

TEMİZ ENERJİ ELDESİNDE ALKOL YAKIT PİLLERİ TASARIMI İÇİN YENİ NANO
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE

UYGULANABİLİRLİĞİ

HANDAN PAMUK

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Ekim – 2015

TEMİZ ENERJİ ELDESİNDE ALKOL YAKIT PİLLERİ TASARIMI İÇİN YENİ NANO
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULANABİLİRLİĞİ

Handan PAMUK

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü BİYOKİMYA Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Ekim – 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

HANDAN PAMUK'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "TEMİZ ENERJİ ELDESİNDE ALKOL YAKIT PİLLERİ TASARIMI İÇİN YENİ NANO MALZEMELERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

16/10/2015

Üye : Doç. Dr. Fatih ŞEN

Üye : Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan SERT

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... Gün ve Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 12 Çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Handan PAMUK

TEMİZ ENERJİ ELDESİNDE ALKOL YAKIT PİLLERİ TASARIMI İÇİN YENİ NANO MALZEMELERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİ

Handan PAMUK

Biyokimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

ÖZET

Yakıt pilleri, ihtiyaç duyulan yerde, iklim şartlarından bağımsız olarak, kesintisiz bir şekilde enerji sağlayan ve yüksek verime sahip olan enerji dönüşüm sistemleri olduğundan yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle yakıt pili çeşitlerinden alkol yakıt pillerinin alt üyesi olan doğrudan metanol kullanılan yakıt pilleri (DMYP) yüksek verimi, çevre dostu olması ve kolay depolanabilmesi gibi özellikleri nedeniyle en çok kullanım alanı bulacağına inanılan yakıt pillerinin başında gelmektedir. Fakat bu yakıt pillerinin günlük hayatta çalışabilir halde olması için uzun süre kararlılıklarının sağlanması gerekmektedir. Bu çalışmada, kimyasal olarak dayanıklı, elektriksel iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksitinin (RGO) destek olarak kullanılması ile Pt(0)@RGO katalizörleri kolay ve tekrarlanabilir şekilde oda sıcaklığında çift solvent (süperhidrit-etanol karışımı) indirgeme metodu ile hazırlandı. Tek dağılımlı Pt(0)@RGO nanotaneçiklerin oluşumu X-Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kronoamperometri (CA) ile karakterize edilerek tespit edildi. Aktivitesi, izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği açısından Pt(0)@RGO katalizörünün katalitik ve elektrokatalitik performansı metanol oksidasyonu (metanol için 0,58 V'de 5,64 mA cm⁻² akım) için incelendi ve yüksek elektrokimyasal aktivitesi ile metanolü katalizlediği görüldü. Ayrıca, Pt(0)@RGO'nun metanol oksidasyonu için ticari katalizöre kıyasla 9,2 kat daha etkin olduğu bulundu. Transmisyon elektron mikroskobu platin nanopartiküllerin destek üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını ve ortalama parçacık boyutlarının yaklaşık 2-3 nm arasında olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Doğrudan Metanol Yakıt pilleri (DMYP), Elektrokimyasal Aktiviteler Nanokatalizör, Platin Nanopartiküller

**THE PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF NEW
GENERATION NANO MATERIALS FOR DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS ON
CLEAN ENERGY SOURCE**

Handan PAMUK

Biochemistry Department, M. S. Thesis, 2015

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Fatih ŞEN

SUMMARY

Fuel cells differ from batteries in that they consume reactant, which must be replenished, while batteries store electrical energy chemically in a closed system. Additionally, while the electrodes within a battery react and change as a battery is charged or discharged, a fuel cell's electrodes are catalytic and relatively stable. The problem is just to need a catalyst, that is consist of expensive noble metals, for the activation of fuel cells. However, if the amount of expensive noble metals used for fuel cells have been decreased then it can be easily operated in daily life with long-term stability. For this purpose, addressed herein, reduced graphene oxide (RGO) which is chemically resistant and electrically conductive have been used for monodisperse Pt(0)@RGO as a support materials. The prepared catalyst has been synthesized by easy and reproducible double solvent reduction method at room temperature. Monodisperse Pt(0)@RGO formation have been confirmed by X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Photoelectron Microscopy (XPS), Transmission Electron Microscope (TEM), Cyclic Voltammetry (CV) and Chronoamperometry (CA). Moreover, the catalytic activity of the catalysts has been found as 5.64 mA cm^{-2} at 0.58 V in methanol. Also, Pt(0)@RGO have been compared to commercial catalysts for methanol oxidation and it was found that our catalyst has higher activity compared to the commercial ones. This case can be explained by the homogeneous distribution of nanomaterials on the RGO support with the average particle size of about 2-3 nm.

Keywords: Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), Electrochemical Activities, Nanocatalyst, Platinum Nanoparticles

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin gerçekleştirilmesinde çalışmalarımın her anında bilgi birikimiyle beni destekleyen, ilgi gösteren ve her konuda yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca hep yanımda olan, çalışmalarımda bana destek veren ve birçok konuda yardımını ve sevgisini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Burak ADAY ve Esmâ ERKEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda destek olan, sevgisini esirgemeyen Özlem KARATEPE, Yunus YILDIZ, Gaye BAŞKAYA ve Sen Research Group (SRG) üyesi olan yüksek lisans ve lisans öğrencilerine her konuda yaptıkları yardımlar için teşekkür ederim.

Dumlupınar Üniversitesi Kimya Bölümünde görevli Uzman Ramazan ULUS'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

TÜBİTAK, 213M448 nolu proje ile araştırmayı desteklemiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile maddi desteğini esirgemeyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Malzemelerin karakterizasyonunda Dumlupınar Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (İLTEM) ve Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (DUBİT) teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde şüphesiz en büyük katkıları ve emeği olan, Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana maddi, manevi destek olan ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli annem, babam ve kardeşlerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT PİLLERİ	3
2.1. Yakıt Pillerinin Teknolojik Gelişimi	3
2.2. Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi	4
2.3. Yakıt Pili Çeşitleri	5
2.3.1. Alkali yakıt pili	6
2.3.2. Erimiş karbonat yakıt pili	7
2.3.3. Fosforik asit yakıt pili	8
2.3.4. Katı oksit yakıt pili	9
2.3.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili	10
2.3.6. Doğrudan metanol yakıt pili	11
2.4. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Katalizör Gereksinimi	13
2.5. Asidik Ortamda Platin Nanokatalizörü Üzerinde Metanol Elektro-Oksidasyon Mekanizması	13
2.6. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri	15
2.6.1. Metal tuzlarının kimyasal indirgenmesi ile geçiş metal nanoparçacıkların sentezlenmesi	16
2.7. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması	17
2.7.1. Elektrostatik kararlılaştırma	17
2.7.2. Sterik kararlılaştırma	18
2.8. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması	18
2.8.1. X-ışını kırınımı (XRD)	18
2.8.2. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)	19
2.8.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	20
2.9. Voltametrik Yöntemler	22
2.9.1. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği	22
2.9.2. Kronoamperometri (CA) tekniği	23
2.10. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri	24
2.10.1. Grafen ve grafen oksitin özellikleri	25
2.10.2. Grafen oksitin kullanım alanları	27

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Kullanılan Kimyasallar	28
3.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.3. Grafen Oksitin Sentezlenmesi	29
3.3.1. İndirgenmiş grafen oksidin (RGO) sentezlenmesi	30
3.3.2. Pt(0)@RGO katalizörünün hazırlanması	31
3.3.3. Pt(0)@RGO nanoparçacıklı katalizörler için elektrot çözeltisinin hazırlanması	31
3.3.4. Elektrokimyasal hücre	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Pt(0)@RGO Katalizörün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Çalışmaları	33
4.1.1. Pt(0)@RGO katalizörün X-ışını kırınımı (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi	33
4.1.2. Hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörünün X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi	35
4.1.3. Metanol oksidasyonu için elektrokimyasal ölçümler	36
5. SONUÇ	40
KAYNAKLAR DİZİNİ	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 1839 Yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....	3
2.2. Yakıt pilinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi	4
2.3. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi	6
2.4. Erimiş karbonatlı yakıt pillerinin gösterimi	7
2.5. Fosforik asit yakıt pilleri.....	8
2.6. Katı oksit yakıt pilinin çalışma şekli	10
2.7. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili	10
2.8. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin çalışma biçimi	12
2.9. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesindeki değişimi gösteren grafik	15
2.10. Geçiş metal nanopartiküllerinin toplam atom sayısı ile yüzeylerindeki atom yüzdeleri arasındaki ilişkinin gösterimi	16
2.11. Nanopartiküllerin kimyasal indirgenme yöntemiyle sentezlenmesinin şematik gösterimi	17
2.12. Nanotanecikler arasındaki sterik itmeye bağlı olarak iyonik bileşikler ile hapsedilmiş parçacıklar içinde çift tabakalı kuşağın oluşumu	18
2.13. Sterik stabilizasyonun şematik gösterimi	18
2.14. Kristal fazda gerçekleşen x-ışını kırınımı	19
2.15. Tipik bir TEM (transmisyon elektron mikroskobu) cihazının görüntüsü	20
2.16. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) çekirdek düzeylerinden saçılan elektronların enerjileri.....	21
2.17. Dönüşümlü voltametri deneyinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi	22
2.18. Tersinir reaksiyonda indirgenme ve yükseltgenme akım piklerini gösteren bir dönüşümlü voltamogram.....	23
2.19. Kronoamperometrik çalışmada akım- zaman değişimi	24
2.20. Grafenin yapısı.....	26
2.21. Grafen oksit yapısı	27
3.1. Grafitten grafen oksit sentezi	30
3.2. İndirgenmiş grafen oksitin hazırlanması.....	30
3.3. Pt(0)@RGO nanokatalizörünün sentezlenmesi	31
3.4. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği hücre.....	32
4.1. Pt(0)@RGO katalizörünün XRD görüntüsü	33
4.2. Pt(0)@RGO katalizörünün yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ve parçacık boyutu histogramı.....	35
4.3. Pt(0)@RGO'nun Pt 4f elektron spektrumu	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4. Pt(0)@RGO'nun 0,1 M HClO ₄ + 0,5 M CH ₃ OH içerisinde alınan dönüşümlü voltametri görüntüsü.....	38
4.5. Pt(0)@RGO katalizörünün metanol oksidasyonuna karşı 0,1 M HClO ₄ + 0,5 M CH ₃ OH çözeltisi içerisinde 0,6 V'de alınan kronoamperometri eğrileri.....	39

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	5
4.1. Hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörü ile ticari Pt katalizörünün partikül büyüklüğü, ECSA, CSA, R _f ve % Pt kullanım verimliliği değerlerinin karşılaştırılması	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	Alfa
Å	Angstrom
β	Beta
λ	Dalga boyu
MΩ	Megaohm
μl	Mikrolitre
°C	Santigrat derece
θ	Theta
%	Yüzde

Açıklama

Kısaltmalar

AYP	Alkali Yakıt Pili
$E_{baş}$	Başlangıç potansiyeli
E_{bit}	Bitiş potansiyeli
dak.	Dakika
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
CV	Dönüşümlü Voltametri
ECSA	Elektrokimyasal Yüzey Alanı (Electrochemical Surface Area)
GO	Grafen Oksit
g	Gram
RGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
CNT	Karbon Nanotüp
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pilleri
kV	Kilovolt
CA	Kronoamperometri
L	Litre
MOR	Metanol Oksidasyon Reaksiyonu
mA	Miliamper
Mg	Miligram
mm	Milimetre

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar****Açıklama**

mmol

Milimol

nm

Nanometre

PEMYP

Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili

rad

Radyan

TEM

Transmisyon (Geçirmeli) Elektron Mikroskopi

XPS

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

XRD

X-Işını Kırınımı

YP

Yakıt Pili

Ymk

Yüzey Merkezli Kübik

1. GİRİŞ

Enerji, hayatımızın temel gereksinimlerinden biridir ve onsuз yaşaм sürdürmek mümkün değildir. Bu nedenle, yer küremizin, hızla ilerleyen teknolojik gelişmeler, artan nüfus, şehirleşme ve sanayileşme ile paralel olarak enerji ihtiyacı da gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olarak iki gruba ayrılabilir. Bu enerji kaynakları genellikle bazı ikincil enerji kaynaklarından üretilirler. Örneğin, petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar yenilenemeyen enerji kaynakları olarak bilinmektedir. Özellikle, enerji elde etmede kullanılan fosil yakıt temelli enerji kaynaklarının tüketimi sırasında yakıtların yakılması ile meydana gelen karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazlar etrafımızda bulunan havayı, suyu ve toprağı önemli boyutlarda olumsuz etkilemekte ve bütün canlılar, az veya çok bu ekolojik dengedeki olumsuz gelişmeden payını almaktadırlar. Aynı zamanda, atmosferimiz ve su kaynaklarımız asit yağmurlarının tehdidi altına girmektedir. Bahsedilen bu dezavantajların yanı sıra fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla azalmaktadır (Kurtulus vd., 2007).

Bu fosil yakıtların enerji elde etmede kullanılması sırasında sebep oldukları olumsuzluklar göz önünde bulundurularak enerjinin, daha temiz ve sağlıklı yollardan elde edilmesi düşüncesi ortaya çıkmıştır. Çevre dostu olan yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar özellikle gelişmiş ülkelerin araştırma konusu olarak önemli konuma taşınmıştır. Bu nedenle, günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak tükenme sorunu olmayan, ucuz ve çevre dostu güneş, rüzgâr, hidroelektrik, biokütle, jeotermal ve nükleer enerji gibi doğal kaynaklar ele alınmaktadır (Oguz, 2006). Ancak, bu kaynakların hiçbirisi fosil yakıtların en kritik olduğu alanda yani taşıtlarda ve taşınabilir araçlarda kullanılmaya uygun değildir. Örneğin, güneş pilleri, gece-gündüz zaman dilimine ve mevsimlere göre değişen ışık şiddetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretirler. Benzer biçimde rüzgâr türbininin üreteceği elektrik enerjisi de, iklim şartlarında meydana gelen rüzgâr hızına bağlıdır (Ural, 2006). Bu amaçla, yeni enerji kaynağı arayışları hala devam etmektedir.

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt pilleri (YP), 19. yüzyılın ortalarında Sir William Grove tarafından ilk kez enerji dönüşüm sistemi olarak bulunmuş ve dönemde birincil enerji kaynaklarının bolluğu ve ucuzluğu sebebi ile yakıt pili fikri ihmal edilmiştir (Bossel, 2000). 20. yüzyılın başlarında ise elektriğin kullanım alanlarının artmasına bağlı olarak yeni arayışlar içerisine girilmiş ve yapılan çalışmalara bağlı olarak maliyetlerin hızla düşmeye başlaması ve temiz enerji kaynağına olan ihtiyaçların artması ile yakıt pilleri tekrardan ortaya çıkmıştır (Oguz, 2006). 20. yüzyılın ikinci yarısında ise yakıt pilleri enerji elde etmede yeni bir

üretici olarak gelişme göstermiştir. Böylece, bu sistem sayesinde yanma olmadan elektrokimyasal dönüşüm ile hidrojenin yakıt olarak kullanılmasıyla elektrik enerjisi üretilmiştir. Bu nedenle, yakıt pilleri, yüksek enerji elde edilebilmesi ve çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından en umut verici aday haline gelmiş ve geliştirilme çalışmaları yapılmıştır (Pravadalıoğlu, 2007).

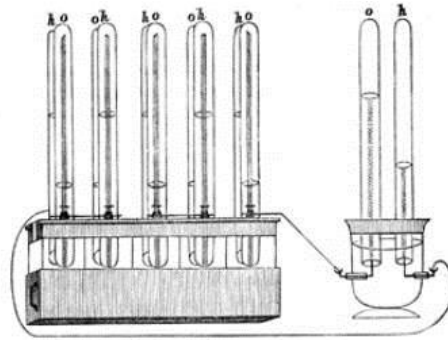
Bölümün başında da bahsettiğimiz gibi yakıt pilleri, fosil yakıtlara kıyasla enerji elde etmede kullanılan çevre dostu verimli enerji kaynaklarıdır. Çünkü yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürdükleri için elektrik elde etmede kullanımı cazip gelen cihazlardır. Alkol yakıt pillerinin alt üyesi olan doğrudan metanol yakıt pillerinde (DMYP) metanol, oda sıcaklığında sıvı halde olduğu için ve depolama ve taşıma gibi sorunları olmadığı için yakıt olarak kullanılabilir. Fakat DMYP’de en büyük sorun, metanol tek başına kullanıldığında elektrokimyasal etkinliğinin düşük olmasıdır ve bu sorun yakıt pillerini pratik uygulamalarda kullanımını engellemektedir. Bu nedenle metanolü aktif hale getirebilmek için çalışmalar yapılmış fakat yeterince aktif olan bir katalizör bulunamamıştır. Çünkü kullanılacak olan katalizörün sahip olması gereken en önemli özelliği aktif yüzey alanıdır ki daha büyük etkin yüzey alanına sahip olan katalizörün performansı da o kadar yüksek olur. Bu durumda yapılması gereken şey katalizörün aktif yüzey alanını arttırmak için katalizörün parçacık boyutu nanometre seviyesine düşürülmelidir. Bu nedenle, bu çalışmada, katalizörün aktif yüzey alanını arttırmak için indirgenmiş grafen oksit (RGO) destek malzemesi olarak ilk kez kullanıldı ve Pt(0)@RGO nanokatalizörü çift solvent indirgeme metodu ile hazırlandı. Daha sonra, hazırlanan RGO destekli platin katalizörlerinin metanol oksidasyon reaksiyonu üzerinde olan etkinliği dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) gibi elektrokimyasal hücre metodu ile tespit edildi. Aynı zamanda, sentezlenen nanokatalizörler Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-Işını Kırınımı (XRD) teknikleri ile karakterize edildi.

