilerek çalışmalara başlanmıştır.



Şekil 5.53: MAM bünyesinde bulunan SOFC test düzeneği

Atomizer olarak elektronik sistem yerine el ile kontrol edilebilen (manuel) atomizer kullanılmıştır. (Şekil 5.54). Fırının dik olması çözeltinin aşağıya doğru daha rahat akmasını dolayısıyla daha rahat toplanmasını sağlayacağı hedeflenmiştir.



Şekil 5.54: Elle çalışan atomizer (Manuel atomizer)

Ancak manuel atomizer kullanılması bizim deney parametrelerimizin değişmesine sebep olmuştur. Şekilde 5.54'de görüldüğü üzere kullanılan atomizer tetiklemesi el ile kontrol edilmektedir. Çalışma basıncı maksimum 0,5 bar olan bu atomizer için deneyler boyunca tetik sürekli açık konumuna getirilmiş ve hava debisi ile oynanarak akış hızı ayarlanmıştır. Deneyler boyunca 2 parametre sıcaklık ve gaz basıncı ile oynanarak katalizör üretim testlerine başlanmıştır (Çizelge 5.15.). Şekil 5.55'de deneylerde kullanılan düzenek görülmektedir.



Şekil 5.55: Spray piroliz deney düzeneği

Çizelge 5.15: Spray piroliz yöntemi parametre ve aralıkları

Parametre Adı	Minimum Değer	Maksimum Değer
Gaz Debisi L/dak	0	40
Sıcaklık (C)	400	1000

Üretilen katalizörler ilk önce CV analizi yapılmış, reaksiyon gözlenen katalizörler performans testine tabi tutulmuştur. Testler sonucu en iyi performans veren katalizör BET, XRD ve TEM analizine yollanması planlanmıştır. Bu sıralama yapılmasındaki en önemli sebep BET, XRD, TEM çekim işlemlerinin yaklaşık bir ay sürmesi nedeniyle zamandan kazanmaktır.

#### 5.5.4. Deneysel planlama:

Deneysel tabloda sıra baz alınarak yürütülmüştür. Deneysel planlama Design Expert 6.0 programı tarafından yapılmıştır. Deneysel boyutlarda tezin ilk kısmında elde edilen maksimum güç yoğunluğunu minimum hidrojen çıkışı veren Pt (7) Au (93)/C katalizörle çalışmalara devam edilmiştir. Çizelge 5.16'da Design Expert programı ile oluşturulan 2 parametre için deney setleri görülmektedir.

Çizelge 5.16: Spray piroliz deneyleri Design Expert deney setleri

Std	Run	Block	Factor 1 A:Gaz debisi L/dak	Factor 2 B:Fırın Sıcaklığı C	Response 1 Güç yoğ.	Response 2 Hidrojen Üretim
2	2	Block 1	40.00	400.00		
7	6	Block 1	20.00	400.00		
1	11	Block 1	0.00	400.00		
12	4	Block 1	20.00	700.00		
9	5	Block 1	20.00	700.00		
13	7	Block 1	20.00	700.00		
11	9	Block 1	20.00	700.00		
10	10	Block 1	20.00	700.00		
6	12	Block 1	40.00	700.00		
5	13	Block 1	0.00	700.00		
3	1	Block 1	0.00	1000.00		
8	3	Block 1	20.00	1000.00		
4	8	Block 1	40.00	1000.00		

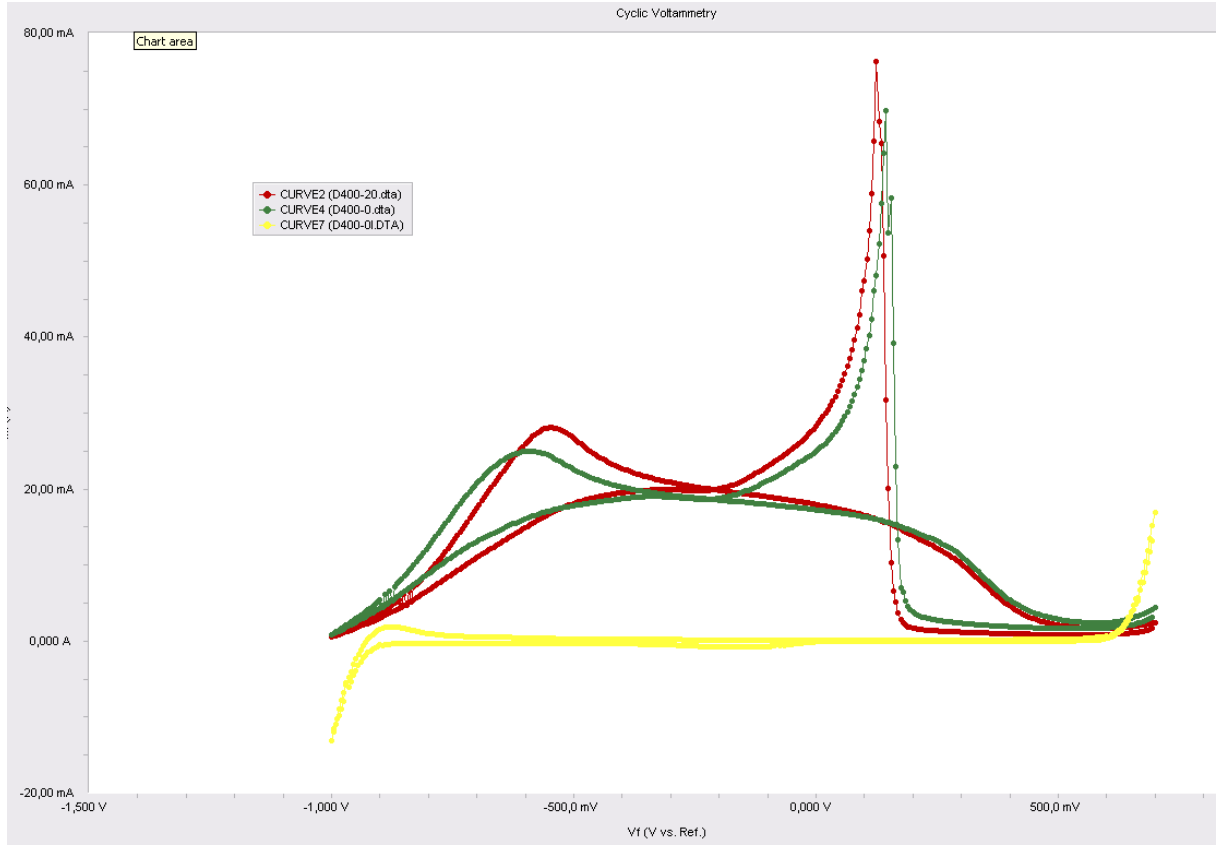
Deneyler boyunca ilk olarak fırın sıcaklığı sabit tutularak gaz debisi ile oynanmıştır. İlk deney setinde 400°C sıcaklıkta sabit tutulan fırına sırasıyla 40 L/dak, 20 L/dak azot beslenmiş ve son deneyde ise azot beslenmeyerek doğrudan atomizerin besleme hızı üzerinden deney tamamlanmıştır. Elde edilen katalizörler toplama kabındaki su içerisinden santrifujlenerek alınmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Oda sıcaklığında ki kurutma işleminin sebebi dışarıdan tekrar ısıl işlem yaparak yapının değiştirilmek istenmemesidir.

İkinci set deneylerde tüp fırın sıcaklığı 700°C olarak ayarlanmış ve katalizör çözeltisi tüp fırına belirlenen gaz akış hızları ile beslenmiştir. Son sette ise fırın sıcaklığı 1000°C'e sabitlenerek deneyler bir önceki setlerdeki gibi tekrarlanmıştır.

#### 5.5.5. Deney Sonuçları CV analizleri :

CV çekim işlemleri sırasında tezin ilk kısmında kullanılan yöntem ve cihaz kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 500 mV civarında beklenen oksidasyon piki, Şekil 5.56'da görüldüğü üzere 400°C tüp fırın sıcaklığında yalnız 20 L/dak ve serbest akış hızında görülmüş ancak 40 L/dak besleme hızında pik görülmemiştir. Pikin olmayışı katalizör elde edilemeyeşine bağlanabilir. Bu nedenle D400-40 kodlu numuneden bir miktar ayrılarak XRD analizi için saklanmıştır. CV deki sorunlar da

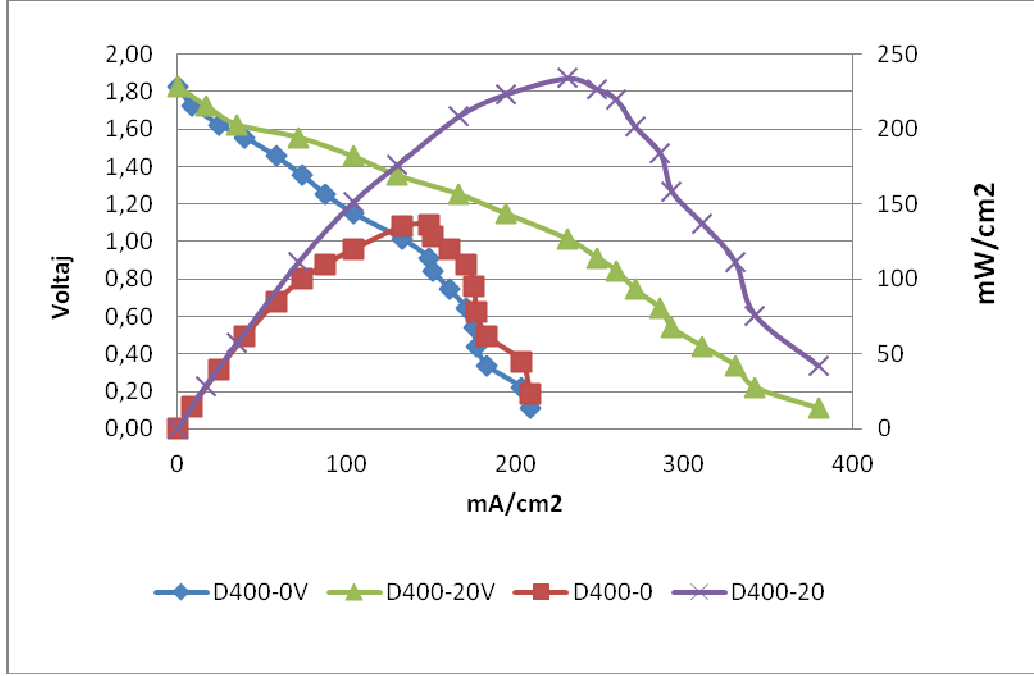
göz önüne alınarak bu üç tip ürün içinde membran elektrot üniteleri hazırlanmış ve tek hücre testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.56: 400 °C fırın sıcaklığı ve farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait CV eğrileri

Tek hücre testleri numune başına yaklaşık 1 gün sürmektedir. İki plaka arasına yerleştirilen membran elektrot ünitesi 3 torq ile sıkıştırılmış ve gerekli bağlantıları yapılmıştır. Performans testleri başlamadan önce sistem 2M NaOH çözeltisi 1 saat boyunca geçirilerek membranın şartlanması sağlanmıştır. Performans testleri boyunca anot tarafından 6M NaOH çözeltisi içinde 1M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi, katot tarafından % 3 sülfürik asit çözeltisi içerisinde 5M hidrojen peroksit çözeltisi beslenmektedir ve pil sıcaklığı 60°C'dir. Yakıt besleme hızları 3 ml/dak olarak ayarlanmıştır. Her saat başı veri alınarak değerler kaydedilmiştir. 5. Saatin sonunda sistem tamamıyla şartlanmıştır ve zamanla değerlerde bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

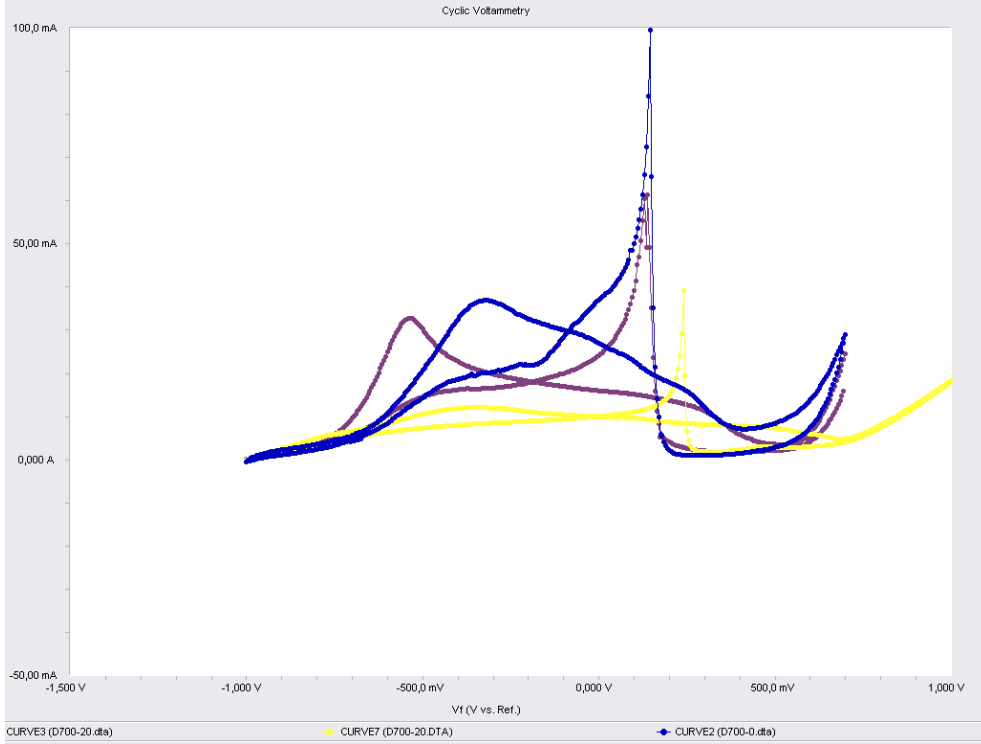
Deney sonuçları Şekil 5.57’de verilmiştir. Görüleceği üzere CV analizleri ile paralellik göstermektedir. CV analizinde oksidasyon piki vermeyen katalizör performans testlerinde de voltaj vermemiştir.