2. YAKIT PİLLERİ

2.1. Yakıt Pillerinin Teknolojik Gelişimi

Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olması gibi özelliklerine bağlı olarak enerji üretiminde kullanılan ve gelecek yıllarda da çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli bir yaklaşımdır (http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakit_pili.htm).

Yakıt hücreleri 19.yy.'nin sonunda ilk defa geliştirilmiştir. 1839 yılında Sir William Grove tarafından seyreltik sülfürik asit çözeltisine iki platin elektrotun daldırılması ile oluşturulmuş Şekil 2.1.'de gösterilen sistem ile hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır (Grove, 1839). Daha sonraki yıllarda ise Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemin aynısından yan yana elli tanesini birleştirerek yeni bir sistem oluşturmuş ve böylece daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır (Davytyan, 1947).



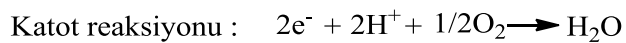
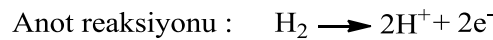
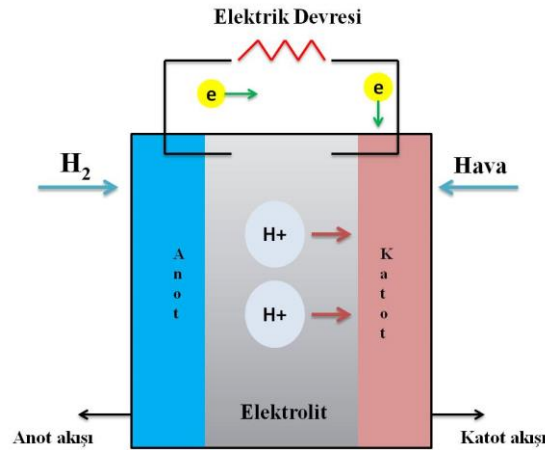
Şekil 2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.

1889 yılında ise Grove'un çalışmaları tekrarlanarak Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından ilk yakıt hücresi terimi ortaya konmuştur. Mond ve Langer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak denemelerini yapmışlardır (Mond ve Langer, 1889). 1894 yılında Wilhelm Ostwald kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır (Ostwald, 1894). Yakıt pillerinin bundan sonraki gelişiminde Cambridge Üniversitesi'nden Dr. Francis Thomas Bacon'nun önemli katkılar yaptığı görülmüş ve 1932 yılında 'Bacon Cell' adını verdiği ilk alkalın yakıt pilini üretmiştir. 1959 yılında ise hidrojen ve hava ile çalışan ilk yakıt pilini geliştirmiştir. Bir yıl sonra ise tarım aletleri üreticisi Harry Karl Ihring tarafından 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör tasarlanmıştır. Yapılan bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresi ile çalışan makinelerin başlangıcı olmuş ve yakıt pillerinin ticarileşmesine zemin hazırlamıştır.

2.2. Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilleri, çevreye zarar vermeyen, yüksek verime sahip ve kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek hava kirliliğine sebep olmadan akım üreten enerji dönüşüm teknolojileridir. Yakıt hücresi çalışma prensibi; elektroliz olayının tersi olan kimyasal bir reaksiyondur. Elektroliz reaksiyonunda suya doğru akım uygulandığında, oksijen ve hidrojene ayrılmaktadır. Yakıt pillerinde ise işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi meydana gelmektedir. Yakıt pilleri her ne kadar çalışma prensibi olarak akümülatör ve pillere benzese de örneğin, akümülatörlerde kimyasal enerji kullanılmadan önce depolanmış olmak zorundadır. Pillerden farklı olarak da yakıt pilleri bitmez veya şarj edilme gibi bir sorunları yoktur.

Tek bir yakıt hücresi bir elektrolit ve bu elektroliti sandviç şeklinde saran anot (yakıt elektrotu) ve katot (oksijen elektrotu) olmak üzere iki elektrottan meydana gelmektedir. Kısaca yakıt hücresinde oksijen ve hidrojen ayrı elektrotlardan geçerek elektrik, su ve ısı üretir. YP’de saf hidrojen bulunmadığı takdirde kendisinden hidrojen elde edilen hidrokarbonlar da hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir. Fakat bu hidrokarbonların kullanılması ile elde edilen verim düşeceğinden dolayı fazla tercih edilmemektedir. Şekil 2.2.’de yakıt pilinin şematik biçimi ve çalışma prensibi gösterilmekte olup anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ile toplam reaksiyonlar verilmektedir.



Şekil 2.2. Yakıt pilinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi.

Değişik yakıt hücresi türleri olsa da, hepsi aynı prensiple çalışır. Kısaca, yakıt pillerinde hidrojen ya da hidrojen-zengini yakıt, hücrenin anot kısmında katalizör yardımı ile proton ve elektronlarına ayrılır. Ayrılan proton, elektrolitin içerisinde geçerken elektronlar ise elektrolit içinden pozitif yüklü katoda geçemez. Bu nedenle ayrılan elektron hücrenin diğer tarafına geçebilmek için bir elektrik devresi üzerinden dolanarak hareket eder ve bu hareketi ile elektrik akımı oluştururlar.

2.3. Yakıt Pili Çeşitleri

Günümüze kadar çeşitli yakıt pili tipleri geliştirilmiş ve bunlar elektrolit tipine ve çalışma sıcaklığı (düşük ve yüksek sıcaklık) aralığına göre farklı tiplere ayrılmıştır. Mevcut olan bu çeşitlilik yakıt pillerinin temel çalışma prensibini etkilememektedir. Fakat yakıt pili çeşitlerinde gözlenen performanslar; çalışma koşulları ve uygulama alanlarının farklılaşmasına yol açmıştır. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırılması, hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır (Oguz, 2006). Bu sınıflandırmaya göre Tablo 2.1.'de gösterildiği gibi farklı özellikler içeren 6 tür yakıt pili çeşidi bulunmaktadır. Bunlar;

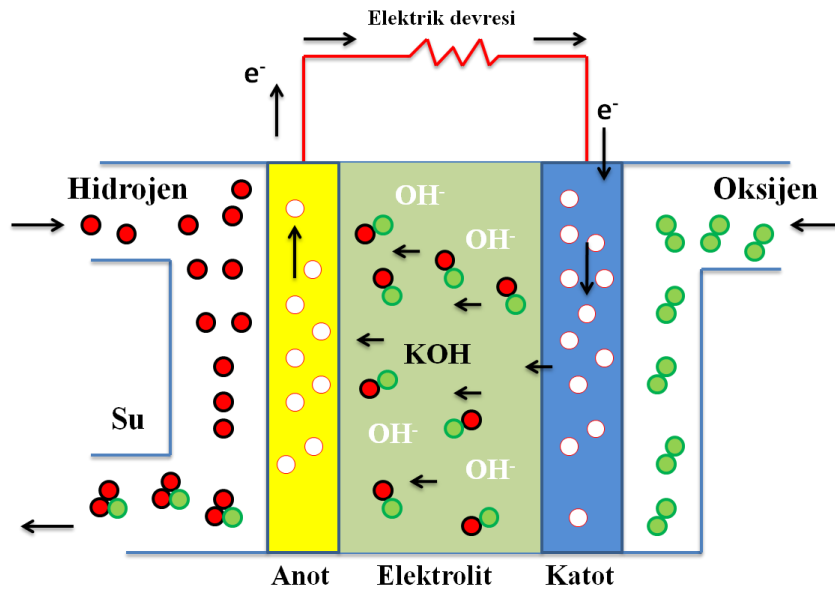
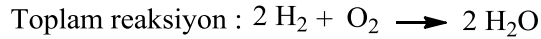
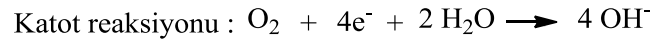
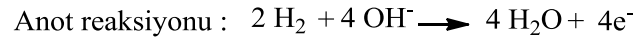
- Alkali Yakıt Pili
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili
- Fosforik Asit Yakıt Pili
- Katı Oksit Yakıt Pili
- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
- Doğrudan Metanol Yakıt Pili

Tablo 2.1.Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri.

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/Oksitleyici
Alkali	Potasyum hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı-250 °C	% 60-70	H ₂ /O ₂
PEM	Proton iletken elektrolit membran	Oda sıcaklığı-80 °C	% 40	% 60 H ₂ /O ₂ , hava
Doğrudan Metanol	Polimer iletken membran	Oda sıcaklığı-130 °C	% 20-30	CH ₃ OH/O ₂ , hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160-220 °C	% 55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava
Erimiş karbonat	Alkali karbonatlar	620-660 °C	% 65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
Katı Oksit	Erimiş. alkali metal karışımı	800-1000 °C	% 60-65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

2.3.1. Alkali yakıt pili

Alkali yakıt pili (AYP), İngiliz mucit Bacon tarafından geliştirilen ilk yakıt pili teknolojilerinden biri olup Bacon yakıt hücresi olarak da bilinmektedir. Geliştirilen bu yakıt pili aynı zamanda uzay gemilerinde kullanılan ilk yakıt pili türüdür (Bacon, 1960). Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi bu yakıt hücrelerinde, elektrolit olarak su içinde eriyik halde bulunan KOH veya NaOH çözeltisi kullanılmakta olup anot ve katot da katalizör olarak Ni, Ag, metal oksitler veya özel bazı metaller kullanılabilir. AYP'de meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.3. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.

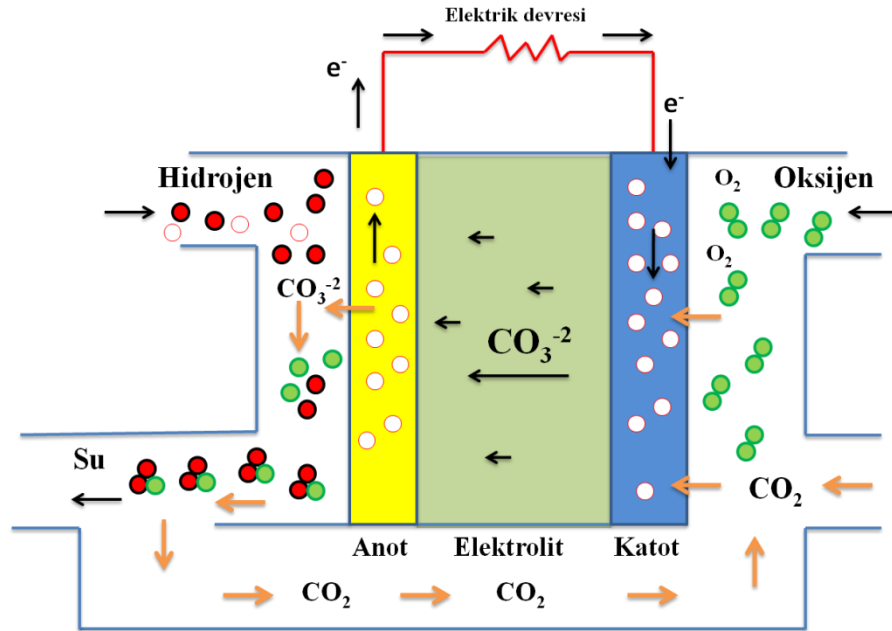
Alkali yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları 100 °C ile 250 °C arasında değişmektedir. Performansları yüksek olan bu yakıt hücrelerinin verimleri yakıtın, oksidantın kalitesine, anot ve katot malzemesine bağlı olarak değişmekte olup % 70 civarındadır (Doğan, 2008). Fakat bu yakıt hücresinin en büyük dezavantajı kolayca karbondioksit ile zehirlenebilmesidir. (Sammes, 2006).

Bu tip yakıt pillerinde OH⁻ iyonları katottan anoda doğru ilerleyerek anoda gelen OH⁻ iyonları hidrojen gazı ile reaksiyona girer ve su oluşturur. Bu sırada açığa çıkan elektronlar da harici bir devreden geçerek elektrik enerjisi oluşturarak katoda geri dönerler. Katoda geri dönen

elektronlar su ve oksijenle reaksiyon gösterir ve böylece elektrolit içinde çözünen çok miktarda OH^- iyonu üretilmiş olur. Üretilen bu OH^- iyonları tekrardan difüzyon yolu ile elektrolitten geçerek anoda aktarılır ve reaksiyon devam eder (Bacon, 1960).

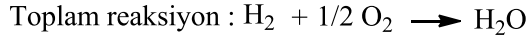
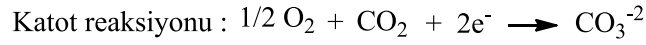
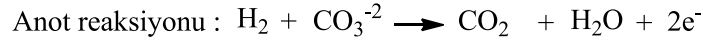
2.3.2. Erimiş karbonat yakıt pili

Erimiş karbonat yakıt pillerinde elektrolit olarak Li, Na, K gibi alkali karbonatlarının lityum alüminyum oksit (LiAlO_2) biçimindeki seramikleri kullanılmaktadır. Bu elektrolit $600\text{ }^\circ\text{C}$ ile $700\text{ }^\circ\text{C}$ arasında çalışma sıcaklığına sahip olup karbonat iyonları iletimini sağlamaktadır ve yaklaşık % 60 verime sahiptir. Yüksek çalışma sıcaklığına sahip olan bu yakıt pilleri askeri uygulamalarda elektrik üretmek amacı ile kullanılmaktadır (Davytjan, 1947).



Şekil 2.4. Erimiş karbonatlı yakıt pillerinin gösterimi.

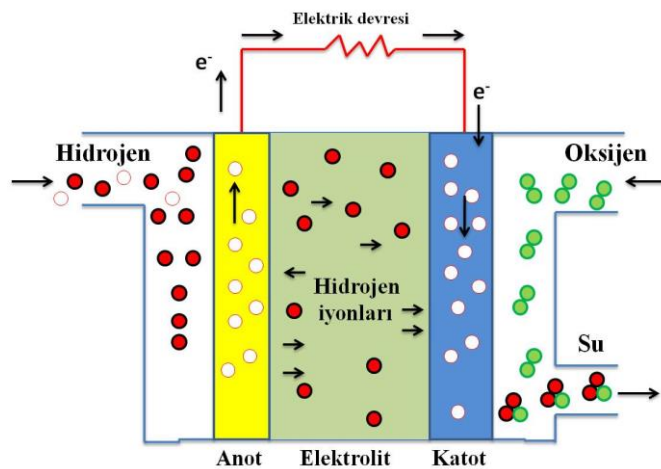
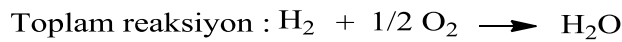
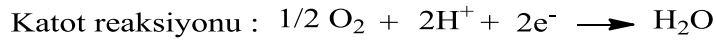
Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi erimiş karbonatlı yakıt pilleri katot tarafından oksijen ve karbondioksit gazı ile beslenir. Bu şekilde karbonat (CO_3^{2-}) oluşur. Oluşan CO_3^{2-} iyonları elektrolit içinden anoda geçer ve burada hidrojenle reaksiyona girerek su, karbondioksit ve elektronları açığa çıkarır. Elektronlar ise harici bir devreyi izleyerek elektrik enerjisini meydana getirerek katoda tekrar geri döner. Geri dönen elektronlar ise havadan alınan oksijen ve anotta açığa çıkan karbondioksit ile reaksiyona girerek tekrardan karbonat iyonlarını meydana getirerek boşalan elektroliti doldurur (Kadırgan, 2003). Bu tip yakıt pillerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir.



Erimiş karbonat yakıt pillerinin en büyük dezavantajlarından birincisi katı yerine sıvı elektrolit ile çalışmanın meydana getirdiği zorluk, ikincisi ise anot kısmında karbonat iyonlarının harcanması nedeniyle sürekli katoda karbondioksit enjeksiyonu gerektirmesidir (Davytayan, 1947).

2.3.3. Fosforik asit yakıt pili

1960'ların ortalarında icat edilen fosforik asit yakıt pilleri (Şekil 2.5.), adından da anlaşıldığı gibi elektrolit olarak sıvı fosforik asit (H_3PO_4) kullanılan başka bir yakıt pili çeşididir. Kullanılan bu sıvı elektrolitin genel olarak çalışma sıcaklığı, 150–210 °C arasındadır. Fosforik asitli yakıt pillerinin verimi % 40–50 civarındadır. Ancak açığa çıkan ısı kojenerasyon da kullanılırsa verim % 80'i bulabilir. Kojenerasyon ise enerjinin hem elektrik hem de ısı formlarında aynı sistemden beraberce üretilmesidir. Kısaca, bir fosforik asit yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar şunlardır:



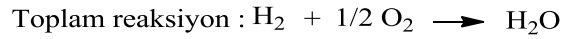
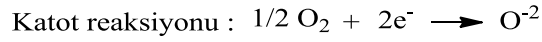
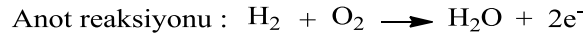
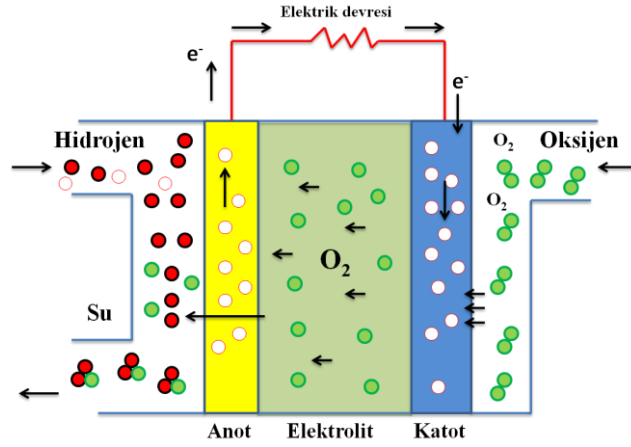
Şekil 2.5. Fosforik asit yakıt pilleri.

Burada anot elektrotuna verilen yakıt proton ve elektronlarına ayrılır. Ayrılan pozitif yüklü hidrojen iyonları elektrolitten geçerek anottan katoda ilerler. Anotta üretilen elektronlar ise harici bir yoldan devreyi tamamlayarak elektrik enerjisi üreterek katoda döner ve burada hidrojen iyonları ve oksijen ile reaksiyona girerek suyun meydana gelmesini sağlar (<http://people.clarkson.edu/~pillayp/fuel-cells.html>).

2.3.4. Katı oksit yakıt pili

Katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) elektrolit olarak, gözeneksiz katı metal oksit olan zirkonyum (ZrO_3) materyaller kullanılır ve bu nedenle yapı bakımından diğer yakıt pillerinden farklıdır. Elektrolit olarak kullanılan bu zirkonyum metalleri, yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarının katottan anoda aktarılmasını sağlar. Katı oksit yakıt pili modelinin yapısında sadece gaz ve katı olmak üzere iki faz söz konusu olmakta olup hem elektrotlar hem de elektrolit seramik malzemeden meydana gelmektedir. Katı oksit yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları 1000 °C'dir ve bu durum soy metal katalizörü kullanım zorunluluğunu ortadan kaldırarak maliyetleri azaltmaktadır. KOYP'lerin verimleri % 60-70 civarındadır. Sistemden atılan ısının yakalanıp iyileştirilmesi ile % 80-85 verim elde edilebilir.

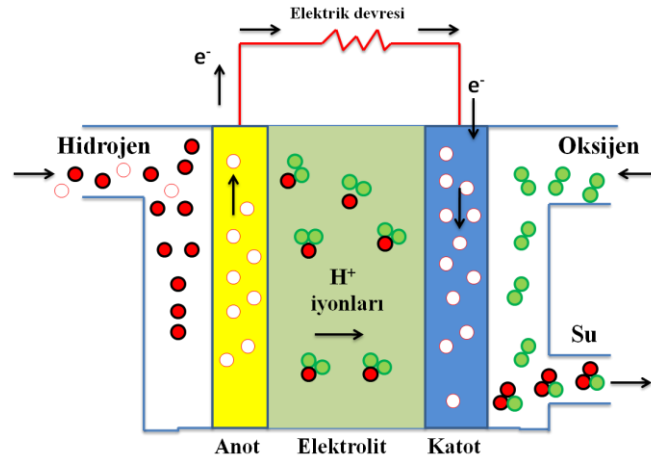
Katı oksit yakıt pilinde kullanılan yakıtın anot tarafına verilmesi ile katot tarafında bulunan oksijen iyonları elektrolit içinden geçerek anotta bulunan hidrojenle reaksiyona girer. Burada meydana gelen reaksiyon ile elektronlar ayrılır. Ayrılan elektronlar dış devre iletkeninden geçerek elektrik enerjisini oluşturur ve daha sonra tekrar katoda geri döner. Katoda gelen elektronlar hidrojen, oksijen ve karbon monoksit ile reaksiyona girerek çıkış ürünleri olan su ve karbondioksit üretir (Çetinkaya ve Karaosmanolu, 2005). Şekil 2.6.'da katı oksit YP'nin çalışma şekli gösterilmektedir. Katı oksit yakıt pillerinde hidrojen dışında doğalgaz da yakıt olarak kullanılabilir. Bu yakıt pillerinde çalışma sıcaklığının yüksek olması doğalgazı hidrojene dönüştürürken kolaylık sağlamaktadır. Fakat saf hidrojen dışında kullanılan yakıtların sebep olduğu kükürt kirliliği en büyük sorunlardandır. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı elektrotlardaki reaksiyonlar da çok yüksek hızlarda olmaktadır. Bu tip YP'de meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 2.6.) (Basu, 2007).



Şekil 2.6. Katı oksit yakıt pilinin çalışma şekli.

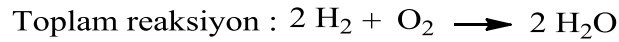
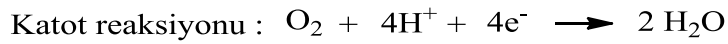
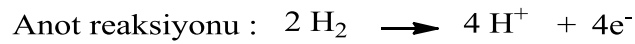
2.3.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili

Elektrolit olarak ince ve geçirgen özellikte polimer madde kullanıldığı için bu pillere “polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)’de denilmektedir. İnce geçirgen özellikte olan bu polimer zar küçük ve hafiftir. Şekil 2.7.’de PEM yakıt pilinin şekli ve şematik olarak çalışması gösterilmektedir. Bu yakıt pillerinde hidrojen gazı yakıt pilinin anot kısmına, oksitleyici gazda (hava veya oksijen) pilin katot kısmına sürekli olarak beslenmektedir (Broers vd., 1960).



Şekil 2. 7. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili.

Anot kısmına verilen hidrojen atomları karbon destekli Pt elektrot yardımıyla proton ve elektronlarına ayrılarak iyonize olurlar. Ayrılan protonlar iletkenlik özelliğine sahip olan membrandan geçerek katoda doğru hareket ederken elektronlar ise anottan katoda doğru giden bir devre yardımı ile ilerleyerek elektrik enerjisinin ortaya çıkmasını sağlarlar. Katotta biriken elektronlar, anotdan gelen hidrojen protonları ve havadan sağlanan oksijen ile birleşerek suyu meydana getirirler. PEM yakıt pillerinin çalışması sırasında elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



PEM yakıt pillerinde elde edilen verim yaklaşık olarak % 50'dir ve bu yakıt pilleri düşük güç seviyelerinde daha verimli çalışmaktadır (Doğan, 2008). Fakat üretim maliyetlerinin pahalı olmasına rağmen yüksek akım ve güç yoğunluğuna sahip olup seri üretime imkan sağlamaktadır. Bu nedenle, günümüze kadar geliştirilmiş olan yakıt pillerinden en fazla ilgiyi PEM yakıt pilleri çekmiştir (Yıldızbilir, 2006).

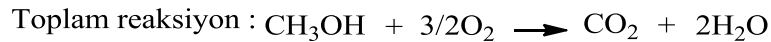
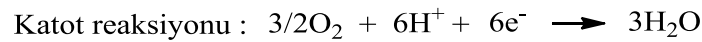
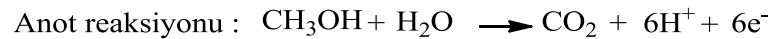
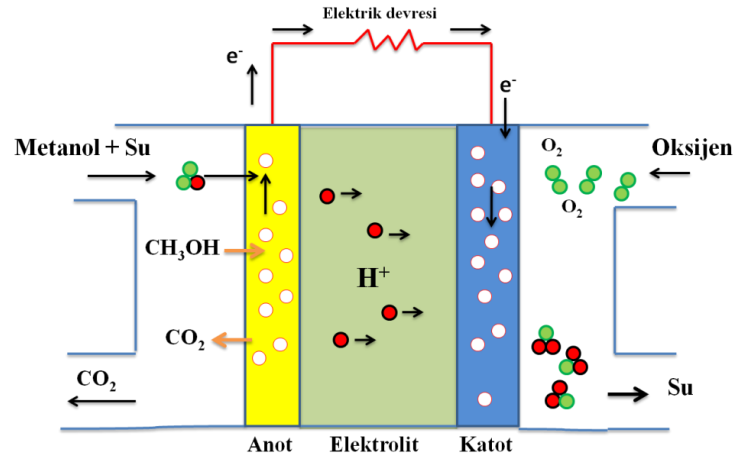
2.3.6. Doğrudan metanol yakıt pili

PEM yakıt pillerinin alt üyesi olan doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) özellikleri ve çalışma prensibi ile PEM yakıt pillerine benzerken yakıt olarak hidrojen yerine metanolün kullanılması ile farklılık göstermektedir. 1922 yılında E. Muller tarafından metanolün elektro-oksidasyonu ilk defa araştırılmıştır (Apanel ve Johnson, 2004). 1951 yılında ise Kordesch ve Marko metanolün oksidasyonu kavramına dayalı olarak ilk yakıt pilini inşa etmişlerdir. (Kordesch ve Simader, 1996). Son kırk yıl içinde, doğrudan metanol yakıt hücreleri yaygın olarak araştırılmış ve diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında sağladığı avantajlar karşısında daha cazip görülen bir güç kaynağı olarak kabul edilmiştir. Bu avantajları şöyle sıralanabilir:

- Yakıt olarak kullanılan metanol, diğer hidrokarbonlar ile karşılaştırıldığında kömür ve doğal gazdan kolaylıkla elde edilebilir ve ucuzdur.
- Asit çözeltisi içinde metanol, formaldehit ve formik aside (Vielstich, 1970) göre daha düşük elektro-aktiviteye sahip olmasına rağmen iyi bir yakıttır. Çünkü yüksek enerji içermesi nedeniyle potansiyel olarak birim kütle (Cathro ve Weeks, 1971) başına düşen enerjisi de yüksektir.

- Sülfür ve azot katkı maddelerini içermediği için, SO₂ veya NO_x gibi zararlı hiçbir gaz üretmez. Bu özellikler metanolü, herhangi bir petrol ürünü, doğal veya sentetik yakıtlara göre daha iyi bir çevresel yakıt olma özelliği kazandırır.
- Gaz halindeki yakıtlara göre metanolün depolanması ve taşınabilmesi daha kolaydır.
- Oda sıcaklığında okside olabilmesi özelliği metanolü otomobil ve diğer araçlarda kullanımını uygun kılmaktadır (McNicol, 1981).
- İçten yanmalı motor veya geleneksel depolama pillerine kıyasla DMYP otomobil motoru olarak hizmet verecek kadar düşük ağırlığa sahiptir (McNicol, 1981).

Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi bu tür yakıt pillerinin anot kısmı metanol ve su karışımı ile doğrudan beslenirken, katot kısmında oluşan su ile elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirerek metanol parçalanır. Metanolün parçalanması sonucu protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelir. Oluşan protonlar seçici özelliğe sahip olan polimer elektrolit zardan geçerek katot üzerinde havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek suyu oluşturur. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak meydana gelen termodinamik potansiyel dış devrede gerilimin oluşmasına sebep olur ve elektrik üretilir. DMYP'nin çalışması sırasında anot, katot ve hücrede meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin çalışma biçimi.

Metanolün karbondioksit ve hidrojene dönüşüm aşamasının düşük sıcaklıkta olması DMYP’de PEM yakıt pillerine göre daha fazla platin katalizörüne ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Fakat kullanılan platin katalizörünün miktarının artması paralel olarak fiyat artışına da sebep olacağından bu durum yakıt pilleri için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bahsedilen bu durumun aksine en büyük avantajı ise sıvı yakıt kullanımına imkân sağlamasıdır.

2.4. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Katalizör Gereksinimi

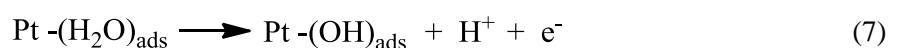
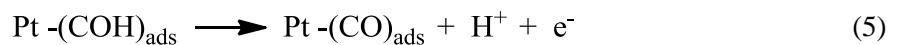
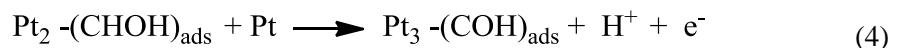
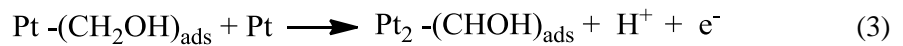
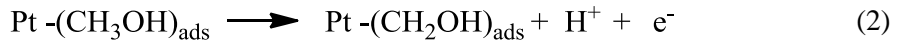
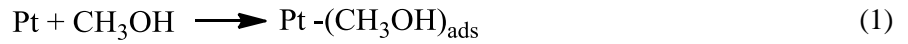
Doğrudan metanol yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan metanolün birçok avantajı olmasına rağmen pratik uygulamalarda elektrokimyasal dayanıklılığı zayıftır. Bu nedenle, yakıt hücresinde metanolü etkinleştirmek için anot katalizörü olarak geçiş metal nanokatalizörler kullanılır. DMYP’de hem anot katalizörü olarak hem de asidik ortamdaki metanolün oksidasyon reaksiyonunda etkili bir katalizör olarak özellikle Pt ve platin grubu metaller kullanılmaktadır (You vd., 2014). Fakat saf platin elektrokatalizörünün tek başına kullanımının yüksek maliyete sebep olacağı ve reaksiyon sırasında oluşabilecek okside türlerin yüzeye adsorbe olması ile çok hızlı bir şekilde zehirlenebilmesi gibi dezavantajlar yaratacak olması alternatif katalizörlerin bulunması konusunda araştırmaların yapılmasına ön ayak olmuştur. Oluşabilecek adsorbe türlerin oluşumunu engellemek ve yüzeyden bunların kolayca desorpsiyonunu sağlamak için araştırmacılar tarafından asidik ortamda metanolün oksidasyon reaksiyonu detaylı bir şekilde incelenmiştir (Zhan, 2008, Chung vd., 2009).