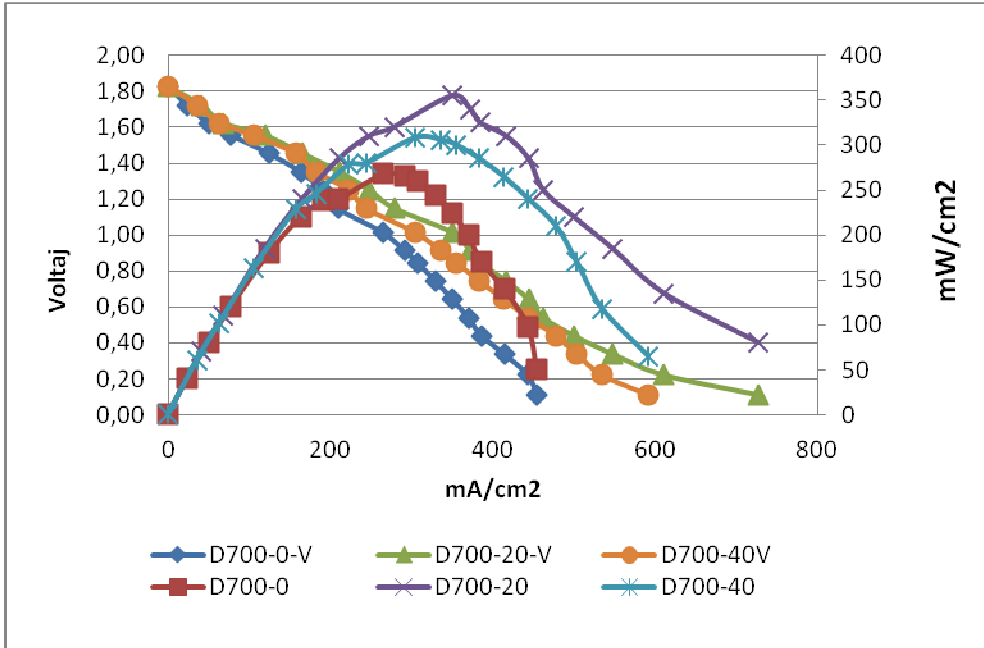
Şekil 5.57: Katalizörlere ait performans eğrileri

Deneyin ikinci kısmında ise tüp fırın sıcaklığı 700°C 'e ayarlanmıştır. 3 farklı gaz besleme hızında deneyler yapılmış ve numuneler alınmıştır. CV analizleri ve tek hücre performans test sonuçları Şekil 5.58 ve Şekil 5.59'da verilmiştir.





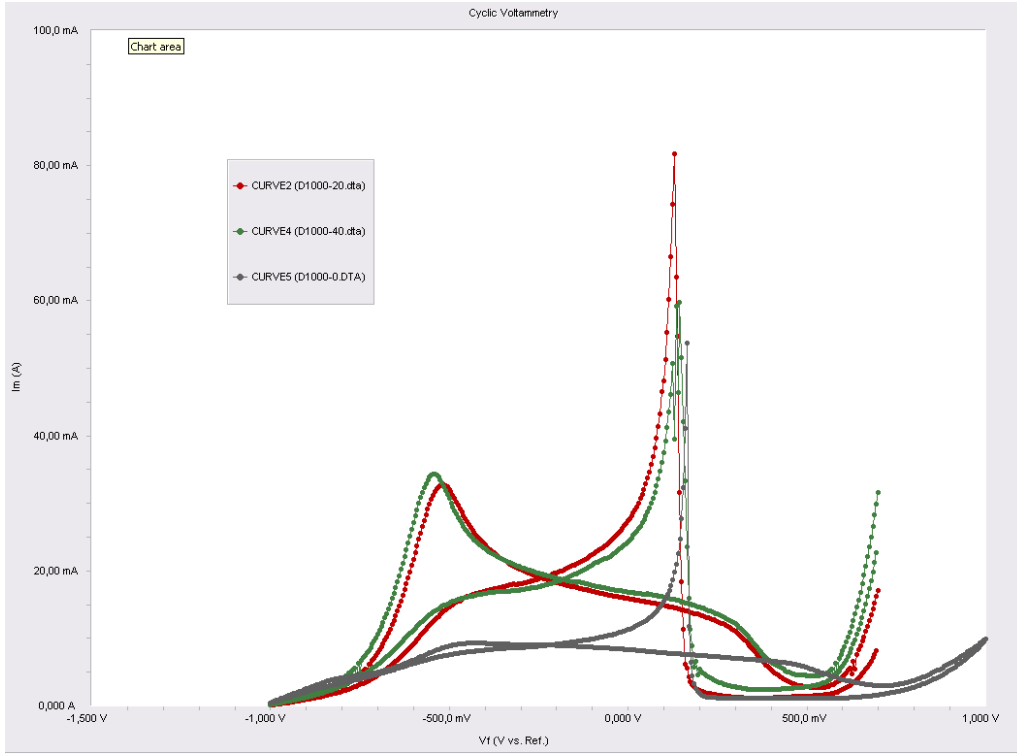
Şekil 5.58: 700°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait CV eğrileri



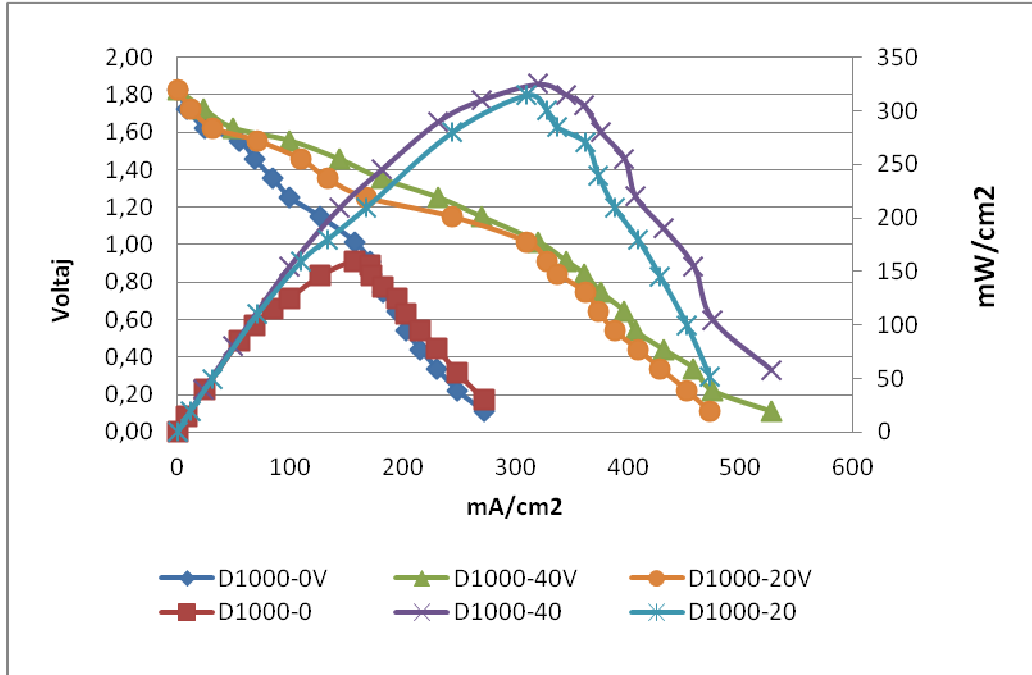
Şekil 5.59: 700°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait performans eğrileri

Deneyin 3. Basamağında ise fırın sıcaklığı 1000°C set edilerek deneyler tekrar edilmiştir. 3 farklı gaz besleme hızında deneyler yapılmış, CV analizleri ve tek hücre

performans testleri yapılmıştır. CV ve tek hücre test sonuçlarına ait eğriler Şekil 5.60 ve 5.61’de verilmiştir.



Şekil 5.60: 1000°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait CV eğrileri



Şekil 5.61: 1000°C farklı gaz debilerinde üretilen katalizörlere ait performans eğrileri

3 set deney sonucunda güç yoğunlukları 1,0 V değerinde ve 5. saat verileri olarak kaydedilmiş ve Çizelge 5.17'ye işlenmiştir.

Her deney sırasında 1 V değerinde hidrojen çıkış hızları da kaydedilerek programa bağımlı değişken olarak Çizelge 5.17'ye işlenmiştir.

Çizelge 5.17: Design Expert'te planan deney sonuçları

Std	Run	Block	Factor 1 A:Gaz debisi L/dak	Factor 2 B:Fırın Sıcaklığı C	Response 1 Güç yoğ.	Response 2 Hidrojen Üretim
2	2	Block 1	40.00	400.00	0	
7	6	Block 1	20.00	400.00	234	80
1	11	Block 1	0.00	400.00	138	75
12	4	Block 1	20.00	700.00	354	20
9	5	Block 1	20.00	700.00	340	24
13	7	Block 1	20.00	700.00	350	26
11	9	Block 1	20.00	700.00	348	22
10	10	Block 1	20.00	700.00	352	28
6	12	Block 1	40.00	700.00	306	30
5	13	Block 1	0.00	700.00	282	48
3	1	Block 1	0.00	1000.00	160	53
8	3	Block 1	20.00	1000.00	314	41
4	8	Block 1	40.00	1000.00	325	32

Elde edilen katalizörlerden performans vermeyen D400-0, en yüksek performans veren D700-20 ve az performans veren D40-40 XRD, BET analizlerine yollanmıştır.

Deney sonuçları Design Expert programına işlenmiş ve istatistiksel analiz çalışmalarına başlanmıştır.

Deney sonuçları program üzerinden analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar doğrultusunda quadratic model en uygun model olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre model oluşturulmuş ve formüle edilmiştir. Deneysel doğruluk  $R^2$  0,96 olarak hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlara göre elde edilen basit eşitlikler güç yoğunluğu için Eş.5.8. Hidrojen üretim hızı için Eş.5.9'da verilmiştir.

$$\text{Güç yoğunluğu (mW/cm}^2\text{)} = -239,83105 + 3,46575 * \text{GasDebisi} + 1,38108 * \text{sicaklik} - 0,16829 * \text{Gas Debisi}^2 - 9,70167\text{E-}004 * \text{Sicaklik}^2 + 6,90639\text{E-}003 * \text{Gas Debisi} * \text{Sicaklik} \quad (5.8)$$

Sıcaklık : Fırın sıcaklığı °C

Gaz debisi : Tüp fırına beslenen Azot debisi L/dak

Eş.5.8'e ait istatistiksel veriler Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18: Spray piroliz ile üretilen katalizör güç yoğunluğu modelinin istatistiksel verileri

Response: mW/cm<sup>2</sup>

\*\*\* WARNING: The Cubic Model is Aliased! \*\*\*

**Sequential Model Sum of Squares**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	3.809E+005	1	3.809E+005			
Linear	9091.45	2	4545.72	2.65	0.1244	
2FI	587.83	1	587.83	0.32	0.5890	
Quadratic	13898.96	2	6949.48	44.10	0.0003	Suggested
Cubic	820.23	2	410.12	13.10	0.0175	Aliased
Residual	125.20	4	31.30			
Total	4.054E+005	12	33787.00			

"Sequential Model Sum of Squares". Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

**Lack of Fit Tests**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Linear	15307.02	5	3061.40	97.81	0.0003	
2FI	14719.19	4	3679.80	117.57	0.0002	
Quadratic	820.23	2	410.12	13.10	0.0175	Suggested
Cubic	0.000	0				Aliased
Pure Error	125.20	4	31.30			

"Lack of Fit Tests". Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

**Model Summary Statistics**

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	41.41	0.3707	0.2309	-0.5489	37984.23	
2FI	43.08	0.3947	0.1677	-2.3788	82861.24	
Quadratic	12.55	0.9614	0.9293	0.5192	11790.49	Suggested
Cubic	5.59	0.9949	0.9860			+ Aliased

$$\text{Hidrojen Üretim hızı (ml/dak)} = +227,57382 - 0,073973 * \text{Gaz debisi} - 0,50302 * \text{Fırın Sıcaklığı} + 0,021199 * \text{Gaz debisi}^2 + 3,33105\text{E-}004 * \text{Fırın Sıcaklığı}^2 - 1,41553\text{E-}003 * \text{Gaz debisi} * \text{Fırın Sıcaklığı} \quad (5.9)$$

Eş.5.9'a ait istatistiksel analiz verileri Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.19: Spray piroliz ile üretilen katalizörler için hidrojen üretim hızı modelinin istatistiksel verileri

Sequential Model Sum of Squares						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	19120.08	1	19120.08			
Linear	1707.57	2	853.78	2.71	0.1199	
2FI	104.85	1	104.85	0.31	0.5946	
<u>Quadratic</u>	<u>2499.48</u>	<u>2</u>	<u>1249.74</u>	<u>32.46</u>	<u>0.0006</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	191.02	2	95.51	9.55	0.0300	Aliased
Residual	40.00	4	10.00			
Total	23663.00	12	1971.92			

"Sequential Model Sum of Squares": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Lack of Fit Tests						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Linear	2795.35	5	559.07	55.91	0.0009	
2FI	2690.51	4	672.63	67.26	0.0006	
<u>Quadratic</u>	<u>191.02</u>	<u>2</u>	<u>95.51</u>	<u>9.55</u>	<u>0.0300</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	0.000	0				Aliased
Pure Error	40.00	4	10.00			

"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

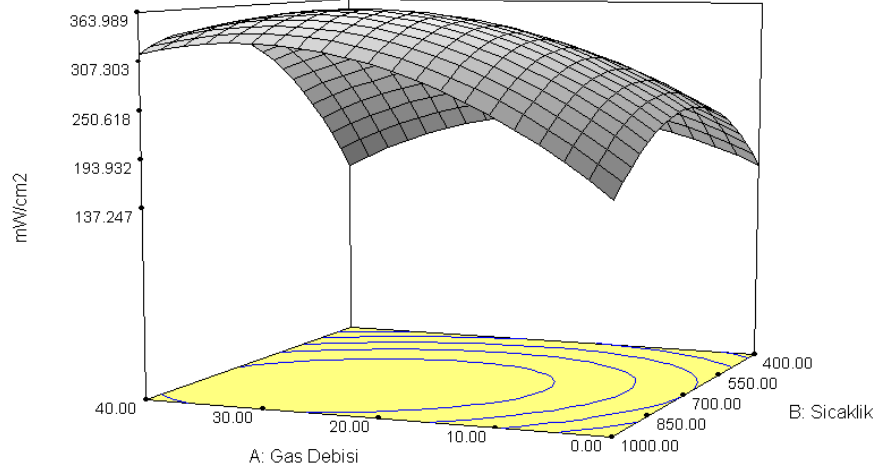
Model Summary Statistics						
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	17.75	0.3759	0.2372	-0.2307	5591.10	
2FI	18.47	0.3990	0.1736	-0.9828	9007.92	
<u>Quadratic</u>	<u>6.21</u>	<u>0.9491</u>	<u>0.9068</u>	<u>0.3839</u>	<u>2798.95</u>	<u>Suggested</u>

### 5.5.6. Spray Yöntemi deneysel sonuçların değerlendirilmesi:

Deneysel sonuçlarını 3 boyutlu grafiğe döktüğümüz zaman Şekil 5.62 elde edilmiştir.