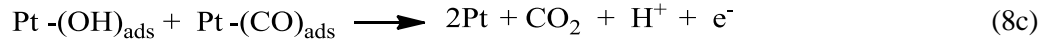
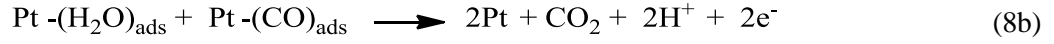
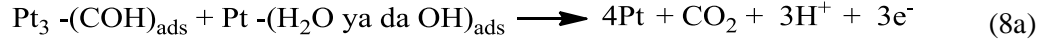
2.5. Asidik Ortamda Platin Nanokatalizörü Üzerinde Metanol Elektro-Oksidasyon Mekanizması

DMYP’de platin elektrotların kullanılmasıyla metanolün oksidasyon reaksiyonunun (MOR) mekanizmasını anlamak bu yakıt pillerinin gelişimi için önemli bir adım olmakta ve bu konu üzerine kapsamlı çalışmalar bulunmaktadır (Lin vd., 1997). Örneğin, Iwasita ve arkadaşları metanol yakıt hücreleri için alkali elektrolit kullanmışlar ve metanolün oksidasyon reaksiyonunda anot katalizörü olarak nikel ile platin metalini, oksijenin indirgenme işlemi içinde katot katalizörü olarak gümüş metalini incelemişlerdir (Iwasita vd., 1990). Metanolün oksidasyon reaksiyonu üzerine sülfürik asit gibi asidik elektrolitler kullanarak da benzer çalışmalar yapmışlardır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda MOR kinetiğinin alkali çözelti içerisinde asidik ortama göre daha yavaş olduğu bulunmuştur. Alkali ortamda metanol oksidasyonunun daha düşük olmasının temel nedeni yakıt pilinin ürünü olan CO₂ ile reaksiyona girmesi ve reaksiyon sonucunda karbonat oluşumuna neden olmasıdır. Bu nedenle birçok araştırma asidik çözeltilerin kullanılmasına bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, asidik elektrolit içinde Pt üzerinde metanolün anodik oksidasyonu, molekül başına altı elektronun

transfer edilmesi sürecidir (Xia vd., 1996). Kısaca katalizörler üzerine yapılan ilk çalışmalarda platinin hem anot hem de katotta katalizör olarak kullanılabilceği görülmüştür. Fakat daha sonra yapılan çalışmalarda katalizör olarak platinin tek başına kullanılmasının reaksiyon ortamında oluşan ara maddelerin (okside türlerin) yüzeye adsorbe olması gibi durumlar ile karşılaştıklarında dezavantajlar yarattığı gözlenmiş ve Pt katalizörünün aktivitesinde hızlı bir düşüş olmuştur. Bu durum genel olarak, Pt'nin yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe edilen metanol parçalarının birikimi ile bağlantılıdır ve karşılaşılan bu güçlük katalizörün zehirlenmesi olarak belirtilmektedir (McNicol, 1981). Katalizörün zehirlenmesine sebep olan ara ürünler, CO_{ads} ve termodinamik olarak diğer ara ürünler ise $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ads}}$, $(-\text{COH})_{\text{ads}}$, formil $(-\text{HCO})_{\text{ads}}$, karboksi $(-\text{COOH})_{\text{ads}}$, ya da formik asit $(\text{HCOOH})_{2\text{ads}}$ olarak bilinmektedir (Beden vd., 2001).

Pt elektrotun kullanıldığı doğrudan metanol oksidasyonunun reaksiyon mekanizması üzerine detaylı çalışmalar yapılmış (Biegler ve Koch, 1967) ve bunun bir sonucu olarak yapılan araştırmalar neticesinde metanol oksidasyon reaksiyonu için olası bir mekanizma oluşturulmuştur. Bu reaksiyon mekanizması genel olarak pek çok aşamaları kapsamaktadır. Bu reaksiyon mekanizmasının birinci aşamasında CH_3OH 'ın adsorpsiyonu, ikinci aşamadan dördüncü aşamaya kadar dehidrojenasyonu, beşinci aşamada CO benzeri türlerin adsorpsiyonu, altıncı ve yedinci aşamada OH ya da H_2O gibi türlerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Sekizinci aşamanın tamamı ise, CO_2 'nin değerlendirilebilmesi için adsorbe edilmiş olan COH ile H_2O (ya da OH) arasındaki (Aşama 8a) ya da H_2O ile CO arasındaki (Aşama 8b), ya da OH ile CO (Aşama 8c) arasındaki kimyasal etkileşimi göstermektedir. Sekizinci adımlarda gerçekleşen reaksiyonlardan 8b ve 8c'ye göre 8a olabilecek en muhtemel adımdır (Tapan, 2003).

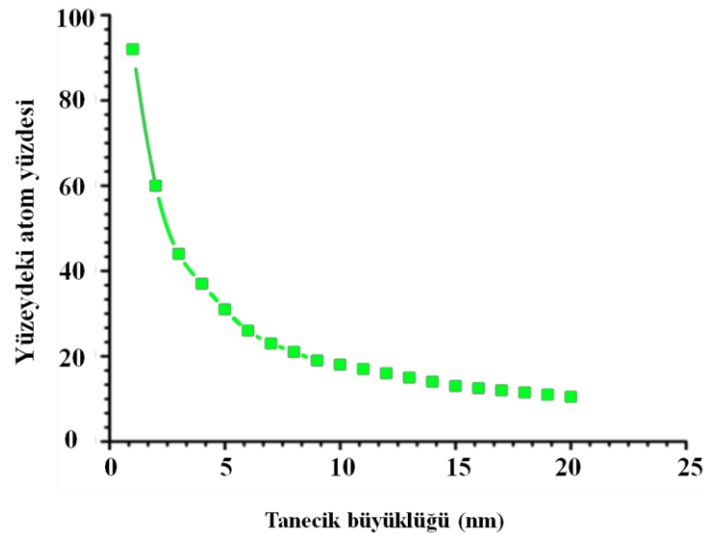




2.6. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri

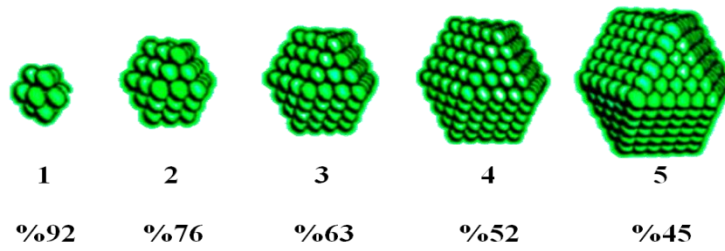
Geçiş metal nanopartikülleri, 1-10 nm arasında parçacık boyutuna sahip olan ve kolloidal halde bulunan taneciklere denir. Bu nanopartiküller, şekil, boyut ve morfolojik yapısı şeklinde temel parametrelere sahiptir. Bu nedenle, geçiş metal nanopartikülleri; yüzey alanı, kristal yapıları, mekanik ve optik özelliklerinden dolayı külçe metallere göre farklılık göstermektedir. Örneğin, altın nano parçacıklar çok daha düşük sıcaklıklarda erirken (~ 300 °C, boyutu 2,5 nm) altın plakalar (1064 °C) daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Benzer şekilde külçe altın sarı renkte olup yüzey merkezli kübik yapıda iken nano boyuttaki altın ise kırmızı renkte ve izohedral yapıdadır. Karşılaşılan bu durumlar karşısında nano boyutlara inildikçe aynı maddelerin farklı özelliklerinin olduğu görülmüştür.

Geçiş metal nanopartiküllerinde nano boyuta inildikçe Şekil 2.9.'da gösterildiği gibi parçacık boyutunun küçülmesine bağlı olarak nanokatalizörün etkin yüzey alanında ve katalitik aktivitesinde artış görülmektedir. Bu nedenle katalizör olarak geçiş metal nanopartikülleri külçe metallere göre daha çok kullanışlı konumdadır (Klabunde vd., 1996).



Şekil 2.9. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesindeki değişimi gösteren grafik.

Geçiş metal nanopartiküllerinin sahip olduğu toplam atom sayısı ile hacim başına düşen yüzey alanının artması arasındaki bağıntı ise Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. Parçacık boyutunun küçülmesi ve buna paralel olarak yüzey alanının artmasıyla heterojen katalizörlerin aktivitesinde de artış gözlenmiştir (Özkar, 2009). Bu durum, aktifliği ve kararlılığı yüksek olan geçiş metal nanopartiküllerin katalizör olarak kullanılabilmesi düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Fakat termodinamik açıdan kararlı olamayan bu metal nanopartikülleri kararlaştırmak için kararlaştırmalara ihtiyaç duyulmuştur (Metin ve Özkar, 2009).



Şekil 2.10. Geçiş metal nanopartiküllerinin toplam atom sayısı ile yüzeylerindeki atom yüzdeleri arasındaki ilişkinin gösterimi.

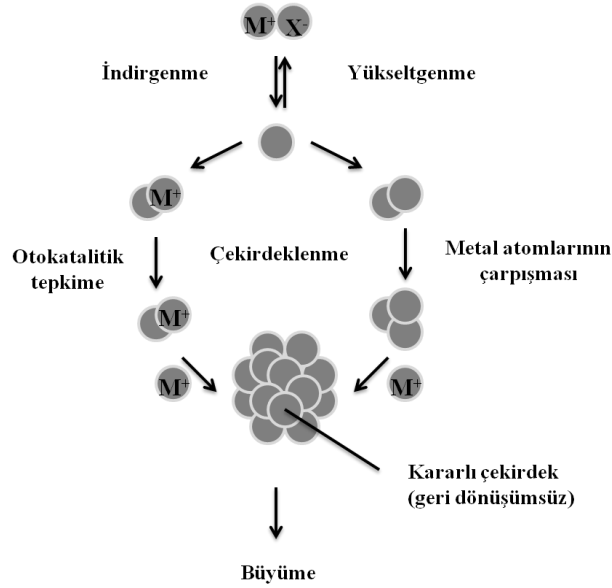
Katalizör olarak kullanılacak olan geçiş metal nanopartiküllerin sentezinde, nanopartiküllerin yapısal özellikleri, başlangıçta kullanılan metal tuzunun özelliğinden etkileneceği için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar termoliz yöntemi, radyoliz ve fotoliz yöntemi, elektrokimyasal yöntem ve indirgen özellikte olan maddelerin kullanılması ile metal tuzlarından nanopartiküllerin sentezi şeklinde sıralanabilir.

2.6.1. Metal tuzlarının kimyasal indirgenmesi ile geçiş metal nanoparçacıkların sentezlenmesi

Kimyasal indirgeme yönteminde metal nanopartiküller, kullanılan geçiş metal tuzlarının hidrür, sodyum borhidrür, amonyak boran, sodyum sitrat, hidrazin ve alkol gibi indirgeyici özelliği olan maddelerin yardımıyla indirgenerek hazırlanır (Roucoux vd., 2002). İndirgenme işlemi hem sulu hem de organik çözücü kullanılarak yapılabilir. Bu indirgeme özelliği olan maddelerin sentez aşamasında farklı derişimler de hazırlanarak kullanılması üretilen nano taneciklerin boyutunu, şeklini ve dağılımını etkilemektedir. Ayrıca kullanılan metal tuzlarının farklı derişimlerde kullanılması da nanopartiküllerin dağılımı ve boyutu üzerinde etkiye sahiptir (Maase, 1999).

Bu sentez yönteminde ilk olarak metal tuzunun uygun çözücü kullanımı ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözünen metal tuzu üzerine indirgen madde ilave edilir (Şekil 2.11.).

İndirgenin ilavesi ile termodinamik olarak kararsız olan sıfır değerlikli metal atomları oluşmuş olur.



Şekil 2.11. Nanopartiküllerin kimyasal indirgenme yöntemiyle sentezlenmesinin şematik gösterimi (Roucoux vd., 2002).

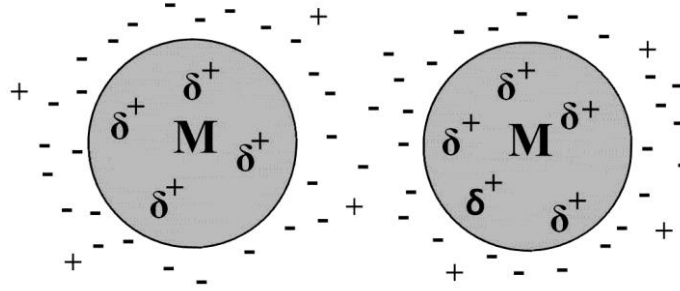
2.7. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması

Çözelti içerisinde asılı halde olan geçiş metal nanopartikülleri termodinamik açıdan kararsız oldukları için bir araya gelerek toplanmalar meydana getirirler. Meydana gelen bu yığın haldeki tabakalar daha büyük boyutlara sahip partiküllerin oluştuğunu ifade etmektedir ki bu durum geçiş metal nanopartiküllerinde istenmeyen bir durumdur. Çünkü, partikül boyutundaki gözlenen bu artış katalizörün katalitik aktivitesinin azalmasına sebep olur. Bu durumun meydana gelmemesi için sentezlenme aşamasında kararlaştırıcı kimyasalların kullanılması gerekmektedir. Geçiş metal nanopartikülleri elektrostatik ve sterik olarak iki yöntemle kararlılaştırılabilir.

2.7.1. Elektrostatik kararlılaştırma

Metal nanopartiküllerin elektrostatik olarak kararlılaştırılmasının da metal partiküller üzerinde anyon ve katyonlar etkileşime girerek elektriksel çift tabakalı bir yapı oluştururlar (Şekil 2.12.) (Aiken vd., 1996). Partiküller arasında itme ve çekme kuvvetinin meydana gelmesini sağlayan bu tabakada oluşan elektriksel etkileşimin yeterli düzeye ulaşması partiküllerin birbirlerine bağlanmasını ve kümeleşmesini engellemektedir. Bu elektrostatik

kararlılaştırma yönteminde, ince dağılmış iyonik türler (halojenürler veya karboksilatlar gibi) kullanılarak metal nanoparçacıklar kararlı hale getirilmektedir.



Şekil 2.12. Nanotaneçikler arasındaki sterik itmeye bağlı olarak iyonik bileşikler ile hapsedilmiş parçacıklar içinde çift tabakalı kuşağın oluşumu.

2.7.2. Sterik kararlılaştırma

Sterik kararlılandırmada kullanılan polimerler ya da oligomerler nanopartikülün üzerindeki spesifik bölgelerde adsorbe olur ve çok sayıda zayıf bağlanmalar meydana gelerek tabaka oluşturur (Şekil 2.13.). Böylece nanoparçacığın etrafını saran polimer malzemeler, sterik etkiden dolayı parçacıkların bir araya gelerek yığın oluşturmasını engellemektedirler (Schmid, 2004). Polimer parçacıkların yanı sıra oleylamin gibi uzun zincirli organik ligantlarda sterik kararlılaştırıcı olarak kullanılabilir (Aiken ve Finke, 1999).



Şekil 2.13. Sterik stabilizasyonun şematik gösterimi.

2.8. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması

2.8.1. X-ışını kırınımı (XRD)

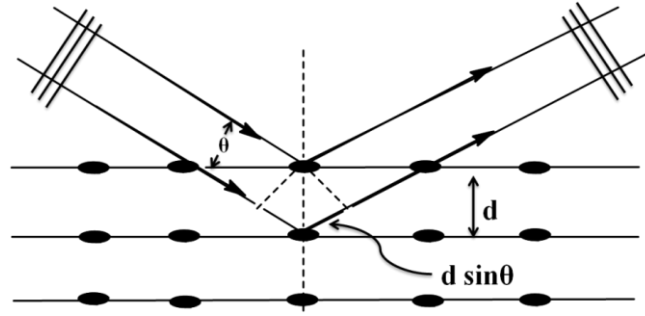
X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-ışını kırınımı spektroskopisi numune içerisindeki her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bu kırınım pikleri parmak

izi gibi her bir kristal fazı tanımlamış olur. Analiz sırasında XRD metodu, numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin bile analizinde kullanılabilir.

X-ışınlarının kristal yüzeyi üzerinde kırınımı Sir William H. Bragg ve Sir W. Lawrence Bragg tarafından keşfedilerek açıklığa kavuşmuş ve Bragg Yasası olarak adlandırılmıştır. Bragg Yasasının en basit şekli aşağıdaki formül ile verilmektedir (Warren, 1990).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Şekil 2.14.'de gösterilen Bragg Yasasında; n , λ , d ve θ sırasıyla kırınım sabiti, dalga boyu, kafes aralığı ve kırılma açısı olarak ifade edilir (He, 2009).



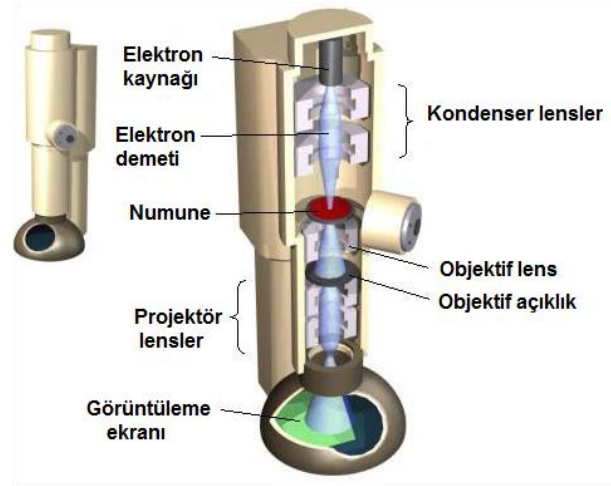
Şekil 2.14. Kristal fazda gerçekleşen X-ışını kırınımı.

XRD'de tek kristal tekniği ve toz tekniği şeklinde iki büyük X-ışını kırınımı teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerden tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile, inorganik bileşikler, proteinler ve polimerler gibi kompleks moleküller de dahil olmak üzere bir çok maddenin kristal faz yapısı analiz edilerek kristal yapısının niteliği keşfedilmektedir. Toz X-ışını kırınımı tekniğini ise polikristal ya da toz haldeki numunelerin ve katı numunelerin, kristal faz yapısı, tane büyüklüğü ve tercih edilen yönelimler hakkında bilgi edinmek için uygulanmaktadır. Bu teknik yardımı ile bilinmeyen kristal malzemeler, bilinen malzemelerin veritabanı (Kırınım verileri Merkezi) ile bileşiklerin kırınım verileri arasında karşılaştırma yapılarak analiz edilebilmektedir. Kısaca, X-ışını kırınımı parmak izi karakterizasyonu dışında, kristal fazın yapısını ve büyüklüğünü belirlemek için kullanılan güçlü bir tekniktir.

2.8.2. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) yüksek enerjili elektronların çok ince bir örnek içinden geçirilmesi ile görüntülenmesine dayanan ve yaygın olarak kullanılan bir mikroskop tekniğidir. TEM'de ışık mikroskobu yerine görünür ışık elektronları ve optik

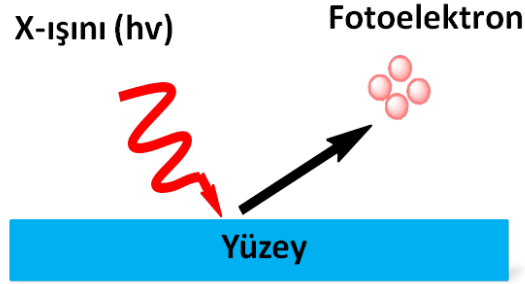
mercekler yerine elektron mercekleri kullanılmaktadır. Bu teknikte ışık kaynağı olarak elektronların kullanılması ve dalga boylarının oldukça küçük olması Å boyutunda gözlemlere ulaşmayı mümkün kılmaktadır. TEM cihazında elektronların numune ile etkileşimi sonucunda elde edilen görüntü büyütülerek floresans ekranda, foto grafik levhada ya da CCD kamera üzerinde elde edilir. Elektronların aldıkları yollardan çok kolay sapabileceklerinden dolayı analiz esnasında bütün işlemler ve görüntülerin elde edilmesi vakum içerisinde gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.15.'de gösterildiği gibi bu mikroskop geleneksel mikroskoba çok benzerdir fakat kondenser, objektif ve projektör lensler içermesi ile farklılık göstermektedir (Carter ve Williams, 2009).



Şekil 2.15. Tipik bir TEM (Transmisyon Elektron Mikroskobu) cihazının görüntüsü (Carter ve Williams, 2009).

2.8.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için yaygın olarak kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Aynı zamanda bu XPS tekniği, Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi olarak da adlandırılmaktadır. Bu teknik yardımı ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin, yüzeydeki atomik bileşimin yüzde dağılımı ve stokiyometrik oranları, atomik bileşiminde meydana gelen değişim miktarı ve kaplama kalınlığı gibi konular hakkında bilgi edinilmektedir.



Şekil 2.16. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) çekirdek düzeylerinden saçılan elektronların enerjileri.

Şekil 2.16.'da gösterildiği gibi bu yöntem ile incelenen yüzeydeki atom ya da moleküller monokromatik X ışınlarına ya da filtresiz Al K α veya Mg K α ışınlarına maruz bırakılarak yüzeyden saçılan elektronların kinetik enerjisi ölçülmektedir. Bu enerji spektrumunda piklerin konumu ve yoğunluğu istenilen nicel bilgiler ve kimyasal durum hakkında bilgi sağlar. Bir atomun kimyasal durumu ise fotoelektronun bağlanma enerjisini değiştirir ki bu durumda ölçülen kinetik enerjide de değişiklik meydana gelmektedir. Sistemden bir elektronun serbest bırakılması için gerekli olan enerji E_b (bağlanma enerjisi) aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hesaplanabilir.

$$E_b = E_{\text{kaynak}} - E_{\text{kin}} - E_r$$

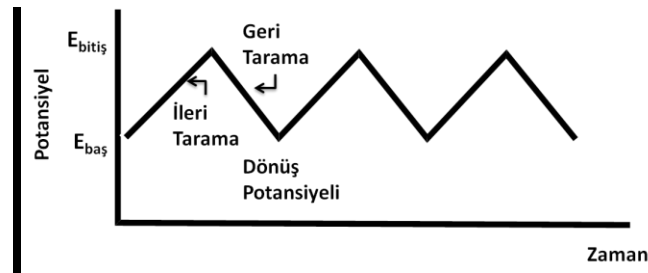
Burada E_{kaynak} iyonlaştırıcı radyasyon enerjisini, E_{kin} foto elektronun kinetik enerjisini ve E_r atom veya molekülün geri çekilme enerjisini ifade etmektedir (Watts ve Wolstenholme, 2003).

2.9. Voltametrik Yöntemler

Denge halindeki elektrot-çözelti sistemine, akım veya gerilim uygulandığında sistemin dengesinde bozulma meydana gelir. Bozulan sistemin yeniden dengeye ulaşması gerekir ve bunun için sistem bazı davranışlar sergilemelidir. Bu davranışların incelendiği yöntemlere “voltametrik yöntemler” denir. Bu yöntemlerde, elektrotlardan birine elektriksel etki yapılır ve sistemin verdiği cevap ile sistemin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Elektrokimyasal yöntemlerde, akım, gerilim ve zaman gibi parametreler bulunur ve yöntemin adı parametrelere göre isimlendirilir. Örneğin, dönüşümlü voltametri yöntemi gerilim–akım arasındaki ilişkinin, kronoamperometri yöntemi zaman–akım arasındaki ilişkinin açıklanmasına yardımcı olmaktadır. Voltametrik yöntemde çalışma elektrodu üzerindeki maddelerin indirgenmesi sonucu oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmesi sonucu oluşan akıma ise anodik akım denir.

2.9.1. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

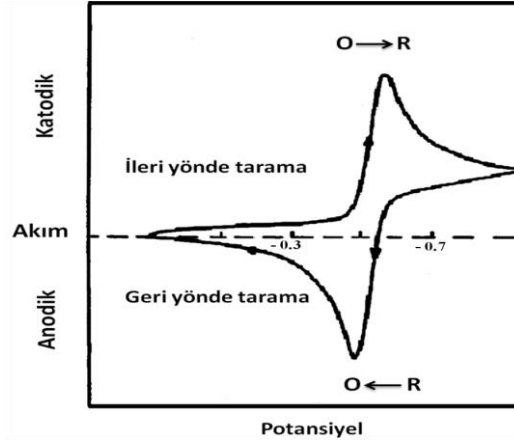
Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği en önemli elektrokimyasal tekniklerden biridir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte belli bir tarama hızında çalışma elektrotuna hem ileri hem de geri yönde potansiyelin uygulanması ile elektrokimyasal hücrede gerçekleşen akım izlenir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.17.’de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Dönüşümlü voltametri deneyinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi (Kissinger ve Heineman, 1996).

Yapılacak olan potansiyel taraması, başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) ve bitiş potansiyeli (E_{bit}) arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne ters yönde bir tarama yapılır. Yapılan bu potansiyel taraması metodu $E_{baş}$ ve E_{bit} arasında yapılırsa bu metot doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer $E_{bitiş}$ potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa bu metot

da dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. Şekil 2.18.'de gösterildiği gibi tersinir sistemlerde ileri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelmektedir.

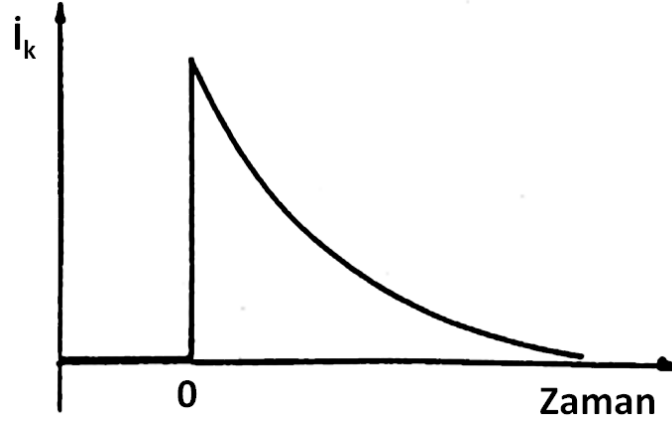


Şekil 2.18. Tersinir reaksiyonda indirgenme ve yükseltgenme akım piklerini gösteren bir dönüşümlü voltamogram (Kissinger ve Heineman, 1996).

LSV potansiyel taraması daha çok analitik çalışmalar için uygun bir metottür. Dönüşümlü voltametri metodu ise çeşitli koşullar altında elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda kullanılmaktadır. Uygulanan bu tekniğin en büyük avantajı yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin kararlılıkları hakkında konular belirlenebilmektedir (Kissinger ve Heineman, 1996).

2.9.2. Kronoamperometri (CA) tekniği

Kronoamperometri (CA) tekniği, çalışma elektrotu üzerinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı E_1 potansiyelinin, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) ani olarak sıçraması ile durgun ortamda meydana gelen akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan bir tekniktir. Kısaca bu teknikte akım - zaman ilişkisi incelenmekte olup difüzyon transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşmektedir. Şekil 2.19.'da görüldüğü gibi öncelikle çalışma elektrotuna indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı bir E_1 potansiyeli uygulanır ve daha sonra uygulanan potansiyel değeri elektron aktarım hızının yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) değiştirilir. Uygulanan E_2 potansiyeli belirli süre sabit tutulur ve potansiyel uygulaması devam ederken oluşan akımın zamanla değişimi incelenir (Bard ve Faulkner, 2001).



Şekil 2.19. Kronoamperometrik çalışmada akım- zaman değişimi (Bard ve Faulkner, 2001).

2.10. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri

Metanol yakıt pillerinde metanol oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesinde katalizör olarak kullanılan platin metalinin çok pahalı olması ve tek başına kullanıldığında kolay zehirlenebilmesi ve aglomerasyon olabilmesi gibi dezavantajları ortadan kaldırmak için araştırmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde, kullanılan Pt katalizörün aktivitesi, reaksiyona giren Pt katalizörünün yüzey alanı ile ilişkili olduğu görülmüştür. Farkına varılan sonuç doğrultusunda, homojen dağılmış, kararlı ve yüksek yüzey alanına sahip nano ölçekli metalik parçacıklar elde etmek için, destek malzemelerine ihtiyaç olduğu görülmüştür (Antolini, 2009).

Belirlenen ihtiyaç karşısında genellikle karbon parçacıkları hem asidik hem de bazik ortamda göstermiş oldukları kararlılık, iyi elektriksel iletkenlik, yüksek korozyon direnci ve yüksek yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu karbon malzemelerinin desteklenen saf metal katalizörün sahip olduğu parçacık boyutu, boyut dağılımı, katalitik performansı ve kararlılığı gibi özellikleri üzerinde önemli değişikliklere sebep olduğu belirlenmiştir. Bunun üzerine karbon desteği olarak Asetilen Siyahı, Vulcan XC-72, Ketjen Siyahı şeklinde birçok tür keşfedilmiş ve doğrudan metanol kullanılan yakıt pillerinde anot katalizörü üzerinde uygulanmıştır (Wang vd., 2006; Vinodgopal vd., 2004). Uygulanma aşamasından sonra asetilen siyahının yüzey alanının düşük olması nedeniyle yüksek oranda dağılım gösterebilecek destekli katalizör hazırlamada kullanılamayacağı görülmüş. Ketjen Black ile desteklenen katalizörlerde böyle bir durumla karşılaşılmamış fakat bu desteğin yakıt hücresi işlemi sırasında sahip olduğu yüksek ohmik direnci ve kütle transfer sınırlaması sergilemesi destek olarak kullanılmasını engellemiştir (Rao vd., 2005). Özellikle Vulkan XC-72 maddesi, $\sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ değerinde yüzey alanına sahip olduğu için ve ucuz olduğu için DMYP'de

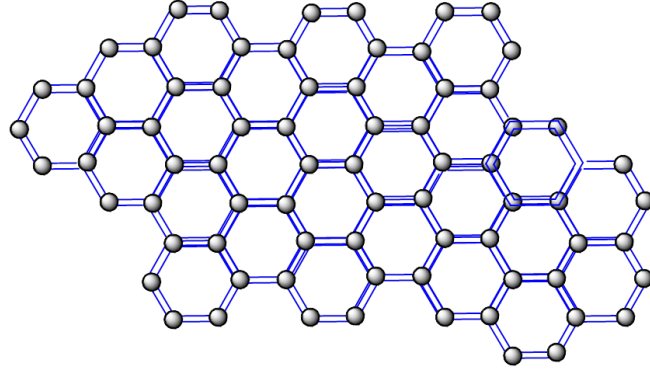
anot katalizörünün hazırlanmasında destek olarak yaygın bir şekilde kullanılabilceği belirtilmiştir. Fakat Vulkan XC-72'lerin sahip olduğu optik özellikleri, deneysel olarak doğrulanamamış ve uzun vadede kararlılık gösterememiştir. Bu durum maksimum katalizör dağılımı için istenmeyen bir durum olup yapılan çalışmalarda yeterince büyük bir yüzeyin gerekli olduğu konusu tekrardan ön plana çıkarmıştır.

Bunların dışında son yıllarda yapılan araştırmalarda, karbon nanotüpler (CNT) sahip oldukları nanometre boyutları ve yüksek yüzey alanı ile katalizör desteği olarak kullanılabilceği değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda CNT destekli metal partiküllerin katalitik aktivitelerinde gelişmeler olduğu gözlenmiştir (Lordi vd., 2001; Han vd., 2004). Fakat, destek olarak kullanılan CNT yapıları grafen nanotabakaları ile karşılaştırıldıklarında grafenin kararlı fiziksel özellikleri dışında sahip olduğu geniş yüzey alanı ($2620 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ teorik olarak spesifik yüzey alanı), kararlılığı, üstün elektrik iletkenlikleri ve mükemmel mekanik kuvvet ve esneklik gibi eşsiz fiziksel özelliklere sahip olması ile destek maddesi olarak ilgi çekmiştir. Buna ek olarak, CNT'lere göre grafen nanotabakaların üretim maliyetinin daha düşük olması nedeniyle DMYP'de destek malzemesi olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir (Stankovich vd., 2006; Yoo vd., 2009; Seger ve Kamat, 2009). Bunun üzerine yapılan çeşitli araştırmalar sonucu grafen tabakalarının grafen oksitin (GO) kimyasal indirgenmesi ile toplu miktarda üretimi gerçekleştirilmiştir (Xin vd., 2011). Grafen üzerinde destekli katalizörlerin hazırlanıp elektrokatalitik aktivitesinin araştırılması ve elde edilen yüksek sonuçlar üzerine yakıt hücrelerinde kullanılabilceği olması bu çalışmanın yapılmasında bir fikir aracı olmuştur. Bu nedenle, yapılan çalışmada grafen tabakalarının sentezinde kullanılan grafen oksitin indirgenmesi ile indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde edilerek destek olarak kullanıldı. Hazırlanan destek malzemesinin katalizörün elektrokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisi incelenerek metanol oksidasyon reaksiyonunda denendi. Elde edilen olumlu bulgular doğrultusunda yapılan bu çalışmanın hem katalizör hem de metanol yakıt pilleri konusunda bundan sonra yapılacak olan çalışmalara öncü olabileceği düşünülmektedir.

2.10.1. Grafen ve grafen oksitin özellikleri

1947'de P.R Wallace tarafından grafitin band yapısı hesaplanmış, 1957 yılında ise Linus Pauling tarafından grafenin elektronik yapısı ve özellikleri üzerine yayınladığı makaleler grafenin ön plana çıkmasını sağlamıştır (Şekil 2.20.) 1980'e kadar karbonun sadece elmas, grafit ve amorf halde bulunan karbon şeklinde üç temel formu olduğu bilinmekteydi. Novaslov ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışma ile grafen, tek tabakalı, iki tabakalı ve birkaç tabakalı olarak sentezlenen iki boyutlu malzeme olarak adlandırılmıştır (Novaslov vd., 2004).

Novaslov ve arkadaşları iki boyutlu olarak adlandırdıkları grafeni tek tabaka olarak sentezlemeyi başarmışlar ve çok daha değişik fiziksel ve elektriksel özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir.



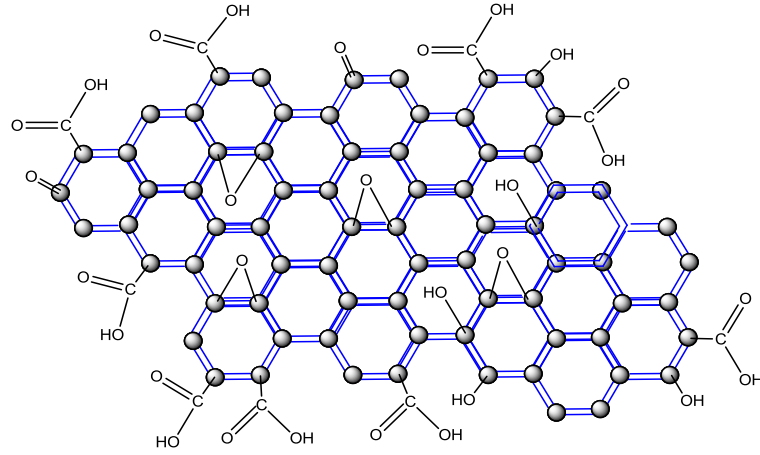
Şekil 2.20. Grafenin yapısı.