DESIGN-EXPERT Plot

mW/cm<sup>2</sup>  
X = A: Gas Debisi  
Y = B: Sıcaklık



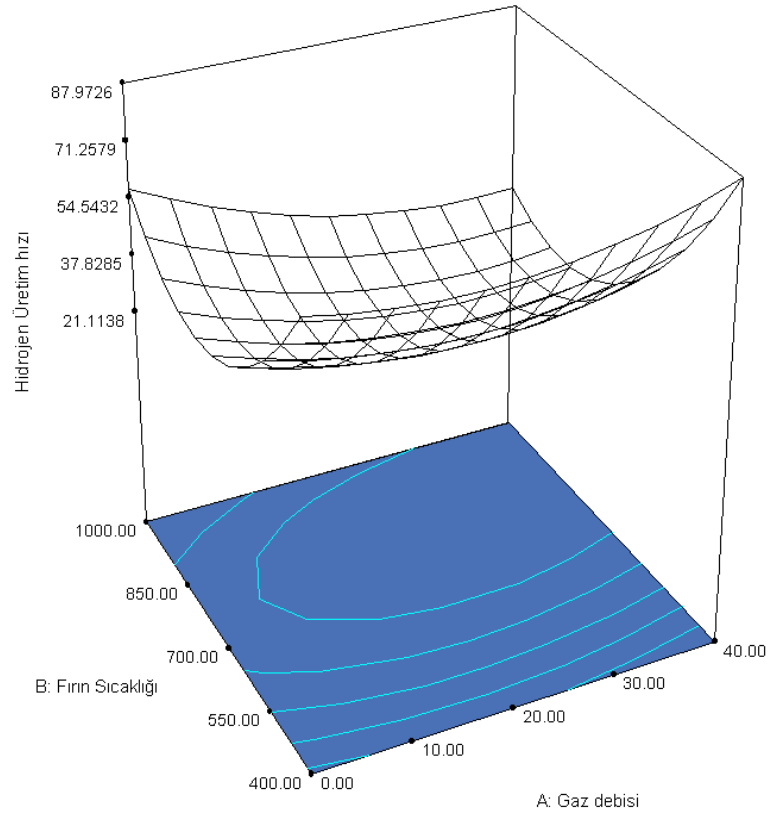
Şekil 5.62. Spray Piroлиз yöntemi sıcaklık ve gaz debisi ile güç yoğunluğunun değişimi

Deneysel sonuçları göstermiştir ki düşük gaz debilerinde sıcaklık artışıyla performans 800°C değerlerine kadar artış göstermekte ancak bu sıcaklık değerinin üstünde sıcaklık artışıyla performans düşmektedir. Düşük gaz debilerinde fırın sıcaklığı 750°C 'nin üzerine çıktıkça karbonun yüksek sıcaklığa maruz kalma süresinin artmasına bağlı olarak karbon korozyonu görülmekte ve performans düşmektedir. Yüksek gaz debilerinde sıcaklık arttıkça performans artmaktadır. Çünkü sıcaklık yüksek olmasına rağmen çözeltinin ve oluşan katalizörün fırın içerisinde kalma zamanı oldukça azdır. Dolayısıyla ancak 900°C ve üstünde karbon korozyonu görülmektedir.

Şekil 5.63'de hidrojen üretim hızının fırın sıcaklığı ve gaz debisi ile değişimi görülmektedir. Fırın sıcaklığının artması ile hidrojen üretim hızı 750°C değerlerine kadar azalmakta ancak fırın sıcaklığı arttıkça hidrojen üretim hızı artmaktadır. Sıcaklık doğrudan yapıyı etkilemektedir ve sıcaklık arttıkça yapıda homojenite önce artmakta sonra ise azalmakta ve topaklaşmalar olmaktadır. Bu nedenle 750°C kritik bir nokta olarak karşımıza çıkmaktadır.

Düşük fırın sıcaklığında gaz debisi arttıkça hidrojen üretim hızı artmaktadır çünkü sıcaklık az olması nedeniyle katalizörün fırında daha fazla kalması gerekmektedir. Ancak debi arttıkça içerde alıkonam süresi azalmakta ve katalizör istenen forma gelememektedir. Yüksek sıcaklıkta ise debi arttıkça katalizör içeride yüksek sıcaklığa uzun süre kaldığı için yapı bozulmaktadır.

Hidrojen Üretim hızı  
X = A: Gaz debisi  
Y = B: Fırın Sıcaklığı



Şekil 5.63: Spray Piroлиз yöntemi sıcaklık ve gaz debisi ile hidrojen üretim hızının değişimi

Design Expert programı üzerinden deney sonuçları için optimizasyon parametre aralıkları Tablo 25'de verilmiştir. Yine Tablo 25'de maksimum güç yoğunluğu minimum hidrojen çıkış hızı için optimum nokta görülmektedir.

Çizelge 5.20: Spray piroliz yöntemi parametre aralıkları ve optimizasyon

Parametre	Hedef	Minumum	Maksimum
Sıcaklık	Aralıkta	400	1000
Gaz Debisi	Aralıkta	0	40
Güç yoğunluğu	En yüksek değer	138	354
Hidrojen Üretim Hızı	En düşük değer	20	80

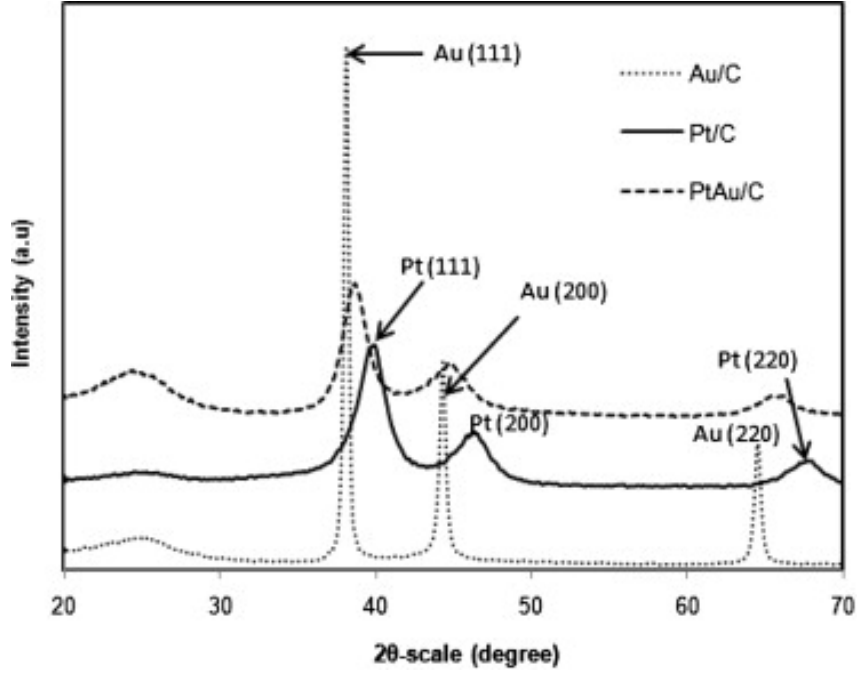
**Solutions**

Number	Gaz debisi	Fırın Sıcaklığı	Güç yoğ. Hidrojen Üretim	Desirability	
1	<u>29.02</u>	<u>816.90</u>	<u>374.347</u>	<u>21.0941</u>	<u>0.991</u> Selected

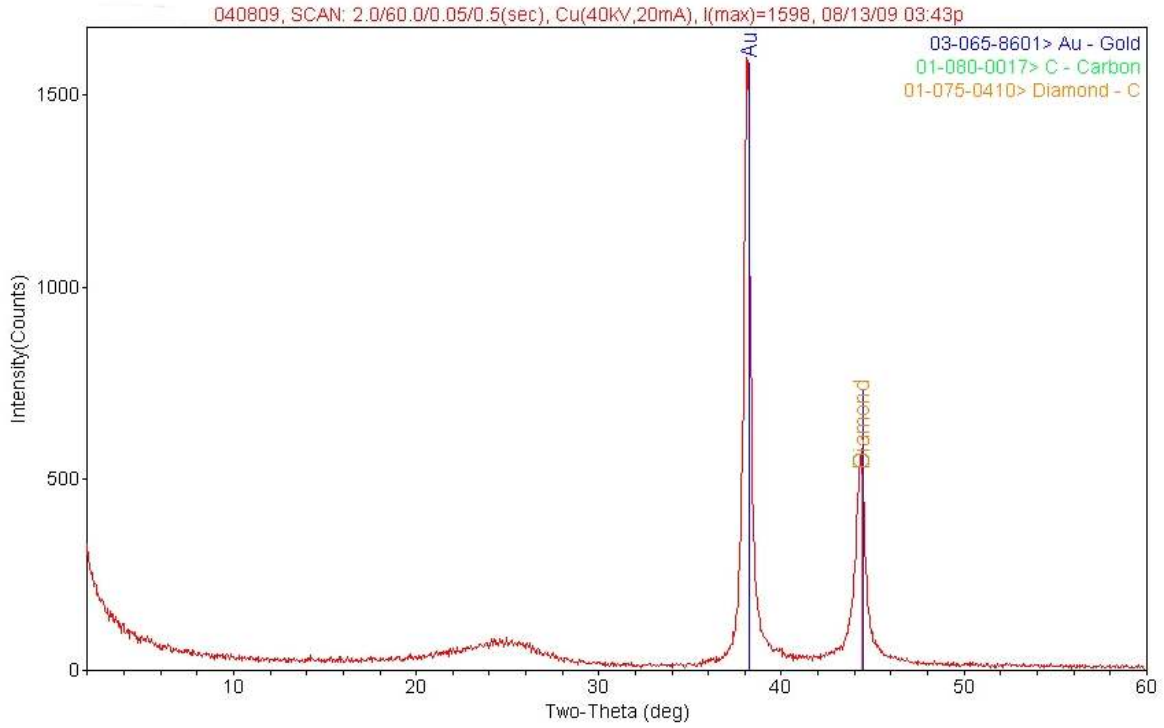
Model sonucu ile deneysel sonucun doğruluğunun karşılaştırılabilmesi için çözümler arasında önerilen çözüm için gerekli deneysel şartlar sağlanarak deney yapılmış ve elde edilen örnek XRD ve TEM analizine yollanmış ve tek hücre performans testi yapılmıştır.

D400-40 kodlu numuneye ait XRD sonucu Şekil 5.65'de verilmiştir. Şekil 5.64'de teorik XRD eğrileriyle Şekil 65'deki XRD'ler karşılaştırıldığında karbon ve altın pikleri ayrı ayrı gözükmemektedir. Pt pikine ise rastlanmamıştır. Varılan kanıya göre sıcaklığın az ve gaz debisinin çok olması ile platin, altın ve karbon içeren çözelti tüp fırından hızlıca geçmiş, sıcaklığın az olması nedeniyle alaşım katalizör oluşumu gözlenemezken, debinin çok olması nedeniyle tüp fırından hızlıca geçerek reaksiyon sonlanmıştır.





Şekil 5.64: Teorik olarak beklenen XRD eğrisi



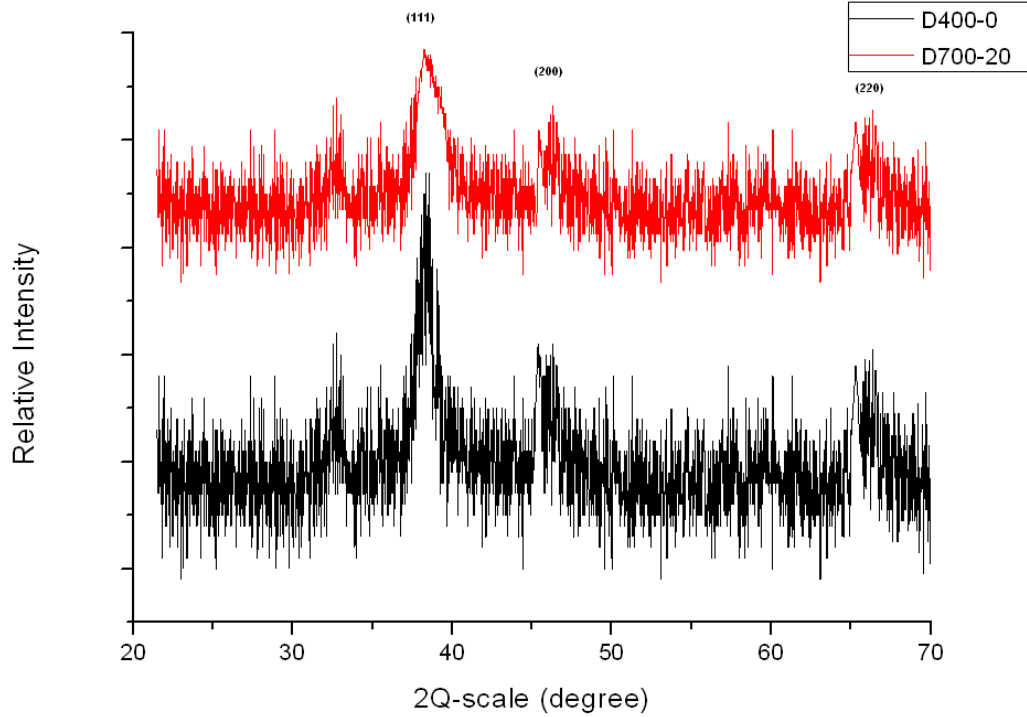
Şekil 5.65: D400-40 kodlu numuneye ait XRD sonucu

Deneyle sonuçunda en yüksek performans değeri veren D700-20 ve en düşük performans veren D400-0 kodlu katalizörler için XRD sonuçlar incelendiğinde (Şekil

5.66) her iki katalizöründe alaşım formunda olduğu ancak D700-20 kodlu katalizörün tanecik boyutunun daha ufak olduğu görülmüştür. Debye Scherrer-Bragg formülü kullanılarak tanecik boyutları hesaplanmış ve D700-20 kodlu katalizörün tanecik boyutunun 10 nm D400-0 kodlu katalizörün tanecik boyutunun 40 nm olduğu görülmüştür (Çizelge 5.21.). Buda performans düşüşünü doğrudan açıklamaktadır. Yine aynı şekilde her iki katalizör içinde BET analizler yapılmıştır. Analiz sonucunda D700-20 kodlu katalizörün yüzey alanı 166 m<sup>2</sup>/g çıkarken D400-0 kodlu katalizöre ait alan 100 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.21: D700-20 ve D400-0 kodlu katalizörlere ait XRD, BET verileri