Grafen sp^2 hibritleşmesi yapmış olan karbon atomlarının bal peteği görünümlü kristal yapıda olan iki boyutlu nanokristallerdir. Bu yapılar, elmadan daha sert olmasına rağmen daha esnek bir yapıda olup hafif ve daha kuvvetlidir. Bu özelliklerinin yanında yüksek mekanik sertlik, elektriksel ve termal iletkenlik gibi özelliklere sahip olmasıyla da önemli bir molekül olarak ilgi çekmiştir. Daha sonra grafene olan ilgi daha da artmış ve kimyacılar ve malzemeci bilim insanları için grafen kolay hazırlanması ve işlenebilirliği nedeniyle birçok çalışmada tercih edilir hale gelmiştir (Kim vd., 2012).

Grafen sentezinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden kimyasal indirgeme yöntemi büyük ölçekte işlenebilir grafen tabakaların sentezi için etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde grafen oksit tabakalarına hidrazin, sodyum borhidrür, hidroksilamin gibi indirgeyici özelliğe sahip temel kimyasallar kullanılarak grafen tabakaları sentezlenmektedir (Zhou vd., 2011).

Grafen sentezinde kullanılan grafen oksit, grafene kovalent bağlı C-O bağlarının katılmasıyla elde edilen iki boyutlu malzemelerdir (Şekil 2.21.) (Dreyer vd., 2010). Grafen oksit hidroksil grupları, epoksit grupları, karboksil grupları ve karbonil fonksiyonel gruplarından oluşmaktadır (Luo vd., 2009). GO'nun kütle formu geleneksel olarak grafit oksit olarak adlandırılmıştır. İlk kez 1859 yılında Brodie tarafından, dumanlı nitrik asit içinde grafit içeren bulamaca, potasyum kloratın bir kısmının eklenmesi ile GO sentezi ortaya konulmuştur (Brodie, 1859).

1958 yılında, Hummer's, grafiti sülfürik asit (H_2SO_4) içinde potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve sodyum nitrat ($NaNO_3$) ile muamele ederek oksitlemişler ve bugün en yaygın kullanılan Hummer's yöntemini bildirmişlerdir (Hummers ve Offeman, 1958).



Şekil 2.21. Grafen oksit yapısı.

2.10.2. Grafen oksitin kullanım alanları

Grafen oksit; elektronik ve optik alanda, kompozit malzemelerde, temiz ve yenilebilir enerji depolanmasında, sensörler ve analitik uygulamalarda, elektriksel uygulamalarda ve katalizör destek maddesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Grafen oksit tabakalı yapısından dolayı çok büyük bir yüzey alanına sahip olması nedeniyle çeşitli uygulamalarda katalizör destek maddesi olarak kullanılmakta olup bununla ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur (Yuseon vd., 2013).

3. MATERYAL VE METOT

Doğrudan metanol kullanılan yakıt pillerinde, katalizörlere kimyasal açıdan dayanıklı desteklerin kullanımının gerektiğinin farkına varılması, alternatif malzemelerin sentezini gerekli kılmıştır. Bu nedenle, kimyasal olarak dayanıklı, oksidasyona karşı dirençli ve yüksek elektriksel iletkenliklere sahip destek madde üzerinde Pt katalizörünü sentezlemek ve bu katalizörü metanol oksidasyon reaksiyonu üzerinde denemek çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Bu çalışmada, yaygın bir şekilde anot katalizörü olarak kullanılan Pt metalinin yüzey alanını arttırmak için indirgenmiş grafen oksit (RGO) destek malzemesi olarak hazırlanmıştır. Daha sonra platin nanoparçacıkları bu destek üzerinde hızlı, basit ve etkili bir yöntem olan süperhidrit-etanol çift solvent indirgeme yöntemi ile oluşturulup, hazırlanan Pt(0)/RGO katalizörünün fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deney aşamasında, Pt(0) nanoparçacıklarını hazırlamak için platin (IV) klorür (% 99 PtCl₄, Alfa Aesar), çözücü olarak tetrahidrofuran (THF, % 99,5 Merck), ve indirgen olarak da etanol ((% 99 saflıkta, Sigma Aldrich) - lityum trietilborhidrür (süperhidrit, 1 M THF içinde çözülmüş) karışımı kullanıldı. Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri gibi elektrokimyasal ölçümler için perklorik asit (% 60, HClO₄, Merck) ve metanol (% 99,9, CH₃OH, Sigma Aldrich) çözeltisi elektrolit olarak kullanıldı. Hazırlanan Pt katalizörünün yüzey alanını arttırmak amacıyla yüzey aktif madde olarak Propan-1-amin (PA, Sigma Aldrich) ligandı kullanıldı. Elektrot solüsyonunun hazırlanması aşamasında N, N-dimetil formamit (DMF, % 99,5, Merck) ve deiyonize su analitik saflıkta Millipore su arıtma sistemi (18 M Ω) tarafından filtre edilerek kullanıldı. Tüm cam malzemeler ve teflon kaplı manyetik karıştırıcı çubuklar kullanılmadan önce kral suyu ile temizlendi ve daha sonra distile su ile yıkanıp kurutuldu. Katalizör tabakaları içinde protonların transferlerini sağlamak amacıyla Nafion® 117 solüsyonu (% 5, Aldrich) kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

XRD ölçümleri, X-ışını jeneratörü (Cu K α radyasyonu, $\lambda = 1,54056\text{\AA}$) ve 45 kV ile 40 mA çalışma koşuluna sahip olan Ultima + tetra-teta yüksek çözünürlüklü goniometre içeren Panalytical Emperian difraktometresi kullanılarak Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi'nde kaydedildi.

Transmisyon elektron mikroskop görüntüsü, JEOL 200 kV TEM cihazı kullanılarak elde edildi. TEM analizi için numune hazırlanması işlemi 400 gözenekli bakır kaplı ızgara

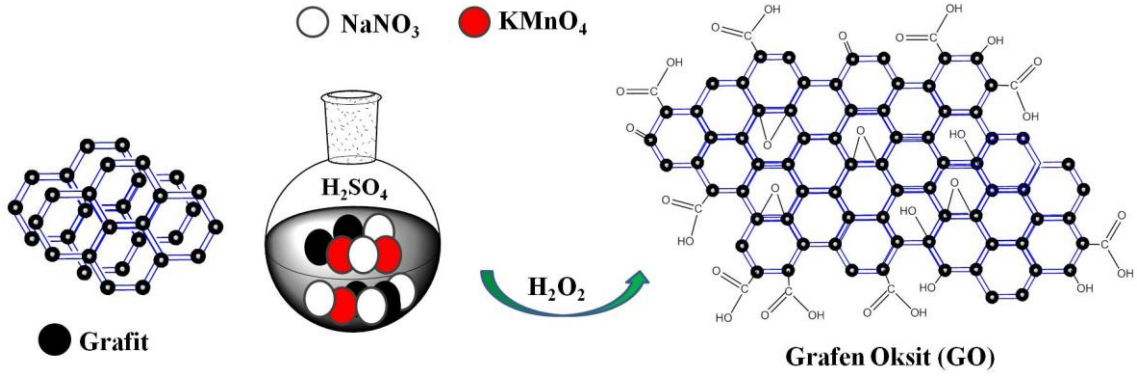
kullanılarak karbon üzerinde RGO (indirgenmiş grafen oksit) desteği ile hazırlanan katalizörün 0,5 mg/mL etanol çözeltisinden bir damla ilave edilmesi ile gerçekleştirildi. Daha sonra çözücü olarak kullanılan etanol buharlaştırılarak, hazırlanan solüsyonun fazlası ise adsorban kağıdı kullanılarak ortamdan uzaklaştırıldı. Son olarak hazırlanan numune analiz işleminden önce vakum altında kurutularak analiz edilecek hale getirildi. Pt bazlı katalizör örneğinin genel dağılımı hakkında bilgi almak için 300'den fazla partikül için hesaplama yapıldı. Analiz TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirildi.

XPS analizinde Pt 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} bağlanma enerjileri, Thermo Scientific spektrometre ile X-ışını kaynağı olarak Mg K α (1253,6 eV, 10 mA) hatları kullanılarak gerçekleştirildi. XPS analizi gerçekleştirilecek numune örnekleri, çift taraflı Cu bant (3 M Inc.) üzerinde katalizör biriktirme ile hazırlandı. C 1s'nin 284,6 eV'deki piki referans noktası olarak seçildi ve tüm XPS pikleri Gauss fonksiyonu kullanılarak belirlendi. Analiz işlemi ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri, oda sıcaklığında bir mikrobilgisayar kontrollü potansiyostat / galvanostat (Gamry Interface 1000) kullanılarak HClO₄ + CH₃OH karışımı içinde Dumlupınar Üniversitesi'nde gerçekleştirildi. Referans, karşıt ve çalışma elektrotları olarak sırasıyla Ag/AgCl elektrot, Pt levha ve hazırlanan katalizörler kullanıldı.

3.3. Grafen oksit sentezlenmesi

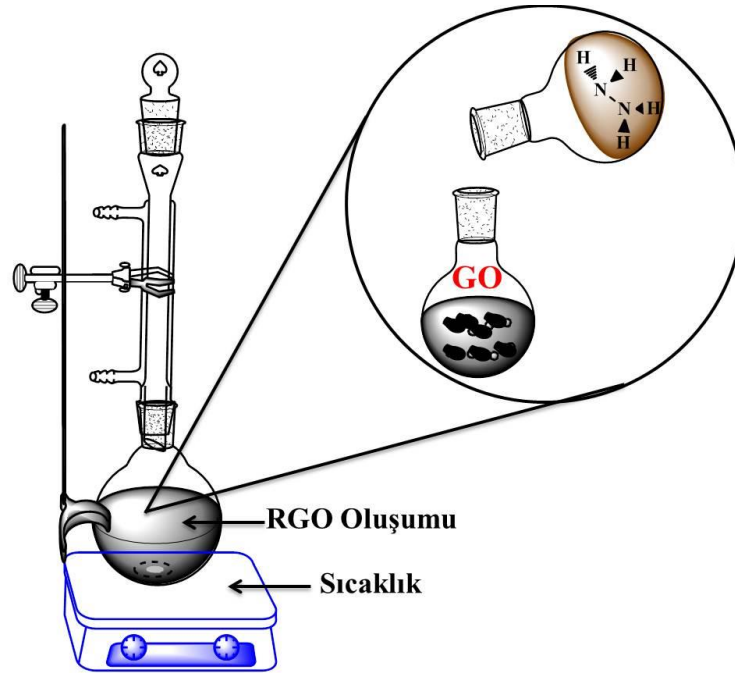
Grafen oksit modifiye edilmiş Hummer's yöntemi ile grafit tozundan yola çıkarak sentezlendi. Kısaca Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi bu sentez yönteminde, 1 g grafit ve 0,5 g sodyum nitrat (NaNO₃) üzerine sabit karıştırma altında 23 mL H₂SO₄ ilave edilerek karışım elde edildi. 1 saat sonra bu karışıma 3 g potasyum permanganat (KMnO₄) yavaş yavaş ilave edildi ve bu esnada aşırı ısınmayı ve patlamayı önlemek için çözelti sıcaklığının 20 °C'den daha az olması sağlandı. Daha sonra bu karışım 12 saat boyunca 35 °C'de karıştırıldı. Bu sürenin dolması ile elde edilen çözeltiye kuvvetli karıştırma altında 500 mL su ilave edilerek seyreltildi. Reaksiyonunun tamamlandığından emin olmak ve KMnO₄ kalıntısını azaltmak için, süspanسیون % 30 H₂O₂ çözeltisi (5 mL) ile muamele edildi (Pamuk vd., 2015). Daha sonra elde edilen katı karışım süzülerek pH 6,0 olana kadar sırasıyla % 5'lik sulu HCl çözeltisi ve damıtılmış su ile yıkandı. Yıkama işlemi ile ortamdan metal iyonları uzaklaştırıldı ve kurutma işlemi uygulanarak grafen oksit tabakaları elde edildi.



Şekil 3.1. Grafitten grafen oksit sentezi.

3.3.1. İndirgenmiş grafen oksidin (RGO) sentezlenmesi

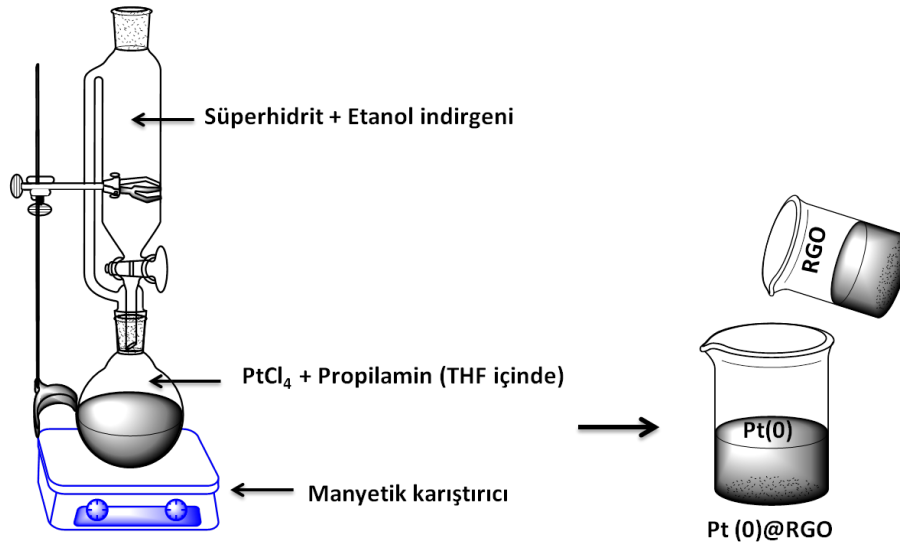
Modifiye edilmiş Hummer's metodu ile sentezlenen GO tozu (100 mg) 30 dakika boyunca 30 mL deiyonize su içinde sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi elde edilen dağılmış GO karışımının üzerine hidrazin monohidrat (3 mL, % 98) ilave edildi. Bundan sonra karışım 24 saat boyunca 98 °C'de reflaks edildi. Bu aşamadan sonra sentezlenen indirgenmiş grafen oksit süzüldü, kurutuldu ve destek malzemesi olarak kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 3.2. İndirgenmiş grafen oksitin hazırlanması.

3.3.2. Pt(0)@RGO katalizörünün hazırlanması

Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi yüksek saflıkta azot atmosferi altında 0,25 mmol $PtCl_4$ kompleksi 20 mL susuz tetrahidrofuranda kuvvetli bir şekilde karıştırılarak çözüldü. Daha sonra 0,25 mmol propilamin ligandı çözeltiye ilave edilerek karışım 2,5 saat daha kuvvetli bir şekilde karıştırılmaya devam edildi. Son olarak elde edilen propilamin-platin kompleksi üzerine süperhidrit-etanol karışımının damla damla ilave edilmesiyle kahverengi-siyah renk değişimi gözlemlendi. Gözlemlenen bu renk değişimi Pt(0) nanopartiküllerin oluştuğunu ifade etmektedir. Daha sonra elde edilen solüsyon, reaksiyon ortamından yüzey aktif maddenin fazlasını uzaklaştırmak amacıyla etanol ile santrifüj yapılarak yıkandı. Bu aşamadan sonra kararlı hale getirilmiş olan katı Pt(0) nanopartiküller oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Daha sonra sentezlenmiş olan Pt(0) nanopartikülleri RGO desteği ile 1:1 kütle oranında karıştırılarak Pt(0)@RGO nanokatalizörü elde edildi ve kurutularak kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 3.3. Pt(0)@RGO nanokatalizörünün sentezlenmesi.

3.3.3. Pt(0)@RGO nanoparçacıklı katalizörler için elektrot çözeltisinin hazırlanması

Hazırlanan nanokatalizörün elektrot çözeltisi, 2 mg Pt(0)@RGO, 0,5 mL Nafion, 0,15 mL *N,N*-dimetil formamit ve 2,5 mL damıtılmış su karıştırılarak elde edildi. Hazırlanan bu heterojen karışım, çözelti içinde yer alan katı parçacıklardan homojen bir dispersiyon elde edilene kadar sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Elde edilen bulamaç haldeki çözeltiden 10 μ l alınarak çalışma elektrotu olarak kullanılan 3 mm çaplı camsı karbon elektrot yüzeyine damlatıldı. Son olarak çalışma elektrotu hazırlanması işlemini tamamlamak için elektrot

yüzeyinde iyi bir yapışma elde edene kadar, 40 °C (20 dak.), 65 °C ve 100 °C'de (60 dak.) elektrotlara ısıtma işlemi uygulandı (Sen ve Gokagac, 2014).