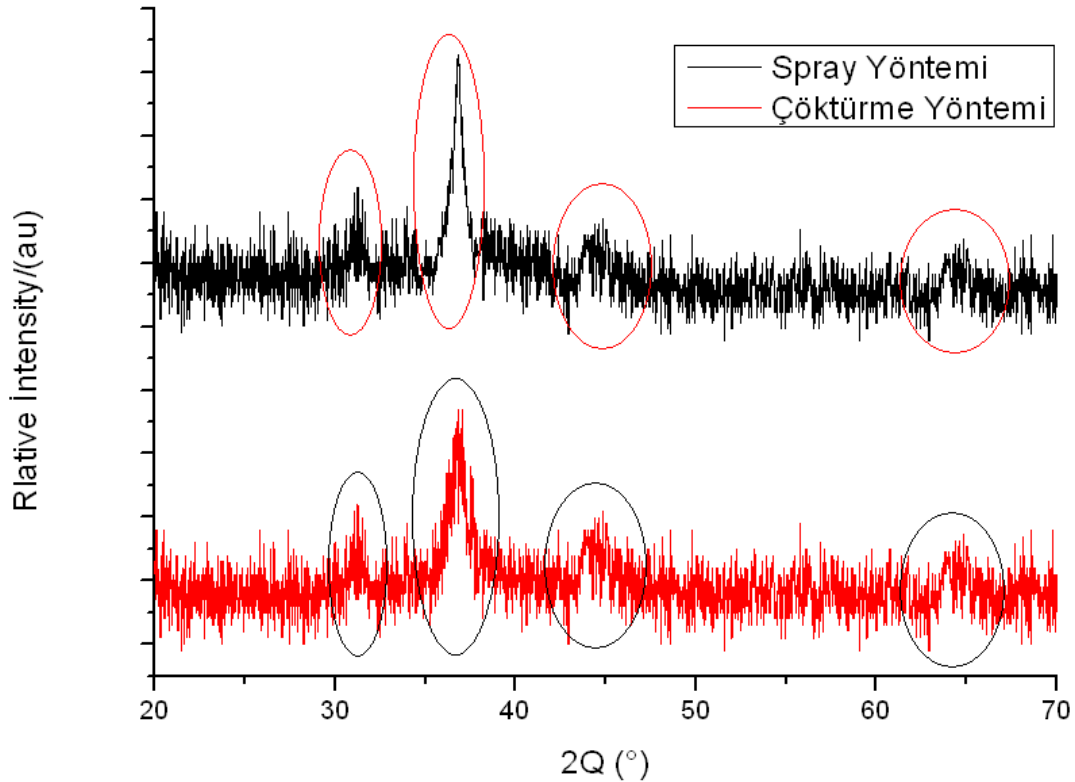
Katalizör Adı	XRD Tanecik boyutu	BET Yüzey alanı
D700-20	10	166
D400-0	40	100



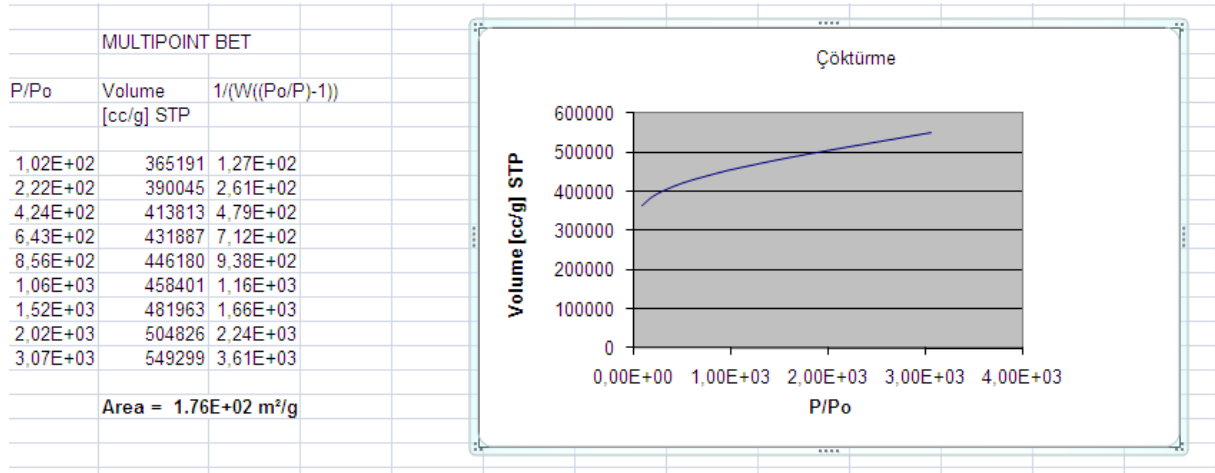
Şekil 5.66: D700-20 ve D400-0 kodlu katalizörlere ait XRD eğrisi

## 5.6. Çöktürme yöntemi ile Spray piroliz yöntemi karşılaştırılması

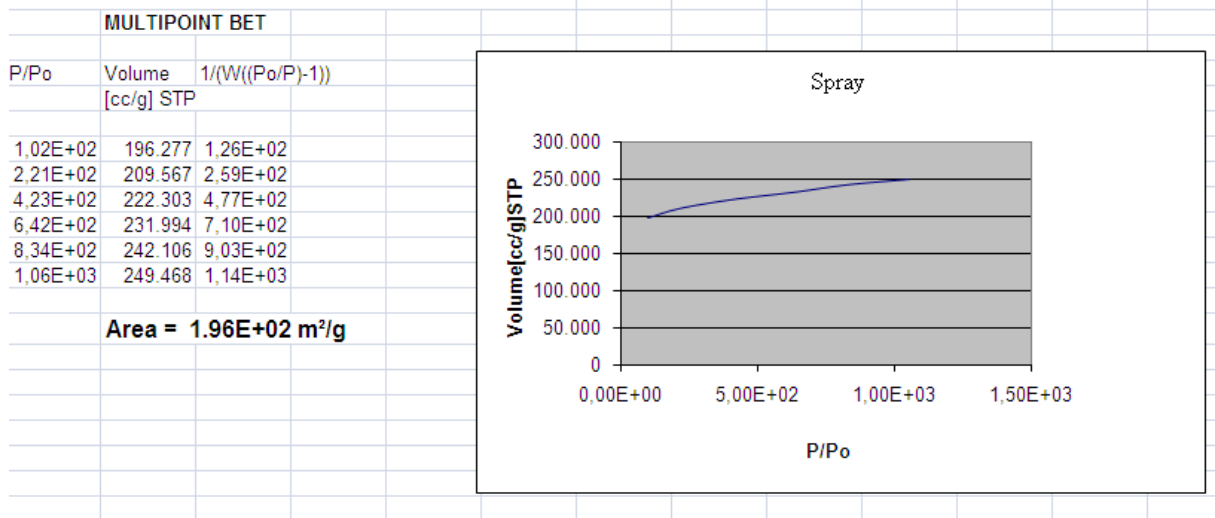
Tezin son aşamasında ise spray piroliz yöntemi ve çöktürme yöntemi ile elde edilen ve aynı bileşimde olan 2 anot katalizör tanecik boyutu (XRD), TEM, BET ve tek hücre yakıt pili performans açısından değerlendirilmiştir. Çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlerin tanecik boyutlarının daha küçük (Şekil 5.67.) ve BET alanlarının daha büyük olduğu görülmüştür (Şekil 5.68.-Şekil 5.69.). Buda çalışmanın başında belirtildiği üzere spray piroliz yöntemi ile daha küçük tanecik boyutlu katalizör üretilebilir bilgisini doğrulamaktadır. Spray piroliz ile üretilen anot katalizörü ile hazırlanan MEÜ'nün performansının  $370 \text{ mW/cm}^2$  ve klasik çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörden yaklaşık % 5 daha fazla olduğu deneysel olarak görülmüştür (Şekil 5.70.).



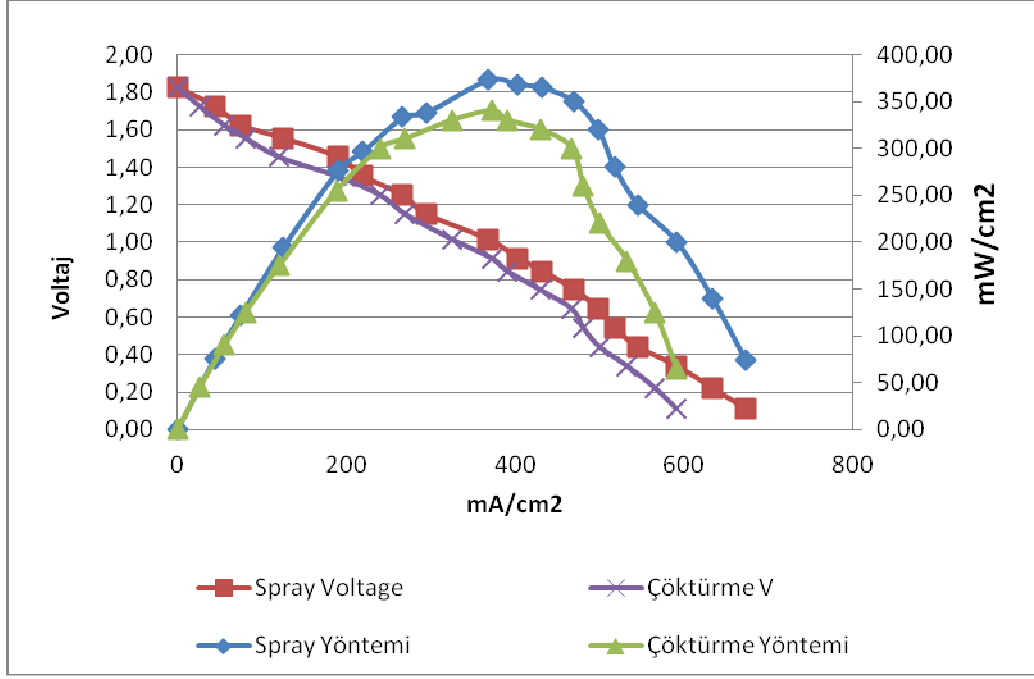
Şekil 5.67: Spray ve çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlere ait XRD eğrileri



Şekil 5.68: Çöktürme yöntemi ile üretilen katalizör için BET analiz sonucu.



Şekil 5.69: Spray piroliz yöntemi ile üretilen katalizör için BET analiz sonucu.



Şekil 5.70: Spray yöntemi ve Çöktürme yöntemi ile üretilen Anot Katalizör performans eğrileri

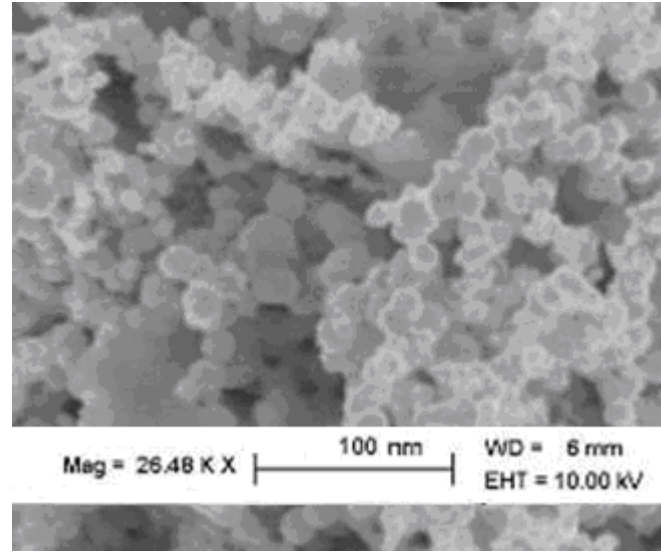
Çizelge 5.22'de sonuçlar toplu halde görülmektedir.

Çizelge 5.22: Spray-Çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlerin karşılaştırılması

Katalizör Adı	XRD (nm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Güç yoğunluğu mW/cm <sup>2</sup>
PtAu/C-Çöktürme	8	176	354
PtAu/C-Spray	4	194	370

Şekil 5.71'de piroliz yöntemi ile üretilen katalizörlerin SEM resimleri görülmektedir. Görüleceği üzere üretilen katalizörler homojen ve küresel formdadır. Buda bizim baştan beri spray piroliz yönteminin en büyük avantajı olarak sunduğumuz homojen ve küresel formda katalizör üretim yöntemi fikrini doğrulamaktadır. Şekil 5.72'de çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlere ait SEM resimleri görülmektedir. Çöktürme yönteminde homojenitenin spray yöntemi ile elde edilen katalizör kadar olmadığı

görülmektedir. Yine EDX analizlerinde istenen bileşende katalizörlerin her iki yöntem ile de üretildiği görülmektedir (Çizelge 5.23.-Çizelge 5.24.).



Şekil 5.71: Spray piroliz ile üretilen anot katalizörü SEM resmi

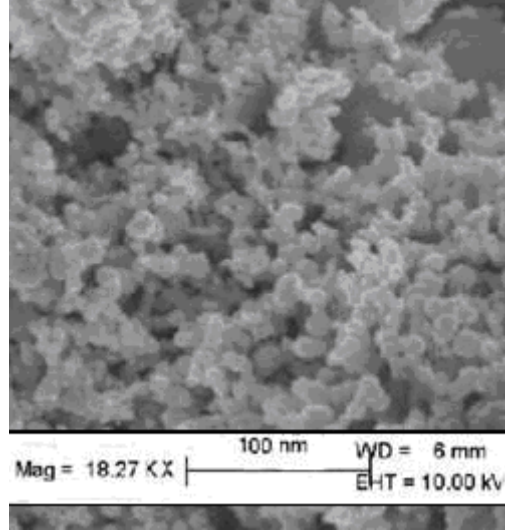
Çizelge 5.23: Spray Piroliz ile üretilen anot katalizörü EDX çıktısı

Spectrum: Rectangle0

EI	AN	Line	unn. C [wt.%]
C	6	K-series	79.18
O	8	K-series	0.65
Pt	78	M-series	1.39
Au	79	K-series	18.61
Cl	17	K-series	0.17
Na	11	K-series	0.00

Total: 100.0 %

Catalyst = Pt(0,7)Au(0,93)/C--- % 20



Şekil 5.72: Çöktürme yöntemi ile üretilen anot katalizörü SEM resmi

Çizelge 5.24: Çöktürme Yöntemi ile üretilen anot katalizörü EDX çıktısı

```
Spectrum: Rectangle0
E1    AN    Line    un. C
      [wt.%]
-----
C      6    K-series  80.02
O      8    K-series  1.25
Pt     78    M-series  0.71
Au     79    K-series  17.39
Cl     17    K-series  0.62
Na     11    K-series  0.00

Total: 100.0 %

Catalyst = Pt(0,4)Au(0,96)/C--- % 18,6
```

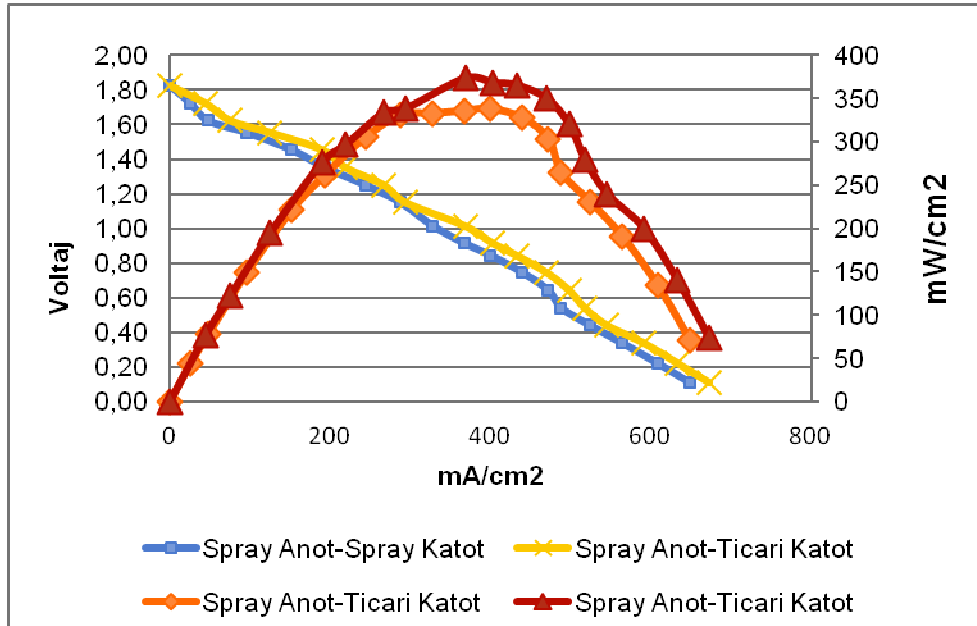
### 5.7. Optimum şartlarda katot katalizörlerinin üretilmesi

Çalışmanın önceki basamaklarında katalizör üretimi için optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Her iki yöntem içinde optimum şartlarda katot katalizörleri üretilerek ticari katalizör ile karşılaştırılmış ve performans açısından değerlendirilmiştir. Çöktürme yöntemi için optimum nokta olarak maksimum performans hedefli hidrojen üretim ve maliyetten bağımsız nokta alınmıştır Spray piroliz içinde maksimum güç yoğunluğunu veren hidrojen üretim hızından bağımsız parametre seti alınmıştır (Çizelge 5.25.).

Çizelge 5.25: Katot katalizör üretim parametreleri

Yöntem	Sıcaklık °C	pH	Kurutma Süresi	Gaz debisi (L/dak)
Spray piroliz	802.84	-	-	15.44
Çöktürme	89.27	10.99	48.58	-

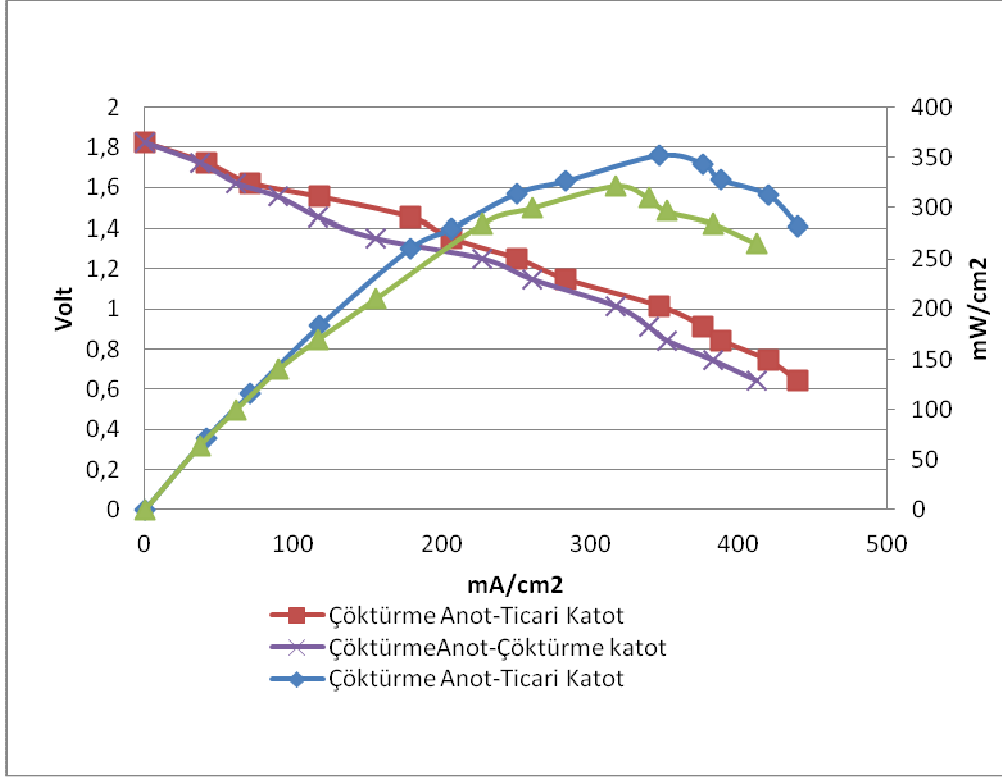
İlk olarak spray piroliz yöntemi için katot katalizörü üretilmiş ve ticari katot katalizör ile performans açısından karşılaştırılmıştır (Şekil 5.73.). Yaklaşık % 10' luk bir performans kaybı gözlenmiştir.



Şekil 5.73: Ticari katalizör ile Spray katot katalizör performans eğrisi

Şekil 5.74' de çöktürme yöntemi ile üretilen katot katalizörü Pt/C ile üretilen MEÜ ile ticari katot ile üretilen MEÜ performans değerleri gözükmemektedir. Güç yoğunluğu 354 mW/cm<sup>2</sup> değerinden 322 mW/cm<sup>2</sup> değerine düşmüştür. Yine bu proseste de yaklaşık % 9' luk bir performans kaybı olmuştur.





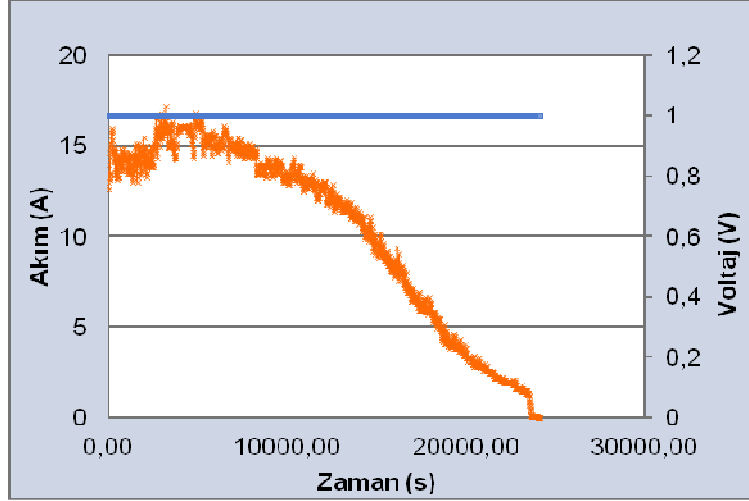
Şekil 5.74: Ticari katot katalizör ile çöktürme katot katalizör performans eğrileri

## 5.8. Verim hesabı

Verim hesabı yapılırken 250 ml çözelti hazırlanmış ve sürekli geri döndürülerek performans verileri alınmıştır. Yakıt pilinden voltaja karşı akım değerleri izlenmiş ve kaydedilmiştir. Teorik olarak 1 gram borhidrürün 9,3 W.saat enerji verdiği bilinmektedir. Bu nedenle tüm testler 250 ml çözelti hazırlanmış ve 10 gram NaBH<sub>4</sub> kullanılmıştır. Teorik olarak beklenen maksimum güç 93 W.saattir.

### 5.8.1. Spray yöntemi :

250 ml çözelti sürekli geri döndürülerek 1 volt sabit voltaj eğerinde akım değerleri kaydedilmiştir. Yaklaşık 7 saatin sonunda sistemden 0 amper çekilmeye başlanmış ve deney durdurulmuştur (Şekil 5.75.).

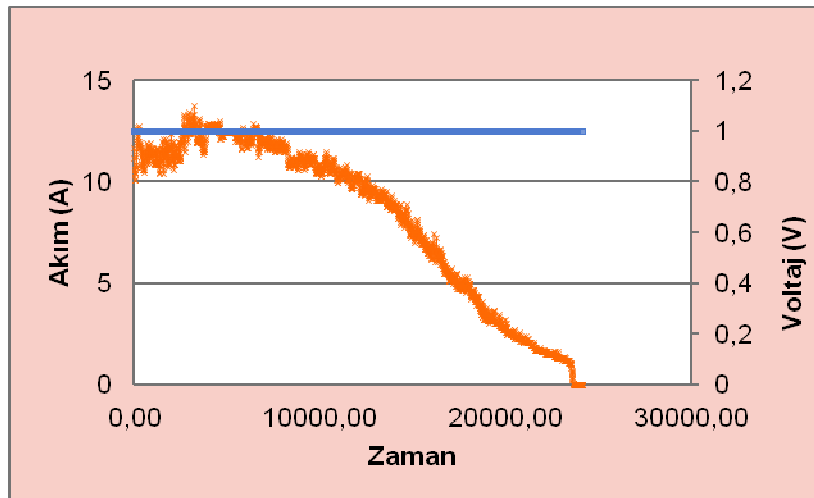


Şekil 5.75: Spray piroliz anot, ticari katot katalizör ile üretilen MEÜ' nün akım zaman eğrisi

Eğri altındaki alan hesaplandığı zaman toplam 7 saatin sonunda 68,75 Watt güç çekildiği hesaplanmış ve maksimum 16,2 Watt güç anlık çekilmiştir. Teorik maksimum gücün 93 W.saat olduğu bilindiğinden sistemin verimi % 73 olarak hesaplanmıştır.

### 5.8.2. Çöktürme Yöntemi:

Spray yönteminde anlatıldığı gibi 10 gram  $\text{NaBH}_4$  içeren 250 ml çözelti sisteme beslenerek 1 volt değerinde akım değerleri kaydedilmiştir. Yaklaşık 6,5 saat sonunda istemdeki akım değeri sıfıra düşünce test sonlandırılmıştır (Şekil 5.76.)



Şekil 5.76: Çöktürme yöntemi anot, ticari katot katalizör ile üretilen MEÜ' nün akım zaman eğrisi

Eğri altındaki alan hesaplandığı zaman toplam 6,5 saatin sonunda 54,9 Watt güç çekildiği hesaplanmış ve maksimum 128 Watt güç anlık çekilmiştir. Teorik maksimum gücün 93 Wsaat olduğu bilindiğinden sistemin verimi % 59 olarak hesaplanmıştır.

Verim hesapları üretilen katot katalizörleri içinde tekrarlanmış ve Çizelge 5.26'da verilmiştir.

Çizelge 5.26: Üretilen katalizörler performans ve verim değerleri

Katalizör Yöntemi	Üretim	Güç yoğunluğu (mW/cm <sup>2</sup> )	Verim %
Spray Anot-Ticari Katot		370	73
Spray Anot-Spray Katot		335	61
Çöktürme Anot - Ticari Katot		354	59
Çöktürme Anot - Çöktürme Katot		322	50,5

## 6. SONUÇ

Yapılan çalışmada katalizör üretim yöntemlerinden çöktürme yöntemi ve spray piroliz yöntemi Doğrudan Sodyum Borhidrür anot ve katot katalizörlerinin üretiminde kullanılmıştır. Katalizör üretiminde kullanılan yöntemler için önce üretim ortamı parametreleri belirlenerek değer aralıkları deneysel olarak bulunmuş devamında ise Design Expert istatistiksel analiz program yardımı ile deneysel bağımsız parametrelerin güç yoğunluğu ve hidrojen çıkış hızı üzerinde etkisi matematiksel modeller ile ifade edilerek etkileri gözlenmiştir.

Çöktürme yöntemi için bağımlı parametre olarak güç yoğunluğu, hidrojen çıkış hızı, gram katalizör maliyeti, gram katalizör başına harcanan enerji miktarı ve gram katalizör başına sistemden çekilen güç değerleri bağımlı parametre olarak seçilmiş ve her bağımlı değişken matematiksel modeller ile bağımsız değişkenler (Sıcaklık, pH, kurutma süresi, altın miktarı) cinsinden ifade edilmiştir.

Elde edilen modellerin deneysel sonuçlar ile yaklaşık % 90 ile % 95 arasında uyum göstermesi oldukça başarılı bir sonuç olarak değerlendirilebilir. Yapılan çalışmam neticesinde bunda sonraki yapılacak üretim çalışmaları için oldukça önemli bir yol gösterici olacaktır. Maliyeti ve beklenen güç yoğunluğu bilinen katalizörün hangi şartlar altında üretilmesi gerektiği doğrudan deney yapmadan bilmek mümkün olacak ayrıca deney esnasında karşılaşılabilecek herhangi bir istenmeyen durum da (Elektrik kesilmesi, çözeltilerin yanlış ilavesi) sonucun ne olacağı veya istenen sonuca ulaşmak için hangi parametrenin oynanması gerektiği doğrudan bulunacaktır.

Elde edilen matematiksel modelin yanında üretilen katalizör güç yoğunluğu olarak oldukça yüksek sonuçlar vermiş olup fiziksel yapısı ve verimi ile gerek tek hücre gerekse modül çalışmamalarında rahatça kullanılabilir düzeydedir.

Yapılan çalışmada ayrıca spray piroliz yöntemi katalizör üretim prosesinde kullanılmış ve oldukça iyi performans değerleri elde edilmiştir. Çöktürme yöntemine nazaran %15 verimce yüksek, homojen ve küresel yapıya sahip katalizörler başarılı bir biçimde üretilmiştir. Yine kullanılan spray piroliz yöntemi için deneysel analiz yapılmış ve üretim ortamı optimizasyonu yapılmıştır.