3.3.4. Elektrokimyasal hücre

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kromoamperometri (CA) gibi elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında bir mikrobilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat (Gamry Interface 1000) kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu, 3 mm çapında bir camsı karbon üzerine hazırlanan katalizörün yerleştirilmesi ile yapıldı. Üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde referans, karşıt ve çalışma elektrotu olarak sırasıyla Ag/AgCl elektrot, Pt levha ve camsı karbon elektrot kullanıldı. Çalışma elektrotu kullanılmadan önce Al_2O_3 macunu ile parlatıldı ve damıtılmış su içinde yıkandı. Daha sonra temizlenen 3 mm camsı karbon disk içeren çalışma elektrotu üzerine hazırlanan heterojen karışım damlatılıp kurutularak CV ve CA ölçümlerini almaya hazır hale getirildi (Sen ve Gokagac, 2007). Şekil 3.4.'de gösterildiği gibi 0,1 M $HClO_4$, 0,5 M CH_3OH çözeltileri elektrolit olarak kullanıldı.



Şekil 3.4. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği hücre.

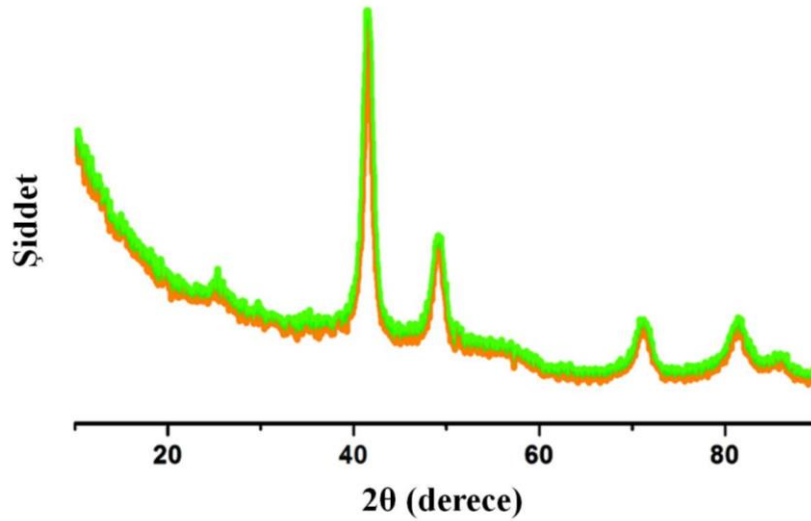
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Pt(0)@RGO Katalizörün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Pt(0)@RGO katalizörünün karakterizasyonu XRD, TEM, HRTEM ve XPS kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan katalizörün metanol oksidasyon reaksiyonu üzerindeki etkinliği CV ve CA gibi elektrokimyasal ölçümler tarafından incelendi.

4.1.1. Pt(0)@RGO katalizörün X-ışını kırınımı (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi

Pt(0)@RGO nanokatalizörlerin kristal yapısı ve tanecik büyüklüğü analizi XRD kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.1.'deki XRD verileri incelendiğinde, Pt(0)@RGO katalizörünün belirgin kırınım pikleri sergilediği görüldü ve bu piklerin Pt (111), (200), (220), (311) ve (320) piklerine karşılık geldiği belirlendi. Ayrıca, elde edilen sonuçlar ile hazırlanan platin nanoparçacığın yüzey merkezli kübik (ymk) yapıya sahip olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.1. Pt(0)@RGO katalizörünün XRD görüntüsü.

Metal nanopartiküllerin örgü parametreleri (a_{Pt}) ve ortalama kristal boyutları hazırlanan katalizörün Pt (220) kırınım piki kullanılarak hesaplandı. Pt(0)@RGO katalizörü için örgü parametre değeri aşağıdaki denklem kullanılarak 3,917 Å olarak bulundu ve bu değer saf Pt için olan 3,923 Å değeri ile karşılaştırıldığında iyi bir uyum içinde olduğu görüldü (Sen vd., 2014).

$$\sin\theta = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a} \quad (\text{kübik yapı için})$$

Pt(0)@RGO katalizörün ortalama kristal büyüklüğü, XRD’de gözlenen (220) pikinin tam genişliğinin yarı maksimum noktası kullanılarak aşağıda gösterilen Scherrer formülü ile $3,60 \pm 0,34$ nm olarak hesaplandı (Klug ve Alexander, 1954).

$$d(\text{Å}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

burada,

d = Pt parçacık boyutu

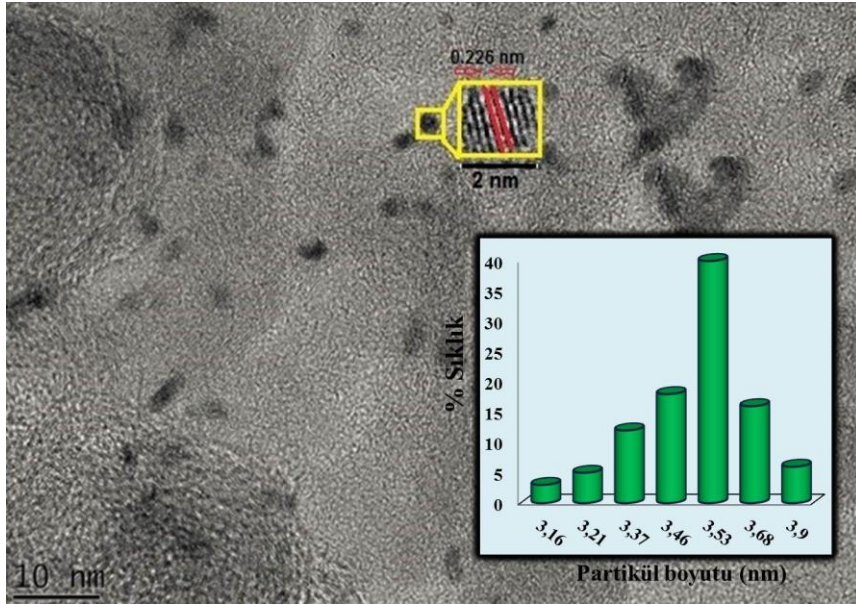
k = katsayı (0,9)

λ = X-ışını dalga boyu (1,54056 Å)

β = İlgili kırılma pikinin tam genişliğinin yarım maksimum noktası (rad)

θ = Pikin maksimum yükseklikteki açısını (rad) ifade etmektedir.

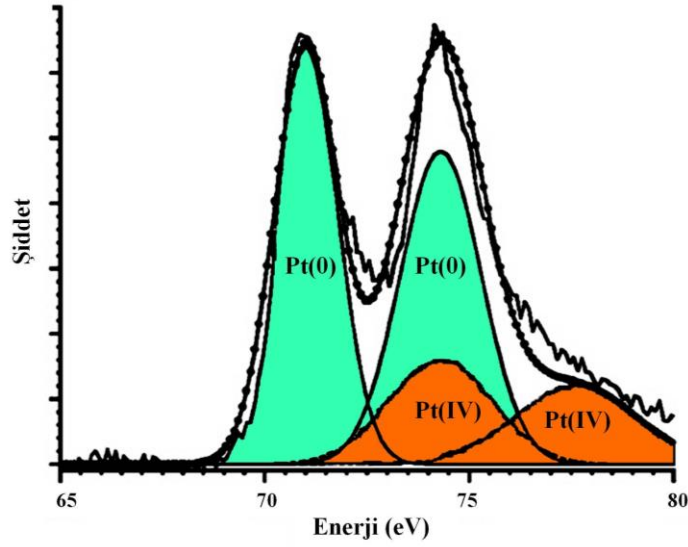
Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını difraksiyon ölçümlerinin sonuçlarını güçlendirmek için, kullanıldı. Hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörünün yüksek çözünürlüklü elektron mikrografi ve parçacık büyüklüğü histogramı Şekil 4.2.’de gösterildi. Yapılan bu teknik yardımıyla nanokatalizörlerin RGO desteği üzerinde nispeten dar bir aralıkta düzgün ve tek dağılımlı olduğu gözlemlendi. Homojen bir şekilde dağılım göstermiş olan Pt(0)@RGO katalizörünün ortalama parçacık boyutu $3,53 \pm 0,37$ nm olarak bulundu ve elde edilen bu sonuçların XRD görüntülerinden elde edilen sonuçlar ile iyi bir uyum içinde olduğu belirlendi. Partiküllerin büyük bir kısmı, küresel bir şekilde görünüme sahip olmasına rağmen hazırlanan katalizörde hiçbir aglomerasyona rastlanmadı. Şekil 4.2.’de Pt(0)@RGO için yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile elde edilen temsili atomik örgü saçakları görüntülendi. Örneğin, Pt(0)@RGO için Pt (111) ve Pt (200) düzlemleri sırasıyla 0,226 nm 0,195 nm aralığında gözlemlendi. Gözlenen bu değerler normal Pt (111) ve (200) için olan değerler ile karşılaştırıldığında 0,227 ve 0,196 nm değerlerine çok yakın olduğu belirlendi (Yonezawa vd., 2000).



Şekil 4.2. Pt(0)@RGO katalizörünün yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ve parçacık boyutu histogramı.

4.1.2. Hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörünün X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi Pt(0)@RGO katalizöründe platinin oksidasyon durumu hakkında bilgi elde etmek için kullanıldı. Bu amaç için, Pt 4f spektrum bölgeleri analiz edildi. Tüm XPS piklerinin bağlantıları Gauss-Lorentz yöntemi ile gerçekleştirildi ve türlerin sahip olduğu bağıl miktarlar her pikin integralinin alınması ile hesaplanarak tahmin edildi. Düzleştirmeden sonra arka plan Shirley yöntemi aracılığı ile çıkarıldı. Tüm XPS spektrumunda, sıfır değerlikli platinin bağlanma enerjisi karbon türlerinden kaynaklanan C1s piklerinin 284,3 eV'deki bağlanma enerjilerine çok yakın olduğu için C1s referans olarak alındı ve oksidasyon halindeki platinin analizi bu değere göre düzeltildi. Yaklaşık 71,0 eV ve 74,3 eV (% 71,75)'de görülen bağlanma enerjileri çoğunlukla sıfır değerliğe sahip olan Pt için oksidasyon halini temsil etmektedir (Sen ve Gokagac, 2007, 2008 ve 2014; Sen vd., 2011a, 2011b). Şekil 4.3.'de gösterildiği gibi, Pt için 74,7 eV ve 78,0 eV'de görülen dublet (ikili) piklerin varlığı platinin atmosfere maruz kalması nedeniyle ortaya çıkan PtOx türlerinin sebep olduğu yüksek bağlanma enerji değerlerini ifade etmektedir.



Şekil 4.3. Pt(0)@RGO'nun Pt 4f elektron spektrumu.

4.1.3. Metanol oksidasyonu için elektrokimyasal ölçümler

Pt(0)@RGO katalizörünün dönüşümlü voltametri ölçümleri, oda sıcaklığında 0,1 M HClO₄ çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Bu ölçümler 3 aylık bir süre boyunca düzenli olarak kaydedildi. Kaydedilen ölçümlerde hazırlanan katalizörün kararlılığında bir değişikliğin olmadığı gözlemlendi. Hazırlanan katalizör üzerinde tipik hidrojen ve oksijen için adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri tespit edildi. Şekil 4.4.'de gösterildiği gibi elektrolite metanolün ilave edilmesi ile platin nanopartiküllerin yüzeyi üzerinde meydana gelen alkol oksidasyon reaksiyonuna bağlı olarak voltamogramda çarpıcı bir değişiklik meydana geldi. Hazırlanan nanoparçacık üzerinde meydana gelen metanol elektrooksidasyonu ileri ve geri taramalarda görülen belirgin iki ayrı akım pikleri ile karakterize edildi. İleri taramada görülen oksidasyon piki, metanolün yüzeye adsorpsiyonu sonucu kimyasal olarak metanolün oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Geriye doğru olan tarama piki ise, tamamen okside edilemeyen karbonlu türlerin oksitlenmesi ile ilişkilidir. İleri taramada görülen pik akımının büyüklüğü, metanol oksidasyon reaksiyonu için elektrokatalizörün elektrokatalitik aktivitesini göstermektedir. Hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörü için alınan dönüşümlü voltamogramın anodik kısmı incelendiğinde katalitik etkinliğinin ticari olarak temin edilebilen Pt (ETEK) katalizöründen 9,2 kat daha yüksek olduğu görüldü. Bu durum hazırlanan heterojen katalizörün yüzeyinin alkol elektrooksidasyonu için kontrollü olduğunu ifade etmektedir. Katalizörün sahip olduğu elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA, Electrochemical Surface Area) değeri elektro katalizörünün katalitik özelliklerinin saptanması için önemli bir parametredir. m²g⁻¹ değerinde

katalizörün ECSA değeri dönüşümlü voltamogramdaki hidrojen adsorpsiyon bölgesinde bileşiğin sahip olduğu yük belirlenerek aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (1) (Sen vd., 2014).

$$ECSA = \frac{Q \text{ (mC)}}{\text{elektrot yüzeyindeki Pt miktarı} \times 0,21 \text{ mC/cm}^2} \quad (1)$$

Burada Q, hidrojen desorpsiyonunun elektrik yükünü, 0,21 mCcm⁻² değeri ise, platin üzerinde H₂'nin tek tabaka oksitlenmesi için gerekli olan yükü ifade etmektedir.

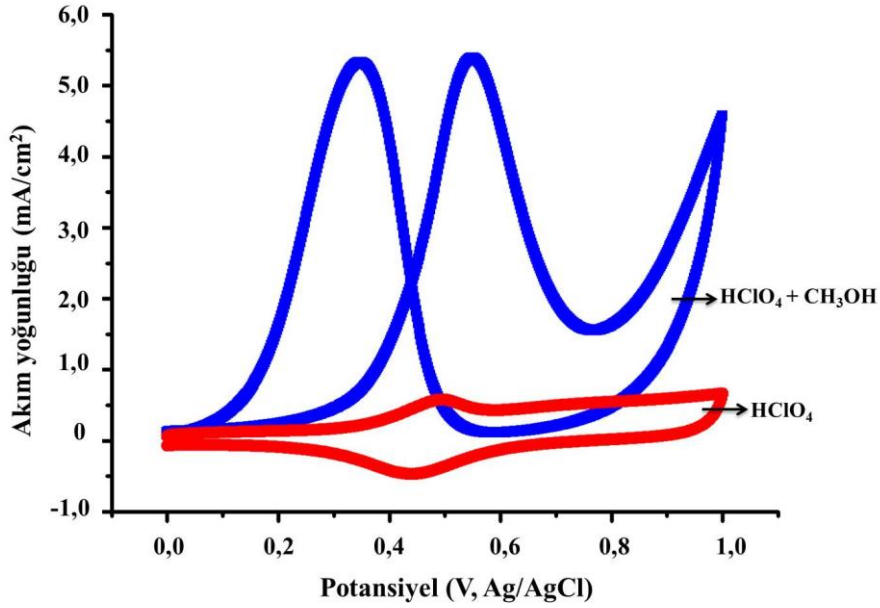
Pürüzlülük faktörü (R_f, m²g⁻¹ Pt cm⁻²), geometrik alan (A_g, cm²) ile karşılaştırıldığında gerçek elektrokimyasal yüzey alanının artırılmasını açıklamaktadır. Katalizörün homojen bir şekilde dağıldığı ve küresel partiküllerin olduğu düşünülerek, kimyasal yüzey alanı (CSA, Chemical Surface Area) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (2) (Sen vd., 2014).

$$CSA = \frac{6 \times 10^3}{\rho \times d} \quad (2)$$

Burada d XRD sonuçlarındaki Pt'nin Å cinsinden ortalama kristal boyutunu, ρ Pt metalinin (21,4 g cm⁻³) yoğunluğunu ifade etmektedir. % Pt kullanım verimliliği ise ECSA ile CSA değerinin birbirine oranlanması ile hesaplandı (3) (Kadırgan vd., 2009).

$$\text{Utilization (\%)} = \frac{ECSA}{CSA} \times 100 \quad (3)$$

Tablo 4.1.'de hazırlanan katalizörler için hesaplanan CSA, ECSA, pürüzlülük faktörü (R_f, Roughness Factor) ve % Pt kullanım değerleri gösterildi. Tabloda görüldüğü gibi, Pt(0)@RGO katalizörü ticari Pt (E TEK) ile karşılaştırıldığında, daha yüksek ECSA, CSA, R_f ve % Pt kullanım verimliliği değerine sahip olduğu görüldü. Bu hesaplanan değerlerin daha yüksek olması hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonu üzerinde olan katalitik aktivitenin de yüksek olmasına katkıda bulunmaktadır.

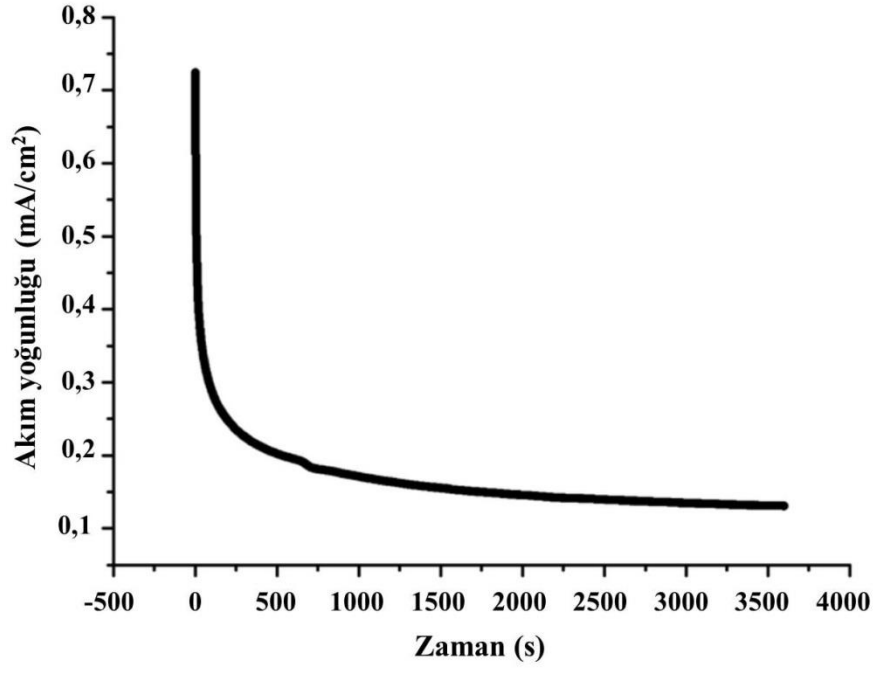


Şekil 4.4. Pt(0)@RGO'nun 0,1 M HClO₄ + 0,5 M CH₃OH içerisinde alınan dönüşümlü voltametri görüntüsü.

Tablo 4.1. Hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörü ile ticari Pt katalizörünün partikül büyüklüğü, ECSA, CSA, R_f ve % Pt kullanım verimliliği değerlerinin karşılaştırılması.

	Partikül boyutu (nm)	ECSA (m ² g ⁻¹)	Pürüzlülük faktörü (R _f)	CSA (m ² g ⁻¹)	Pt kullanım verimi (%)
Pt(0)@RGO	3,53	46,63	95,2	79,43	58,70
Pt (ETEK)	2,70	50,60	103,2	103,0	49,10

Kronoamperometri (CA) tekniği, metanol elektro-oksidasyonu üzerinde hazırlanan Pt(0)@RGO katalizörünün uzun süreli kararlılığını incelemek için kullanıldı. Şekil 4.5.'de Pt(0)@RGO üzerinde metanol oksidasyonu için 0,6 V'de ve 3600 saniyede yapılan CA eğrileri gösterildi. İlk on dakikada Pt yüzeyinin zehirlenmesinden dolayı akımda ani düşme gözlemlendi. Daha sonra eğri oldukça yavaş şekilde düşmeye başladı.



Şekil 4.5. Pt(0)/RGO katalizörünün metanol oksidasyonuna karşı 0,1 M HClO₄ + 0,5 M CH₃OH çözeltisi içerisinde 0,6 V'de alınan kronoamperometri eğrileri.

5. SONUÇ

Mevcut çalışmada, yüksek verimli ve oldukça aktif olan tek dağılımlı bir yapıya sahip olan Pt(0) nanoparçacıklar RGO ile desteklenerek hazırlandı, karakterize edildi ve metanol elektro-oksidasyonunda heterojen katalizör olarak kullanıldı. Yapılan bu çalışmanın başlıca sonuçları aşağıda özetlendi:

- Ortalama parçacık boyutu $3,60 \pm 0,34$ nm olan, homojen parçacık dağılımına sahip Pt(0)@RGO nanopartikülleri basit ve tekrarlanabilir bir yöntem olan çift solvent indirgeme (süperhidrit-etanol karşımı) metodu ile ilk kez sentezlendi.
- Doğrudan metanol yakıt pillerinde Pt katalizörü tek başına kullanıldığında meydana gelen zehirlenme problemini ortadan kaldırmak ve aktif yüzey alanını arttırmak amacıyla indirgenmiş grafen oksit destek malzemesi olarak ilk kez kullanıldı. Böylece literatürdeki diğer destek malzemelerinden daha yüksek yüzey alanına sahip olması ile Pt(0)@RGO nanopartiküller topaklanmaya karşı olağanüstü kararlılık sağlayarak metanol oksidasyon reaksiyonu üzerinde yüksek katalitik etkinlik gösterdi.
- Tek dağılımlı Pt(0)@RGO katalizörünün sentezi, RGO üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı ve metanol oksidasyonu üzerindeki katalitik etkinliği yapılan XRD, XPS, TEM, CV ve CA karakterizasyonları ile anlaşıldı.
- Analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre, kullanılan RGO destek malzemesi sayesinde Pt(0)@RGO katalizörünün hesaplanan ECSA, CSA, % Pt kullanım verimliliği ve pürüzlülük faktörü değerlerinin, ticari olarak temin edilen Pt (ETEK) katalizöründen daha yüksek sonuçlar elde edilerek katalizörün aktivitesinin de yüksek olduğu sonucuna varıldı.
- Sentez kolaylığı, yüksek aktivitesi, uzun ömürlü olması ve yeniden kullanılabilirliği sayesinde, Pt nanoparçacıkların metanol oksidasyon reaksiyonu için uygun bir heterojen katalizör olabileceği anlaşıldı.

Yapılan bu çalışma, uluslar arası bir dergi olan “Journal of Nanoscience and Nanotechnology” de “Monodisperse Pt Nanoparticles Assembled on Reduced Graphene Oxide: Highly Efficient and Reusable Catalyst for Methanol Oxidation and Dehydrocoupling of Dimethylamine-Borane (DMAB)” isimli makale olarak yayınlanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aiken, J.D., Finke, R.G., (1999), A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 145, s.1-44.

Aiken, J.D., Lin, Y., Finke, R.G., (1996), A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 114, s.29-51.

Antolini, E., (2009), Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88, s.1–24

Apanel, G., Johnson, E., (2004), Direct methanol fuel cells - ready to go commercial, *Fuel Cells Bull.* 11, s.12–17.

Bacon, F.T., (1960), Fuel Cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.

Bard, A.J., Faulkner, L.R.,(2001), Electrochemical methods Fundamentals and applications, John Wiley&Sons, USA.

Basu, S., (2007), Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Anamaya Publishers, India.

Beden, B., Lamy C., Leger J.M., (2001), Modern, Aspects of Electrochemistry, New York.

Biegler, T., Koch, D.F.A., (1967), Adsorption and Oxidation of Methanol on a Platinum Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 114, s.904-909.

Bossel, U., (2000), The birth of the FuelCell; European FuelCell Forum, Oberrohrdorf.

Brodie, B.C., (1859), On the Atomic Weight of Graphite. *Philos, Trans. R. Soc. Lond.* 14, s.249–259.

Broers, G.H.J., Ketelaar, J.A., Young, G.J., (1960), Fuel Cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.

Carter, C.B., Williams, D.B., (2009), Transmission Electron Microscopy, A text Book for Materials Science, Springer.

Cathro, K.J. and Weeks C.H., (1971), Acid fuel cell batteries using soluble fuels—II. Methanol-air system, *Energy Convers.* 11, s.143-148.

Chung, C.G., Kim, L., Sung, Y.W., Lee, J., Chung, J.S., (2009), Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy.* 34, s.8974-8981.

Çetinkaya, M., Karaosmanolu, F., (2005), Yakıt Pilleri, Makine Mühendisleri Odası Bülteni.

Davytyan, O.K., (1947), The Problem of the Direct Conversion of the Chemical Energy of Fuels into Electrical Energy, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, Moscow.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Doğan, İ.M., (2008), Güneşin Yakıt Pillerinde Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, W., Ruoff, R.S., (2010), The Chemistry of Graphene Oxide, Chem. Soc. Rev. 39, s.228–240.

Grove, W.R., (1839), On voltaic series and the combination of gases by platinum, Philos. Mag. J. Sci. 3, s.127-130.

Han, K.I., Lee, J.S., Park, S.O., Lee, S.W., Park, Y.W., Kim, H.S., (2004), Studies on the anode catalysts of carbon nanotube for DMFC, Electrochimica. Acta. 50, s.791-794.

He, B.B., (2009), Two-dimensional X-Ray Diffraction, John Wiley & Sons, Hoboken.

<http://people.clarkson.edu/~pillayp/fuel-cells.html>.

<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.html>.

Hummers, W.S., Offeman, R.E., (1958), Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc. 80, s.1339.

Iwasita, T., Tobias, C., Gerischer, H., (1990), In Advances in Electrochemical Science and Engineering, Weinheim, 1, s.127.

Kadırgan, F., (2003), Hidrojenli Yakıt Hücreleri Teknolojilerinde Son Gelişmeler. Electrotech Dergisi, İstanbul.

Kadırgan, F., Beyhan, S., Atilan, T., (2009), Preparation and characterization of nano-sized Pt–Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation, Int. J. Hydrogen Energy. 34, s.4312-4320.

Kim, J., Cote, L.J., Huang, J.X., (2012), Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide, Acc. Chem. Res. 45, s.1356–1364.

Kissinger, P.T., Heineman, W.R., (1996), Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York.

Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D.G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., Zhang, D.J., (1996), Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. J. Phys. Chem. 100, s.12142-12153.

Klug, H., Alexander, L., (1954), X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York.

Kordesch, K., Simader, G., (1996), Fuel Cells and their Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Kurtulus, G., Tabakoglu, F.Ö., Türe, İ.E., (2007), Türkiye’de Hidrojen Enerjisi Çalışmaları ve UNIDO-ICHET, Electrotech-Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi, Mart.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, W.F., Wang, J.T., Savinell, R.F., (1997), On-Line FTIR Spectroscopic Investigations of Methanol Oxidation in a Direct Methanol Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 144, s.1917-1922.
- Lordi, V., Yao, N., Wei, J., (2001), Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotube for a selective hydrogenation catalyst, Chem. Mater. 13, s.733-737.
- Luo, Z., Lu, Y., Luke, A., Somers, A.T.C., (2009), High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes, J. Amer. Chem. Soc. 131, s.898-899.
- Maase. M., (1999), Neue zur größen und. Formseletiven arstellung von metalkolloien, Verlag Mainz Aachen, Germany.
- McNicol, B.D., (1981), Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells, J. Electroanal. Chem. 118, s.71-87.
- Metin, Ö., Özkar, S., (2009), Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-borane and Sodium Borohydride Using Water-soluble Polymer-stabilized Cobalt(0), Nanoclusters Catalyst. Energy & Fuel. 23, s.3517-3526.
- Mond, L., Langer, C., (1889), A new from of gas battery, Proceedings of the Royal Society of London. 46, s.296-304.
- Novaselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Gregorievan, I.V., Firsov, A.A., (2004), Electric field effect in atomically thin carbon films, Science. 306, s.666-669.
- Oguz, A.E., (2006), Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Piliinin Analizi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Ostwald, W., (1894), Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft, Zeitschrift für Elektrotechnik und Electrochemie. 1, s.122-125.
- Özkar, S., (2009), Enhancement of catalytic activity by increasig surface area in heterogeneous catalysis. Appl. Surf. Sci. 256, s.1272-1277.
- Pamuk, H., Aday, B., Şen, F., Kaya, M., (2015), Pt NPs@GO as a highly efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of acridinedione derivatives, RSC Adv. 5, s.49295-49300.
- Pravadalıoglu, S., (2007), Yakıt Hücresi Beslemeli Kesintisiz Güç Kaynağı, Electrotech-Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi, Mart.
- Rao,V., Simonov, P.A., Savinova, E.R., Plaksin, G.V., Cherepanova, S.V., Kryukova, G.N., Stimming, U., (2005), The influence of carbon support porosity on the activity of PtRu/Sibunit anode catalysts for methanol oxidation, J. Power Sources. 145, s.178-187.
- Roucoux, A., Schulz, J., Patin , H., (2002), Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts, Chem. Rev. 102, s-3757-3778.
- Sammes, N., (2006), Fuel Cell Technology; Reaching Towards Commercialization, Springer. Germany.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Schmid, G., (2008), Metal nanocluster in catalysis and materials science, Elsevier, Netherland.
- Seger, B., Kamat, P.V., (2009), Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells, *J. Phys. Chem. C.* 113, s.7990-7995.
- Sen, F., Gokagac, G., (2007), Activity of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles toward Methanol Oxidation Reaction: Role of Metal Precursor and a New Surfactant, tert-Octanethiol, *J. Phys. Chem. C.* 111, s.1467-1473.
- Sen, F., Gokagac, G., (2007), Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: An XPS study on these methanol oxidation catalysts, *J. Phys. Chem. C.* 111, s.5715-5720.
- Sen, F., Gokagac, G., (2008), Improving Catalytic Efficiency in the Methanol Oxidation Reaction by Inserting Ru in Face-Centered Cubic Pt Nanoparticles Prepared by a New Surfactant, tert-Octanethiol, *Energy and Fuels.* 22, s.1858-1864.
- Sen, F., Gokagac, G., (2011), Preparation and characterization of nano-sized Pt–Ru/C catalysts and their superior catalytic activities for methanol and ethanol oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, s.6784-6792.
- Sen, F., Gokagac, G., (2014), Pt Nanoparticles Synthesized with New Surfactans: Improvement in C1-C3 Alcohol Oxidation Catalytic Activity, *J. Appl. Electrochem.* 44, s.199-207.
- Sen, F., Karatas, Y., Gulcan, M., Zahmakiran, M., (2014), Amylamine stabilized platinum(0) nanoparticles: active and reusable nanocatalyst in the room temperature dehydrogenation of dimethylamine-borane, *RSC Adv.* 4, s.1526-1531.
- Sen, F., Sen, S., Gokagac, G., (2011), Efficiency enhancement in the methanol/ethanol oxidation reactions on Pt nanoparticles prepared by a new surfactant, 1,1-dimethyl heptanethiol, and surface morphology by AFM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, s.1676-1684.
- Stankivich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimmey, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., (2006), Graphene-based composite materials, *Nature.* 44, s.282-286.
- Tapan, N.A., (2003), Investigation of Methanol Oxidation Electrokinetics on Catalytic Surfaces, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- Ural, Engin vd., (2006), Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara.
- Vielstich, W., (1970), Modern Process for the Electrochemical Production Energy, Wiley Interscience, U.K.
- Vinodgopal, K., Haria, M., Meisel, D., Kamat, P., (2004), Fullerene-based carbon nanostructures for methanol oxidation, *Nano Lett.* 4, s.415-418.
- Wang, Z., Yin, G., Shi, P., (2006), Effects of ozone treatment of carbon support on Pt–Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell, *Carbon.* 44, s.133-140.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Warren, B.E., (1990), X-Ray Diffraction, Dover Publications, New York.

Watts, J.F., Wolstenholme, J., (2003), An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley and Sons, Chichester.

Xia, X., Iwasita, T., Ge, F., Vielstich, W., (1996), Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum, *Electrochim. Acta.* 41, s.711-718.

Xin, Y., Liu, J., Zhou, Y., Liu, W., Gao, J., Xie, Y., (2011), Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell, *J. Power Sources.* 196, s. 1012-1018.

Yıldızbilir, F., (2006), Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Yonezawa, T., Toshima, N., Wakai, C., Nakahara, M., Nishinaka, M., Tominaga, T., Nomura, H., (2000), Structure of monoalkyl-monocationic surfactants on the microscopic three-dimensional platinum surface in water, *Coll and Surf. A.* 169, s.35-45.

Yoo, E.J., Okada, T., Akita, T., Kohyama, (2009), Enhanced electrocatalytic activity of Pt sub-nano cluster on graphene nanosheet surface, *Nano Lett.* 9, s.2255-2259.

You, H., Zhang, F., Liu, Z., Fang, J., (2014), Free-Standing Pt–Au Hollow Nanourchins with Enhanced Activity and Stability for Catalytic Methanol Oxidation, *ACS Catal.* 4, s.2829-2835.

Yuseon, H., Hyungu, I., Jooheon, K., (2013), The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 11, s.425–426.

Zhan, J., (2008), *Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications PEM Fuel Cell*, Springer, s.305.

Zhou, X., Zhang, J., Wu, H., Yang, H., Zhang, J., Guo, S., (2011), Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene, *J. Phys. Chem. C.* 115 s.11957–11961.