Bu iki yöntem karşılaştırıldığı zaman çöktürme yöntemi üretim ortamı kolaylığı ve maliyeti ile ön plan çıkarken spray piroliz yöntemi homojen yapıda katalizör üretimi ve performansı ile ön plan çıkmaktadır. Ayrıca çöktürme yönteminin 5 gram ve altı

miktarda katalizör üretimi için daha uygun olacağı yüksek miktarda katalizör üretimlerinde spray piroliz yönteminin daha uygun olacağı görülmüştür.

Çalışma sonunda hem anot hem katot katalizörü çöktürme yöntemi ile üretilirse performansının  $318 \text{ mW/cm}^2$  hidrojen çıkış hızının 30 ml/dak ve verimin % 51 olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Bu değerler spray yöntemi ile üretilen anot ve katot katalizörleri için sırasıyla  $335 \text{ mW/cm}^2$ , 20 ml/dak ve % 61 olarak bulunmuştur.

Son zamanlarda kimyasal proseslerin optimizasyonunda kullanılan yüzey cevap yöntemi (YCY) yakıt pili katalizör üretim proseslerinde başarı ile uygulanmış ve program çıktıları deneysel veriler ile doğrulanarak üretim proseslerine uygulanmıştır.

## KAYNAKLAR

Amendola, S.C. Onnerud, P. Kelly, M.T. Petillo, P.J. Sharp-Goldman, S.L. Binder, M. 1999, A novel High Power density borohydride-air cell, J. Power Sources, 84, 130.

Aoyagi N., Ookawa T., Ueyama R., Ogata N., Oghara T., 2004, Electrical properties of spherical Ag-Pd alloy particles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis, Journal of The Ceramic Society of Japan vol. 112; no. 1305; . s891-s894

Atwan, Mohammed H., Northwood, Derek O., Gyenge, Elod L., 2007. Evaluation of colloidal Ag and Ag alloys as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 32(15), 3116-31125

Bang, J.H., Han, K., Skrabalak, S.E., Kim H., and Suslick K.S., 2007, Porous Carbon Supports Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Direct Methanol Fuel Cell Electrodes J. Phys. Chem. C , 111, 10959-10964

Chen, Yingbo., Kim, Hern., 2008. Ni/Ag/silica nanocomposite catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution, Materials Letters, 62(8-9), 1451-1454

Cheng, H., Scott, K., 2006. Influence of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance (2006.01.097)

Cheng, H., Scott, K., 2005. Determination of kinetic parameters for borohydride oxidation on a rotating Au disk electrode, Electrochimica Acta (2005.09.038)

Cheng, H., Scott, K., Lovell, K.V., Horsfall, J.A., Waring, S.C., 2007. Evaluation of new ion exchange membranes for direct borohydride fuel cells, Journal of Membrane Science, 288 (1-2) 168-174

Cheolhwan, K., Kyu-Jung, K., Yeong, H. M., 2008. Performance enhancement of a direct borohydride fuel cell in practical running conditions, Journal of Power Sources, 180 (1) 154-161

Choudhury, N.A., Raman, R.K., Sampath, S., Shukla, A.K., 2005, An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant, J. Power Sources, 143, 1.

Demirci, Ü.B., 2007a. Comments on the paper "Electrooxidation of borohydride on Platinum and Gold Electrodes: Implications for direct borohydride fuel cell" by

E.Gyenge, *Electrochim. Acta* 49(2004) 965; Thiourea: a poison for the anode metallic electrocatalyst of the direct borohydride fuel cell, *Electrochimica Acta*, 52(15), 5119-5121

Demirci, Ü.B., 2007b. Direct borohydride fuel cell, Main issues met by the membrane electrodes assembly and potential solutions, *Journal of Power Sources*, 172 (2), 676-687

Fazlil, C. A., Girts. V., Gary M. O., Susan W. C., Jacqueline H. A., 2008. Electrochemical Oxidation of borohydride at nano-gold based electrodes: Application in direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 175(1), 317-324

Duteanu, N., Vlachogiannopoulos, G., Shivhare, M., Yu, E., Scott, K., 2007. A parametric study of a platinum ruthenium anode in a direct borohydride fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(9), 1085-1091

Feng, R.X., Dong, H., Cao, Y.L., Ai, X.P., Yang, H.X., 2007. Agni catalyzed anode for direct borohydride fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4544-4549

Feng, R.X., Dong, H., Wang, Y.D., Ai, X.P., Cao, Y.L., Yang, H.X., 2005. A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO<sub>2</sub>- catalyzed cathode, *Electrochemistry Communications*, 7, 449-452 (2005.02.023)

Selavarani, G., Prashant, S.K., Sahu, A.K., Sridhar, P., Pitchumani, S., Shukla, A.K., 2008, A direct borohydride fuel cell employing Prussian Blue as mediated electron-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst *Journal of Power Sources*, Volume 178, Issue 1, Pages 86-91

Xiaoying. G., Huamin. Z., Wei, Y., Yuanwei, M., Hexiang, Z., 2008. Ni-Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, In Press

H.Miley, G. Luo, N., Mather, J., Burton, R., Hawkins, G., Gu L., Byrd, E., Gimlin, R., Shrestha, P.J., Benavides, G., Laystrom, J., Carroll D., 2007, Direct NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells Original Research Article *Journal of Power Sources*, Volume 165, Issue 2, Pages 509-516

Gürmen S., Ebin B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1, Metalurji Dergisi, No. 150, 08/2008, ISSN: 1300-4824, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası

Gyenge, E., Atwan, M., Northwood, D. 2006. Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt alloys and Application for Direct Borohydride Fuel cell Anodes, Journal of the Electrochemical Soc. 153(1) A150-A158.

Hampden-Smith, M., Atanassova, P., Atanassov, P., Kudas, T. T., 2005, Fuel Cell Technology and Application, Handbook of Fuel Cells , Chapter 40, Vol. 3

Jamard, R., Latour, A., Salomon, J., Capron, P., Martinet, B., 2008, Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell, Journal of Power Sources, 176(1), 287-292

Ju, S.H., Jang, H.C., Kang Y.C., 2008.,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) cathode powders prepared from the nanosized  $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$  precursor powders Materials Chemistry and Physics Volume 112, Issue 2, Pages 536–541

Jung, D.S., Cho, J. S., Koo H. Y., Kang Y. C., 2009, Characteristics of  $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  phosphor powders prepared by high temperature flame spray pyrolysis Journal of Alloys and Compounds Volume 472, Issues 1–2, Pages 367–372

Kim, J.H. Kim, H.S. Kang, Y.M. Song, M.S. Rajendran, S. Han, S.C. Jung, D.H. Lee, J.Y., 2004, Carbon-Supported and Unsupported Pt Anodes for Direct Borohydride Liquid Fuel Cells 2004, J. Electrochem. Soc., 151, A1039.A1043

Li, Z.P. Liu, B.H. Arai., K. Asaba, K. Suda, S., 2005, Evaluation of Alkaline Borohydride solutions as the fuel for fuel cell. J. Power Sources, 126, 28.

Li, Z.P. Liu, B.H. Arai., K. Suda, S. , 2003, A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel, J. Electrochem. Soc., 150, A868.A872

Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K., Suda, S., 2005. Development of the direct borohydride fuel cell, Journal of Alloys and Compounds (2005.01.130)

Liu, B.H. Li, Z.P. Suda, S. 2003., Anodic Oxidation of Alkali Borohydrides Catalyzed by Nickel , J. Electrochem. Soc., 150, A398.



Liu, B.H., Li, Z.P., Zhu, S.K., Suda, S., 2008. Influences of hydrogen evolution on the cell and stack performances of the direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 183(1) 151-156

Liu, B. H., Li, Peng., Z., Suda, S., 2008. A study on performance stability of the passive direct borohydride fuel cell. *Journal of Power Sources*, In Press

Luo, N., Miley, G.H., Mather, J., Burton, R., Hawkins, G., Byrd, F. E., Rusek, H. J., 2008, Engineering of the bipolar stack of a direct NaBH<sub>4</sub> fuel cell Original Research Article *Journal of Power Sources*, Volume 185, Issue 1, Pages 356-362

Luo N., Miley, G.H., Kim, K., Burton R., Huang X., 2008, NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells for air independent power systems Original Research Article *Journal of Power Sources*, Volume 185, Issue 2, 1, Pages 85-690

Ma, J., Wang, J., Liu, Y., 2007. Iron phtalocyanine as a cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 172(1), 220-224

Park, S. H., Kim, C. H., Kang Y. C., and Y. H. Kim., 2003, Control of size and morphology in Ni particles prepared by spray pyrolysis *Journal of Material Science Letter* 22, 1537 – 1541

Ponce de Leon C., Walsh F.C., Patrissi C.J., Medeiros M.G., Bessette R.R., Reeve R.W., Lakeman J.B., Rose A., Browning D., October 2008, A direct borohydride–peroxide fuel cell using a Pd/Ir alloy coated microfibrinous carbon cathode *Electrochemistry Communications*, Volume 10, Issue 10, Pages 1610-1613

Rui-Xiang, F., Yu-Liang, C., Xin-Ping, A., Han-Xgi, Y., 2007. AgNi alloy used as anodic catalyst for direct borohydride fuel cells, *Acta Phys. Chim. Sin.* , 23(6), 932-934

Sanli, E., Uysal, B. Z., Aksu, M. L., 2008. The oxidation of NaBH<sub>4</sub> on electrochemically treated silver electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(8), 2097-2104

Sara E., Kenneth S. S., 2006, Porous Carbon Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis School of Chemical Sciences, UniVersity of Illinois at UrbanasChampaign, 601 South Goodwin AVenue, Urbana, Illinois *J. AM. Chem. Soc.*, 128, 12642-12643

Selvarani, G., Prashant, S. K. , Sahu, A. K., Sridhar, P. ,Pitchumani, S. ,Shukla, A. K. 2008, A direct borohydride fuel cell employing Prussian blue as mediated electron-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst Journal of Power Sources, 178 (1). pp. 86-91. ISSN 0378-7753

Qin, H.Y., Liu, Z.X., Yin, W.X., Zhu, J.K., Li, Z.P., 2008. A cobalt polypyrrole composite catalyzed cathode for the direct borohydride fuel cell, Journal of Power Sources, In Press

Tsai C., Song Y. L., Tsai C., Yang C., Chiu W. Y., Lin H. M., 2004, Ultrasonic Spray Pyrolysis For Nanoparticles Synthesis Journal Of Materials Science 39, 3647 – 3657

Tubitak MAM EE Yakt Pili Gubu, 2007, Doğrudan Sodyum Bor Hidrüllü Yakıt Pili Üretimi Ve Entegrasyonu, Proje Sonuç Raporu

Tubitak MAM EE Yakt Pili Gubu, 20101 kW doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili Üretimi Ve Entegrasyonu, Proje Sonuç Raporu

Verma, A. Jha, A.K. Basu, S., 2005, Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte, J. Power Sources, 141, 30.

Verma, A.,Basu, S., Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell 2005, J. Power Sources, 145, 282.

Wang, J. Koel, B.E., 1998, IRAS studies of NO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> absorbed on Au(III) Surfaces and Reactions with Coadsorbed H<sub>2</sub>O, J. Phys. Chem. A, 102, 8573.

Wang, L., Ma, C., Mao, X., 2005, LmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub> alloy modified with Si used as anodic materials in borohydride fuel cells, J. Alloys Compd., 397, 313.

Wang, L. Ma, C. Sun, Y. Suda, S., 2005, AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloy used as anodic materials in borohydride fuel cell, J. Alloys Compd. 391, 318.

Yang, C., Li, Y. J., Chiu, S., Lee, K., Chien, W., Huang, C., 2008. A direct borohydride fuel cell based on poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite polymer electrolyte membrane, Journal of Power Sources, 184(1) 95-98

Zhao, C., Krall, A., Zhao, H., Zhang, Q., Li, Y. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts for simultaneous H<sub>2</sub> production and

CO<sub>2</sub> reduction International Journal of Hydrogen Energy Volume 37, Issue 13, July 2012, Pages 9967-9976

Xia B., Lenggoro I. W. and Okuyama K., 2001, Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O precursor containing ammonia, Journal of Materials Science Volume 36, Number 7, 1701-1705

Xue X., Lu T., Liu C., Xing W., 2005, Simple and controllable synthesis of highly dispersed Pt-Ru/C catalysts by a two-step spray pyrolysis process. Chem Commun (Camb). 2005 Mar 28;(12):1601-3. Epub 2005 Jan 27.

## EKLER DİZİNİ

### Ek1. Güç yoğunluğu matematiksel model istatistiksel analizler

**Response:** PD

\*\*\* **WARIIIIIG: The Cubic Model is Aliased!** \*\*\*

Linear

#### Sequential Model Sum of Squares

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	3.605E+006	1	3.605E+006			
Quadratic	<u>52179.17</u>	<u>4</u>	<u>13044.79</u>	<u>26.22</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	4309.38	6	718.23	1.68	0.1807	
Linear	2217.54	4	554.39	1.41	0.2793	
Cubic	4445.83	8	555.73	2.66	0.1078	Aliased
Residual	1464.75	7	209.25			
Total	3.670E+006	30	1.223E+005			

"*Sequential Model Sum of Squares*". Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

#### Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Quadratic	<u>11537.50</u>	<u>20</u>	<u>576.88</u>	<u>3.20</u>	<u>0.1001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	7228.13	14	516.29	2.87	0.1253	
Linear	5010.58	10	501.06	2.78	0.1350	
Cubic	564.75	2	282.37	1.57	0.2959	Aliased
Pure Error	900.00	5	180.00			

"*Lack of Fit Tests*". Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

#### Model Summary Statistics

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Quadratic	<u>22.30</u>	<u>0.8075</u>	<u>0.7767</u>	<u>0.7063</u>	<u>18976.27</u>	<u>Suggested</u>
2FI	20.68	0.8742	0.8080	0.6007	25802.83	
Linear	19.85	0.9085	0.8232	0.5326	30204.21	
Cubic	14.47	0.9773	0.9061	-1.1766	1.406E+005	Aliased

Response: PD

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	58706.09	14	4193.29	10.64	< 0.0001	significant
A	13888.89	1	13888.89	35.25	< 0.0001	
B	1168.06	1	1168.06	2.96	0.1057	
C	672.22	1	672.22	1.71	0.2112	
D	36450.00	1	36450.00	92.50	< 0.0001	
A <sup>2</sup>	129.19	1	129.19	0.33	0.5754	
B <sup>2</sup>	1082.32	1	1082.32	2.75	0.1182	
C <sup>2</sup>	163.28	1	163.28	0.41	0.5295	
D <sup>2</sup>	129.19	1	129.19	0.33	0.5754	
AB	126.56	1	126.56	0.32	0.5793	
AC	351.56	1	351.56	0.89	0.3598	
AD	189.06	1	189.06	0.48	0.4991	
BC	826.56	1	826.56	2.10	0.1681	
BD	1314.06	1	1314.06	3.33	0.0878	
CD	1501.56	1	1501.56	3.81	0.0699	
Residual	5910.58	15	394.04			
Lack of Fit	5010.58	10	501.06	2.78	0.1350	not significant
Pure Error	900.00	5	180.00			
Cor Total	64616.67	29				

Std. Dev.	19.85	R-Squared	0.9085
Mean	346.67	Adj R-Squared	0.8232
C.V.	5.73	Pred R-Squared	0.5326
PRESS	30204.21	Adeq Precision	14.590

Factor	Coefficient		DF	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate				Low	High	
Intercept	355.22		1	6.17	342.08	368.36	
A-Temperature	27.78		1	4.68	17.81	37.75	1.00
B-pH	-8.06		1	4.68	-18.03	1.92	1.00
C-Drying Time	6.11		1	4.68	-3.86	16.08	1.00
D-% Au ratio	-45.00		1	4.68	-54.97	-35.03	1.00
A <sup>2</sup>	7.06		1	12.33	-19.22	33.35	2.78
B <sup>2</sup>	-20.44		1	12.33	-46.72	5.85	2.78
C <sup>2</sup>	-7.94		1	12.33	-34.22	18.35	2.78
D <sup>2</sup>	7.06		1	12.33	-19.22	33.35	2.78
AB	2.81		1	4.96	-7.77	13.39	1.00
AC	4.69		1	4.96	-5.89	15.27	1.00
AD	-3.44		1	4.96	-14.02	7.14	1.00
BC	-7.19		1	4.96	-17.77	3.39	1.00
BD	-9.06		1	4.96	-19.64	1.52	1.00
CD	-9.69		1	4.96	-20.27	0.89	1.00

**Diagnostics Case Statistics**

<b>Standard</b>	<b>Actual</b>	<b>Predicted</b>			<b>Student</b>	<b>Cook's</b>	<b>Outlier</b>	<b>Run</b>
<b>Order</b>	<b>Value</b>	<b>Value</b>	<b>Residual</b>	<b>Leverage</b>	<b>Residual</b>	<b>Distance</b>	<b>t</b>	<b>Order</b>
1	385.00	385.69	-0.69	0.659	-0.059	0.000	-0.057	9
2	340.00	355.22	-15.22	0.096	-0.807	0.005	-0.797	8
3	345.00	342.91	2.09	0.659	0.180	0.004	0.174	6
4	365.00	374.85	-9.85	0.659	-0.850	0.093	-0.841	28
5	330.00	326.73	3.27	0.485	0.230	0.003	0.223	21
6	350.00	341.17	8.83	0.485	0.620	0.024	0.607	15
7	380.00	356.87	23.13	0.659	1.995	0.512	2.248	26
8	225.00	236.24	-11.24	0.659	-0.969	0.121	-0.967	2
9	435.00	441.03	-6.03	0.659	-0.520	0.035	-0.507	17
10	290.00	292.63	-2.63	0.659	-0.227	0.007	-0.220	16
11	350.00	338.26	11.74	0.659	1.013	0.132	1.013	4
12	420.00	407.28	12.72	0.485	0.893	0.050	0.887	27
13	310.00	290.48	19.52	0.659	1.683	0.364	1.805	7
14	315.00	326.31	-11.31	0.659	-0.975	0.122	-0.974	19
15	340.00	355.22	-15.22	0.096	-0.807	0.005	-0.797	11
16	340.00	342.84	-2.84	0.485	-0.199	0.002	-0.193	29
17	425.00	434.30	-9.30	0.659	-0.802	0.083	-0.792	13
18	305.00	317.28	-12.28	0.485	-0.862	0.047	-0.855	18
19	335.00	349.02	-14.02	0.659	-1.209	0.188	-1.229	5
20	425.00	390.06	34.94	0.485	2.454	0.379	3.064	20
21	375.00	355.22	19.78	0.096	1.048	0.008	1.052	24
22	285.00	267.15	17.85	0.659	1.539	0.305	1.621	22
23	345.00	353.39	-8.39	0.485	-0.589	0.022	-0.576	1
24	400.00	407.70	-7.70	0.659	-0.664	0.057	-0.651	3
25	355.00	355.22	-0.22	0.096	-0.012	0.000	-0.011	14
26	300.00	299.92	0.077	0.659	0.007	0.000	0.006	30
27	360.00	355.22	4.78	0.096	0.253	0.000	0.245	10
28	300.00	334.50	-34.50	0.485	-2.423	0.369	-3.000	12
29	310.00	312.08	-2.08	0.659	-0.179	0.004	-0.173	25
30	360.00	355.22	4.78	0.096	0.253	0.000	0.245	23

## EK2. Hidrojen çıkış hızı matematiksel model istatistiksel analizler

Response:		HPR				
*** WARNING: The Cubic Model is Aliased! ***						Linear
<b>Sequential Model Sum of Squares</b>						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	2.014E+005	1	2.014E+005			
Quadratic	<u>37666.11</u>	<u>4</u>	<u>9416.53</u>	<u>75.22</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	1094.75	6	182.46	1.70	0.1746	
Linear	396.38	4	99.09	0.91	0.4847	
Cubic	1114.89	8	139.36	1.86	0.2137	Aliased
Residual	523.74	7	74.82			
Total	2.422E+005	30	8072.93			
<i>"Sequential Model Sum of Squares": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.</i>						
<b>Lack of Fit Tests</b>						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Quadratic	<u>2969.76</u>	<u>20</u>	<u>148.49</u>	<u>4.64</u>	<u>0.0482</u>	<u>Suggested</u>
2FI	1875.01	14	133.93	4.19	0.0614	
Linear	1478.63	10	147.86	4.62	0.0525	
Cubic	363.74	2	181.87	5.68	0.0516	Aliased
Pure Error	160.00	5	32.00			
<i>"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.</i>						
<b>Model Summary Statistics</b>						
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Quadratic	<u>11.19</u>	<u>0.9233</u>	<u>0.9110</u>	<u>0.8742</u>	<u>5132.05</u>	<u>Suggested</u>
2FI	10.35	0.9501	0.9239	0.7542	10028.70	
Linear	10.45	0.9598	0.9223	0.7281	11090.86	
Cubic	8.65	0.9872	0.9468	-1.2007	89778.52	Aliased
<i>"Model Summary Statistics": Focus on the model maximizing the "Adjusted R-Squared"</i>						

Response: HPR

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	39157.24	14	2796.95	25.60	< 0.0001	significant
A	14.22	1	14.22	0.13	0.7233	
B	18.00	1	18.00	0.16	0.6905	
C	4.50	1	4.50	0.041	0.8419	
D	37629.39	1	37629.39	344.46	< 0.0001	
A <sup>2</sup>	9.13	1	9.13	0.084	0.7765	
B <sup>2</sup>	11.68	1	11.68	0.11	0.7482	
C <sup>2</sup>	1.00	1	1.00	9.200E-003	0.9249	
D <sup>2</sup>	113.64	1	113.64	1.04	0.3239	
AB	0.25	1	0.25	2.288E-003	0.9625	
AC	289.00	1	289.00	2.65	0.1247	
AD	600.25	1	600.25	5.49	0.0333	
BC	36.00	1	36.00	0.33	0.5744	
BD	0.25	1	0.25	2.288E-003	0.9625	
CD	169.00	1	169.00	1.55	0.2327	
Residual	1638.63	15	109.24			
Lack of Fit	1478.63	10	147.86	4.62	0.0525	not significant
Pure Error	160.00	5	32.00			
Cor Total	40795.87	29				

Std. Dev.	10.45	R-Squared	0.9598
Mean	81.93	Adj R-Squared	0.9223
C.V.	12.76	Pred R-Squared	0.7281
PRESS	11090.86	Adeq Precision	15.756

Factor	Coefficient		DF	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate				Low	High	
Intercept	77.44		1	3.25	70.52	84.36	
A-Temperature	-0.89		1	2.46	-6.14	4.36	1.00
B-pH	-1.00		1	2.46	-6.25	4.25	1.00
C-Drying Time	-0.50		1	2.46	-5.75	4.75	1.00
D-% Au ratio	-45.72		1	2.46	-50.97	-40.47	1.00
A <sup>2</sup>	-1.88		1	6.49	-15.72	11.96	2.78
B <sup>2</sup>	2.12		1	6.49	-11.72	15.96	2.78
C <sup>2</sup>	0.62		1	6.49	-13.22	14.46	2.78
D <sup>2</sup>	6.62		1	6.49	-7.22	20.46	2.78
AB	0.12		1	2.61	-5.44	5.69	1.00
AC	-4.25		1	2.61	-9.82	1.32	1.00
AD	-6.13		1	2.61	-11.69	-0.56	1.00
BC	-1.50		1	2.61	-7.07	4.07	1.00
BD	-0.12		1	2.61	-5.69	5.44	1.00
CD	-3.25		1	2.61	-8.82	2.32	1.00



**Diagnostics Case Statistics**

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	145.00	136.64	8.36	0.659	1.369	0.241	1.414	9
2	80.00	77.44	2.56	0.096	0.258	0.000	0.250	8
3	30.00	26.69	3.31	0.659	0.541	0.038	0.528	6
4	150.00	134.92	15.08	0.659	2.470	0.785	3.098	28
5	77.00	78.56	-1.56	0.485	-0.208	0.003	-0.201	21
6	82.00	78.56	3.44	0.485	0.459	0.013	0.446	15
7	120.00	129.92	-9.92	0.659	-1.624	0.339	-1.728	26
8	45.00	43.97	1.03	0.659	0.168	0.004	0.163	2
9	130.00	136.64	-6.64	0.659	-1.087	0.152	-1.094	17
10	52.00	45.47	6.53	0.659	1.069	0.147	1.075	16
11	100.00	117.92	-17.92	0.659	-2.934	1.107	-4.342 *	4
12	130.00	129.78	0.22	0.485	0.029	0.000	0.028	27
13	38.00	49.47	-11.47	0.659	-1.878	0.454	-2.075	7
14	40.00	39.69	0.31	0.659	0.050	0.000	0.048	19
15	80.00	77.44	2.56	0.096	0.258	0.000	0.250	11
16	83.00	80.56	2.44	0.485	0.325	0.007	0.315	29
17	135.00	132.14	2.86	0.659	0.469	0.028	0.456	13
18	39.00	38.34	0.66	0.485	0.088	0.000	0.085	18
19	125.00	118.92	6.08	0.659	0.996	0.128	0.996	5
20	62.00	74.67	-12.67	0.485	-1.690	0.180	-1.815	20
21	72.00	77.44	-5.44	0.096	-0.547	0.002	-0.534	24
22	43.00	45.97	-2.97	0.659	-0.487	0.030	-0.474	22
23	75.00	77.56	-2.56	0.485	-0.342	0.007	-0.331	1
24	140.00	138.14	1.86	0.659	0.305	0.012	0.295	3
25	75.00	77.44	-2.44	0.096	-0.245	0.000	-0.238	14
26	30.00	21.69	8.31	0.659	1.360	0.238	1.403	30
27	85.00	77.44	7.56	0.096	0.761	0.004	0.750	10
28	90.00	76.45	13.55	0.485	1.807	0.205	1.974	12
29	35.00	40.69	-5.69	0.659	-0.932	0.112	-0.928	25
30	70.00	77.44	-7.44	0.096	-0.749	0.004	-0.737	23

\* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

### EK3. 1 gram katalizörün maliyet matematiksel model istatistiksel analizleri

**Response:** Maliyet

\*\*\* WARNING: The Cubic Model is Aliased! \*\*\*

#### Sequential Model Sum of Squares

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	1.540E+005	1	1.540E+005			
<u>Linear</u>	<u>3764.08</u>	<u>4</u>	<u>941.02</u>	<u>70.92</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	88.20	6	14.70	1.15	0.3742	
Quadratic	11.08	4	2.77	0.18	0.9459	
Cubic	132.58	8	16.57	1.16	0.4282	Aliased
Residual	99.87	7	14.27			
Total	1.581E+005	30	5268.99			

"Sequential Model Sum of Squares": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

#### Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
<u>Linear</u>	<u>304.52</u>	<u>20</u>	<u>15.23</u>	<u>2.80</u>	<u>0.1285</u>	<u>Suggested</u>
2FI	216.33	14	15.45	2.84	0.1275	
Quadratic	205.25	10	20.53	3.77	0.0778	
Cubic	72.67	2	36.33	6.68	0.0387	Aliased
Pure Error	27.20	5	5.44			

"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

#### Model Summary Statistics

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
<u>Linear</u>	<u>3.64</u>	<u>0.9190</u>	<u>0.9061</u>	<u>0.8784</u>	<u>498.00</u>	<u>Suggested</u>
2FI	3.58	0.9405	0.9092	0.8013	814.01	
Quadratic	3.94	0.9432	0.8903	0.7076	1197.79	
Cubic	3.78	0.9756	0.8990	-2.7261	15261.28	Aliased

Response: Maliyet

ANOVA for Response Surface Linear Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	3764.08	4	941.02	70.92	< 0.0001	significant
A	3087.60	1	3087.60	232.69	< 0.0001	
B	22.53	1	22.53	1.70	0.2044	
C	0.54	1	0.54	0.040	0.8424	
D	653.42	1	653.42	49.24	< 0.0001	
Residual	331.72	25	13.27			
Lack of Fit	304.52	20	15.23	2.80	0.1285	not significant
Pure Error	27.20	5	5.44			
Cor Total	4095.80	29				

Std. Dev.	3.64	R-Squared	0.9190
Mean	71.64	Adj R-Squared	0.9061
C.V.	5.08	Pred R-Squared	0.8784
PRESS	498.00	Adeq Precision	27.454

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	DF		Low	High	
Intercept	71.64	1	0.67	70.27	73.01	
A-Temperature	13.10	1	0.86	11.33	14.87	1.00
B-pH	-1.12	1	0.86	-2.89	0.65	1.00
C-Drying Time	-0.17	1	0.86	-1.94	1.60	1.00
D-% Au ratio	6.03	1	0.86	4.26	7.79	1.00

**Diagnostics Case Statistics**

<b>Standard</b>	<b>Actual</b>	<b>Predicted</b>			<b>Student</b>	<b>Cook's</b>	<b>Outlier</b>	<b>Run</b>
<b>Order</b>	<b>Value</b>	<b>Value</b>	<b>Residual</b>	<b>Leverage</b>	<b>Residual</b>	<b>Distance</b>	<b>t</b>	<b>Order</b>
1	79.34	80.00	-0.67	0.256	-0.213	0.003	-0.209	9
2	67.77	71.64	-3.87	0.033	-1.081	0.008	-1.085	8
3	95.99	91.71	4.28	0.256	1.363	0.128	1.388	6
4	52.32	53.47	-1.14	0.256	-0.363	0.009	-0.357	28
5	67.77	70.52	-2.75	0.089	-0.792	0.012	-0.786	21
6	67.77	71.81	-4.04	0.089	-1.163	0.026	-1.172	15
7	52.32	51.23	1.10	0.256	0.349	0.008	0.343	26
8	60.46	63.28	-2.82	0.256	-0.898	0.055	-0.894	2
9	79.34	79.66	-0.32	0.256	-0.103	0.001	-0.101	17
10	68.98	65.86	3.12	0.256	0.992	0.068	0.992	16
11	48.07	53.81	-5.74	0.256	-1.828	0.229	-1.924	4
12	70.09	65.62	4.48	0.089	1.288	0.032	1.306	27
13	64.72	65.52	-0.80	0.256	-0.253	0.004	-0.248	7
14	91.73	92.05	-0.32	0.256	-0.103	0.001	-0.101	19
15	72.03	71.64	0.39	0.033	0.108	0.000	0.106	11
16	76.29	72.76	3.53	0.089	1.016	0.020	1.016	29
17	79.34	77.42	1.91	0.256	0.609	0.025	0.601	13
18	73.96	77.67	-3.70	0.089	-1.065	0.022	-1.069	18
19	56.59	51.57	5.02	0.256	1.596	0.175	1.650	5
20	85.53	84.74	0.79	0.089	0.229	0.001	0.224	20
21	67.77	71.64	-3.87	0.033	-1.081	0.008	-1.085	24
22	64.72	63.62	1.10	0.256	0.349	0.008	0.343	22
23	76.29	71.47	4.82	0.089	1.387	0.038	1.414	1
24	75.08	77.77	-2.69	0.256	-0.856	0.050	-0.851	3
25	67.77	71.64	-3.87	0.033	-1.081	0.008	-1.085	14
26	84.37	89.47	-5.10	0.256	-1.622	0.181	-1.680	30
27	72.03	71.64	0.39	0.033	0.108	0.000	0.106	10
28	62.79	58.54	4.24	0.089	1.220	0.029	1.232	12
29	95.99	89.82	6.18	0.256	1.966	0.265	2.094	25
30	72.03	71.64	0.39	0.033	0.108	0.000	0.106	23

## EK4. Yakıt pilinden 1 waat güç elde etmenin maliyetinin matematiksel modellemesi \$/W istatistiksel analizleri

Response: Cost 2

\*\*\* WARNING: The Cubic Model is Aliased! \*\*\*

### Sequential Model Sum of Squares

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	33.08	1	33.08			
<u>Linear</u>	<u>1.17</u>	<u>4</u>	<u>0.29</u>	<u>38.20</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	0.023	6	3.851E-003	0.44	0.8461	
Quadratic	0.038	4	9.481E-003	1.09	0.3955	
Cubic	0.079	8	9.845E-003	1.34	0.3559	Aliased
Residual	0.051	7	7.340E-003			
Total	34.44	30	1.15			

"Sequential Model Sum of Squares": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

### Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
<u>Linear</u>	<u>0.18</u>	<u>20</u>	<u>8.874E-003</u>	<u>3.24</u>	<u>0.0979</u>	<u>Suggested</u>
2FI	0.15	14	0.011	4.03	0.0661	
Quadratic	0.12	10	0.012	4.26	0.0617	
Cubic	0.038	2	0.019	6.89	0.0366	Aliased
Pure Error	0.014	5	2.736E-003			

"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

### Model Summary Statistics

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
<u>Linear</u>	<u>0.087</u>	<u>0.8594</u>	<u>0.8369</u>	<u>0.7944</u>	<u>0.28</u>	<u>Suggested</u>
2FI	0.094	0.8764	0.8113	0.5506	0.61	
Quadratic	0.093	0.9043	0.8149	0.4760	0.71	
Cubic	0.086	0.9622	0.8434	-5.4568	8.78	Aliased

Response: Cost 2

**ANOVA for Response Surface Linear Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares]**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	1.17	4	0.29	38.20	< 0.0001	significant
A	0.21	1	0.21	26.98	< 0.0001	
B	5.585E-003	1	5.585E-003	0.73	0.4009	
C	3.646E-003	1	3.646E-003	0.48	0.4962	
D	0.95	1	0.95	124.60	< 0.0001	
Residual	0.19	25	7.647E-003			
Lack of Fit	0.18	20	8.874E-003	3.24	0.0979	not significant
Pure Error	0.014	5	2.736E-003			
Cor Total	1.36	29				

Std. Dev.	0.087	R-Squared	0.8594
Mean	1.05	Adj R-Squared	0.8369
C.V.	8.33	Pred R-Squared	0.7944
PRESS	0.28	Adeq Precision	20.671

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	DF		Low	High	
Intercept	1.05	1	0.016	1.02	1.08	
A-Temperature	0.11	1	0.021	0.065	0.15	1.00
B-pH	0.018	1	0.021	-0.025	0.060	1.00
C-Drying Time	-0.014	1	0.021	-0.057	0.028	1.00
D-% Au ratio	0.23	1	0.021	0.19	0.27	1.00

**Diagnostics Case Statistics**

<b>Standard</b>	<b>Actual</b>	<b>Predicted</b>			<b>Student</b>	<b>Cook's</b>	<b>Outlier</b>	<b>Run</b>
<b>Order</b>	<b>Value</b>	<b>Value</b>	<b>Residual</b>	<b>Leverage</b>	<b>Residual</b>	<b>Distance</b>	<b>t</b>	<b>Order</b>
1	1.03	0.92	0.11	0.256	1.414	0.137	1.445	9
2	1.00	1.05	-0.053	0.033	-0.622	0.003	-0.614	8
3	1.39	1.36	0.036	0.256	0.475	0.016	0.468	6
4	0.72	0.68	0.036	0.256	0.474	0.015	0.466	28
5	1.03	1.07	-0.041	0.089	-0.490	0.005	-0.482	21
6	0.97	1.06	-0.096	0.089	-1.152	0.026	-1.160	15
7	0.69	0.72	-0.028	0.256	-0.368	0.009	-0.362	26
8	1.34	1.18	0.17	0.256	2.215	0.337	2.420	2
9	0.91	0.90	0.017	0.256	0.222	0.003	0.218	17
10	1.19	1.17	0.020	0.256	0.260	0.005	0.255	16
11	0.69	0.71	-0.023	0.256	-0.303	0.006	-0.298	4
12	0.83	0.82	0.014	0.089	0.173	0.001	0.170	27
13	1.04	1.14	-0.097	0.256	-1.290	0.114	-1.308	7
14	1.46	1.38	0.072	0.256	0.958	0.063	0.956	19
15	1.06	1.05	9.203E-003	0.033	0.107	0.000	0.105	11
16	1.12	1.03	0.089	0.089	1.072	0.022	1.075	29
17	0.93	0.93	2.974E-003	0.256	0.039	0.000	0.039	13
18	1.21	1.28	-0.068	0.089	-0.810	0.013	-0.804	18
19	0.84	0.74	0.100	0.256	1.323	0.120	1.344	5
20	1.01	1.16	-0.15	0.089	-1.807	0.064	-1.899	20
21	0.90	1.05	-0.15	0.033	-1.704	0.020	-1.775	24
22	1.14	1.20	-0.069	0.256	-0.921	0.058	-0.918	22
23	1.11	1.04	0.070	0.089	0.837	0.014	0.832	1
24	0.94	0.96	-0.020	0.256	-0.271	0.005	-0.266	3
25	0.95	1.05	-0.096	0.033	-1.112	0.009	-1.117	14
26	1.41	1.39	0.016	0.256	0.207	0.003	0.203	30
27	1.00	1.05	-0.050	0.033	-0.577	0.002	-0.570	10
28	1.05	0.94	0.10	0.089	1.239	0.030	1.253	12
29	1.55	1.42	0.13	0.256	1.713	0.201	1.786	25
30	1.00	1.05	-0.050	0.033	-0.577	0.002	-0.570	23

## EK5. 1gram katalizör ile ne kadar güç elde edilebileceği üzerine etkinin matematiksel modellemesi istatistiksel analizleri

### Sequential Model Sum of Squares

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean	1.442E+005	1	1.442E+005			
Linear	<u>2087.17</u>	<u>4</u>	<u>521.79</u>	<u>26.22</u>	<u>&lt; 0.0001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	172.38	6	28.73	1.68	0.1807	
Quadratic	88.70	4	22.18	1.41	0.2793	
Cubic	177.83	8	22.23	2.66	0.1078	Aliased
Residual	58.59	7	8.37			
Total	1.468E+005	30	4893.27			

"Sequential Model Sum of Squares": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

### Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Linear	<u>461.50</u>	<u>20</u>	<u>23.08</u>	<u>3.20</u>	<u>0.1001</u>	<u>Suggested</u>
2FI	289.13	14	20.65	2.87	0.1253	
Quadratic	200.42	10	20.04	2.78	0.1350	
Cubic	22.59	2	11.29	1.57	0.2959	Aliased
Pure Error	36.00	5	7.20			

"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

### Model Summary Statistics

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	<u>4.46</u>	<u>0.8075</u>	<u>0.7767</u>	<u>0.7063</u>	<u>759.05</u>	<u>Suggested</u>
2FI	4.14	0.8742	0.8080	0.6007	1032.11	
Quadratic	3.97	0.9085	0.8232	0.5326	1208.17	
Cubic	2.89	0.9773	0.9061	-1.1766	5625.90	Aliased



Response: W/gcat.

**ANOVA for Response Surface Linear Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares]**

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	2087.17	4	521.79	26.22	< 0.0001	significant
A	555.56	1	555.56	27.92	< 0.0001	
B	46.72	1	46.72	2.35	0.1380	
C	26.89	1	26.89	1.35	0.2560	
D	1458.00	1	1458.00	73.27	< 0.0001	
Residual	497.50	25	19.90			
Lack of Fit	461.50	20	23.08	3.20	0.1001	not significant
Pure Error	36.00	5	7.20			
Cor Total	2584.67	29				

Std. Dev.	4.46	R-Squared	0.8075
Mean	69.33	Adj R-Squared	0.7767
C.V.	6.43	Pred R-Squared	0.7063
PRESS	759.05	Adeq Precision	19.096

Factor	Coefficient		DF	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate				Low	High	
Intercept	69.33		1	0.81	67.66	71.01	
A-Temperature	5.56		1	1.05	3.39	7.72	1.00
B-pH	-1.61		1	1.05	-3.78	0.55	1.00
C-Drying Time	1.22		1	1.05	-0.94	3.39	1.00
D-% Au ratio	-9.00		1	1.05	-11.17	-6.83	1.00

**Diagnostics Case Statistics**

<b>Standard</b>	<b>Actual</b>	<b>Predicted</b>			<b>Student</b>	<b>Cook's</b>	<b>Outlier</b>	<b>Run</b>
<b>Order</b>	<b>Value</b>	<b>Value</b>	<b>Residual</b>	<b>Leverage</b>	<b>Residual</b>	<b>Distance</b>	<b>t</b>	<b>Order</b>
1	77.00	84.28	-7.28	0.256	-1.891	0.245	-2.001	9
2	68.00	69.33	-1.33	0.033	-0.304	0.001	-0.298	8
3	69.00	68.72	0.28	0.256	0.072	0.000	0.071	6
4	73.00	75.61	-2.61	0.256	-0.678	0.032	-0.671	28
5	66.00	67.72	-1.72	0.089	-0.404	0.003	-0.398	21
6	70.00	68.11	1.89	0.089	0.444	0.004	0.436	15
7	76.00	72.39	3.61	0.256	0.938	0.060	0.936	26
8	45.00	54.39	-9.39	0.256	-2.439	0.409	-2.738	2
9	87.00	86.72	0.28	0.256	0.072	0.000	0.071	17
10	58.00	55.17	2.83	0.256	0.736	0.037	0.729	16
11	70.00	73.17	-3.17	0.256	-0.823	0.046	-0.817	4
12	84.00	78.33	5.67	0.089	1.331	0.035	1.353	27
13	62.00	57.61	4.39	0.256	1.140	0.089	1.147	7
14	63.00	66.28	-3.28	0.256	-0.852	0.050	-0.847	19
15	68.00	69.33	-1.33	0.033	-0.304	0.001	-0.298	11
16	68.00	70.94	-2.94	0.089	-0.691	0.009	-0.684	29
17	85.00	83.50	1.50	0.256	0.390	0.010	0.383	13
18	61.00	60.33	0.67	0.089	0.157	0.000	0.153	18
19	67.00	69.94	-2.94	0.256	-0.765	0.040	-0.758	5
20	85.00	74.89	10.11	0.089	2.375	0.110	2.644	20
21	75.00	69.33	5.67	0.033	1.292	0.012	1.310	24
22	57.00	51.94	5.06	0.256	1.313	0.118	1.334	22
23	69.00	70.56	-1.56	0.089	-0.365	0.003	-0.359	1
24	80.00	81.06	-1.06	0.256	-0.274	0.005	-0.269	3
25	71.00	69.33	1.67	0.033	0.380	0.001	0.373	14
26	60.00	65.50	-5.50	0.256	-1.429	0.140	-1.461	30
27	72.00	69.33	2.67	0.033	0.608	0.003	0.600	10
28	60.00	63.78	-3.78	0.089	-0.887	0.015	-0.883	12
29	62.00	63.06	-1.06	0.256	-0.274	0.005	-0.269	25
30	72.00	69.33	2.67	0.033	0.608	0.003	0.600	23

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Osman okur

Doğum Yeri : Samsun

Doğum Yılı : 1980

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1994-1998 : Samsun Tülay Başaran Anadolu Lisesi

Lisans 1998-2003 : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendiliği Bölümü

Y.Lisans 2003-2006 : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendiliği Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2003-2007 : Araştırma görevlisi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendiliği Bölümü

2007-..... : Uzman Araştırmacı, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü