

**DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE
KULLANILMAK ÜZERE BAKIR İÇERİKLİ ANOT
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Mustafa IŞIK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Şubat 2015

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE
KULLANILMAK ÜZERE BAKIR İÇERİKLİ ANOT
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa IŞIK

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Şubat 2015

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE
KULLANILMAK ÜZERE BAKIR İÇERİKLİ ANOT
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa IŞIK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 13.02.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Ramazan SOLMAZ
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Mehmet KAHRAMAN
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Mahmut TOPRAK
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'ına ve çalışmaların yürütülebilmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Tez eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Sayın Nevzat ÇAĞLAYAN, Sayın Selman BOYLU Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanları ve SEM-EDX analizlerinde yapmış olduğu katkı dolayısı ile Merkezi Laboratuvar personeline teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen anne, babama, özellikle Abim Mehmet IŞIK'a ve tüm aileme tezin hazırlanması sırasında gösterdikleri sabır, fedakârlık ve desteklerinden dolayı kurum müdürüme, arkadaşlarıma ve desteğini veren herkese özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

Mustafa IŞIK
Bingöl 2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji.....	1
1.2. Yakıt Pilleri.....	2
1.2.1. Yakıt Pilleri Tarihçesi	2
1.2.2. Yakıt Pili Yapısı ve Çalışma Prensibi.....	3
1.2.3. Yakıt Pillerinin Çeşitleri.....	5
1.2.3.1 Alkali Yakıt Pili (AYP).....	5
1.2.3.2 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP).....	7
1.2.3.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP).....	8
1.2.3.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili(PEMYP)	10
1.2.3.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP).....	11
1.2.3.6. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri (DMYP) ..	13
1.2.3.6 (a) Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili Yapısı ve Bileşenleri	15
1.3 Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri	15
1.4. Polimer Elektrolit Zarın Özellikleri	15
1.5. Yakıt Hücrelerin Avantajları ve Dezavantajları.....	16
1.5.1. Yakıt Hücresinin Avantajları	16

1.5.2 Yakıt Hücresinin Dezavantajları	17
1.6. Çalışmanın Amacı	17
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20
MATERYAL VE METOD	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Metod.....	28
3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması.....	28
3.2.2. Karbon Keçe Yüzeyine Katalizör Çöktürülmesi.....	30
3.2.3. Elektrotların Karakterizasyonu.....	30
3.2.4. Elektrotların Hidrojen Gazı Üretimine Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi.....	31
3.2.4.1. Anodik Akım-Potansiyel Eğrileri	31
3.2.4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.....	31
3.2.4.3. Elektrotların Zamanla Kararlılığı.....	31
BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. C/Cu Elektrotların Hazırlanması ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi.....	32
4.2. C/Mo Elektrotların Hazırlanması ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi	43
4.3. C/MoCu Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi.....	49
4.4. Elektrotun Katalitik Etkisinin Zamanla Kararlılığı.....	55
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	66

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C/Cu	: Bakır Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrot
C/Mo	: Molibden Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrot
C/Mo _x Cu _y	: Molibden-Bakır Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrot
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DV	: Dönüşümlü Voltometri
KA	: Kronoamperometri
AYP	: Alkali yakıt pili
KOYP	: Katı oksitli yakıt pilleri
PEM	: Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili
DMKP	: Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
ΔG°	: Standart Serberst Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH°	: Standart Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS°	: Standart Entropi Değişimi (J/mol K)
E	: Elektrot potansiyeli (V)
i	: Akım Yoğunluğu (mA/g C)
η	: Aşırı gerilim (mV)
t	: Zaman (s)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yakıt Pilinin genel şeması	4
Şekil 1.2.	Alkali Yakıt pillerinin çalışma prensibi	7
Şekil 1.3.	Fosforikasit Yakıt pillerinin çalışma prensibi	8
Şekil 1.4.	Katı Oksit Yakıt pili	10
Şekil 1.5.	Proton Değişim Membranlı Yakıt pillerinin çalışma prensibi	11
Şekil 1.6.	Erimiş Karbonat Yakıt pillerinin çalışma prensibi	12
Şekil 1.7.	Doğrudan Metanollü Yakıt pillerinin çalışma prensibi	14
Şekil 1.8.	Katı polimer elektrolitli tek hücreli doğrudan metanollü yakıt pilinin şematik gösterimi	14
Şekil 3.1.	Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği	30
Şekil 4.1.	Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat (b) büyütülmüş SEM görüntüleri (Gündoğdu, 2011; Çağlayan, 2013).....	32
Şekil 4.2.	25 mA (a, a'), 50 mA (b, b'), 100 mA (c, c'), 150 mA (d, d') ve 200 mA (e, e') akım uygulanarak 0,1 g Cu/1 g C kaplanmış C/Cu elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	33
Şekil 4.3.	C elektrotun 0,11 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı	35
Şekil 4.4.	Bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 100 mVs ⁻¹) (Solmaz 2009)	36
Şekil 4.5.	100 mA akım uygulanarak 0,1 g C/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotun 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 10 Vm s ⁻¹) (Solmaz 2009).....	37
Şekil 4.6.	C elektrotta 0,1 M KOH (a) ve 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH (b) çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (v: 10 Vm s ⁻¹).....	39

Şekil 4.7.	100 mA akım uygulanarak 0,1 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotun 0,1 M KOH (noktalı çizgi) ve 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH (düz çizgi) çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	39
Şekil 4.8.	Farklı akımlar uygulanarak 0,1 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotların 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	40
Şekil 4.9.	100 mA akım uygulanak 0,1 g Cu/1g C (a, a'), 0,5 g Cu /1 g C (b, b') ve 1,0 g Cu/1g Cu (c, c') kaplanmış C/Cu elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	41
Şekil 4.10.	100 mA akım uygulanarak 0,1 g Cu/g C (noktalı çizgi) ve 1,0 g Cu/g C (düz çizgi) çöktürülmüş C/Cu elektrotların 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	42
Şekil 4.11.	100 mA akım uygulanak 0,1 g Mo/1g C (a, a'), 0,5 g Mo /1 g C (b, b') ve 1,0 g Mo/1g C (c, c') çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	44
Şekil 4.12.	100 mA akım uygulanarak 0,1 g (a), 0,5 g (b) ve 1,0 g Mo/g C (c) çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	45
Şekil 4.13.	25 mA (a, a'), 50 mA (b, b'), 100 mA (c, c'), 150 mA (d, d') ve 200 mA (e, e') akım uygulanarak 0,1 g Mo/1 g C kaplanmış C/Mo elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri...	46
Şekil 4.14.	Farklı akımlar uygulanarak 1,0 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	48
Şekil 4.15.	100 mA akım uygulanak 1,0 g Mo+Cu çöktürülmüş C/MoCu-1 (a, a'), C/MoCu-2 (b, b'), C/MoCu-3 (c, c'), C/MoCu-4 (d, d') ve C/MoCu-5 (e, e') elektrotların 1000 kat ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	50
Şekil 4.16.	C/MoCu-5 elektrotu yüzeyinde Cu (a) ve Mo (b) metallerinin dağılımı (EDX haritalama görüntüsü).....	52

Şekil 4.17.	Kaplanmamış C (noktalı çizgi) ve C/MoCu-5 elektrotların (düz çizgi) 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	52
Şekil 4.18.	Kaplanmamış C (a) ve C/MoCu-5 (b) elektrotların +1,50 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri	54
Şekil 4.19.	C/MoCu-5 (○) elektrotun 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde metanol oksidasyonunun gerçekleştiği potansiyelde (+1,50 V) akım değerinin zamanla değişimi	56

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Tablo 1.1. Yakıt pillerinin çeşitleri	5
Tablo 4.1.	Farklı akımlarda ve miktarlarda Cu çöktürülmüş C/Cu elektrotların metanolün yükseltgendiği potansiyellere karşılık gelen 1,20 V potansiyelde ölçülen akım değerleri	43
Tablo 4.2.	Tablo 4.2. Farklı akımlarda ve miktarlarda Mo çöktürülmüş C/Mo elektrotların metanolün yükseltgendiği potansiyellere karşılık gelen 1.20 V potansiyelde ölçülen akım değerleri	48
Tablo 4.3.	Tablo 4.3. Farklı oranlarda Mo ve Cu çöktürülmüş elektrotların metanolün yükseltgendiği potansiyellere karşılık gelen 1,20 V potansiyelde ölçülen akım değerleri	53

DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE KULLANILMAK ÜZERE BAKIR İÇERİKLİ ANOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Cu, Mo (C/Cu, C/Mo) karbon keçe elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Belirlenen uygun çöktürme akımı ve metal miktarında Mo ve Cu farklı oranlarda çöktürülerek (C/MoCu) elektrotun katalitik etkisi daha da arttırılmaya çalışılmıştır. Elektrotların yüzey yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiş, elektrot yüzeylerinin kimyasal bileşimleri ise enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Hazırlanan elektrotlar anot olarak kullanılmış ve 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri (DV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kronoamperometri (CA) teknikleri kullanılarak metanol oksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Mo ve Cu metallerinin C elektrot yüzeyine çöktürülmesi elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisini arttırmaktadır. C yüzeyine Mo ve Cu bir arada çöktürüldüğünde elektrotun katalitik etkisi daha da artmaktadır. MoCu ikili katalizörlerin elektrokatalitik etkisi çöktürülen metal oranlarına bağlı olmaktadır. En iyi metanol elektrooksidasyon etkinliği, çöktürme banyosunda Mo ve Cu mol oranının 1:0,1 olduğu C/MoCu elektrotta elde edilmiştir. Bu elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi zamanla hemen hemen sabit kalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon keçe, molibden-bakır katalizörü, metanol elektrooksidasyonu.

ENHANCEMENT OF COPPER CONTAINING ANODE MATERIALS FOR DIRECT METHANOL FUELS

ABSTRACT

In this study, Mo and Cu metals with various amounts at different deposition currents were electrochemically deposited over a carbon felt electrode (C) which has high surface area (C/Cu, C/Mo). In order to enhance catalytic effect of the electrode, MoCu binary coatings with various metal ratios were prepared over the C felt electrode (C/MoCu) at determined optimum deposition current and total metal amounts. The surface morphologies were examined by scanning electron microscopy (SEM), and the chemical composition of the surfaces were determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The prepared electrodes were used as anode, and their catalytic activities for methanol electrooxidation were investigated in 0.1 M KOH solution in the presence of 1 M methanol with the help of cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry (CA) techniques. The data obtained showed that the deposition of Cu and Mo metals over the C electrode enhances the methanol electrooxidation activity of the electrode. The co-deposition of small amount of Mo and Cu could further enhance methanol electrooxidation activity of the electrode. The electrocatalytic activity of the binary CoMo catalysts depends on metal ratios of the deposited metals. The C/MoCu electrode with 1:0.1 metal ratio of Mo and Cu in the bath solution has the best methanol electrooxidation activity among the studied electrodes. The catalytic activity of this electrode for methanol electrooxidation nearly remained the same as a function of operation time.

Keywords: Carbon felt, molybdenum-copper catalyst, methanol electrooxidation

1. GİRİŞ

1.1. Enerji

Dünyanın varoluşundan beri insanoğlu kendini sürekli olarak geliştirmiş ve gereksinimlerini yenilemiştir. Bu süreç içinde değişmeyen tek gereksimi “ENERJİ” dir. Toplumsal yaşamın merkezinde yer alan enerjiye yönelik ihtiyaçların belirlenmesi, bu ihtiyaçların karşılanması ve enerjide planlama bir zorunluluktur. İşte bu zorunluluğun sonucu olarak da tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır. Enerji, toplumların gelişmesi, sanayileşmesi ve üretim için vazgeçilmez olmuştur. Sürekli bir şekilde büyüyen ekonomiler, yeni üretim tarzları, enerjinin bu üretim tarzında en temel girdilerden birisi olması, modern ekonomik yaşamın getirdiği tüketim ve yaşam biçimleri gibi çok sayıdaki faktör, bugün enerjiyi insan yaşamındaki en temel unsurlardan birisi haline getirmiştir. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi yenilenemez enerji kaynaklarının hem sınırlı oluşu hem de bunların belirli coğrafi alanlarda toplanmış olması aynı zamanda olumsuz çevresel etkileri gibi nedenler, ülkeleri enerji konusunda yeni arayışlara itmiştir ve bu arayışlar uzun bir süreden beri devam etmektedir. Bu çerçevede özellikle 1960’lardan sonra alternatif enerji konusunda arayışlar hız kazanmıştır. Özellikle rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji ve biyolojik malzemelerden elde edilen bio-enerji (biomass) gibi alanlarda önemli ilerlemeler elde edilmiş; elde edilen teknolojiler de birçok alanda fiili kullanıma girmiş durumdadır. Hidrojen enerjisi de taşıdığı özellikler ve potansiyel kullanım alanları itibarıyla son yıllarda gelecek vadeden en önemli alternatif enerji kaynaklarından birisi olarak yer almış bulunmaktadır. Önemli mesafeler kat edilmiş ve geliştirilen ürünler çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında yakıt hücreleri de geleceğin en önemli enerji kaynaklarından bir tanesidir. Yakıt hücreleri, değişik amaçlarla kullanılabilen, cep telefonları gibi düşük güç gerektiren cihazların enerji ihtiyacını karşılayacak kadar az miktarda veya gerekli gelişmeler sağlandıktan sonra bir yerleşim yerinin bütün enerji ihtiyacını karşılayabilecek miktarda güç üretebilecek değişik kapasitelerde tasarlanabilmeleri mümkün olmaktadır. Dolayısı

ile yakıt pilleri, yeterli gelişim sağlandıktan sonra, araçlardan evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar çok geniş bir kullanım potansiyeline sahip olacaktır. Bugünkü teknoloji itibarıyla araçlarda ana enerji üretim birimi olarak içten yanmalı motorlar kullanılmaktadır ancak yakın gelecekte yakıt pillerinin de kullanılması gündemdedir. Yakıt pilleri, denildiğinde akla ilk gelen yakıt, hidrojenidir. Ancak hidrojenin, depolanma ve taşınma özelliklerinde bazen istenilen düzeye ulaşamadığından taşımacılık sektöründe farklı arayışlar başlamıştır. İşte bu noktada oda sıcaklığında sıvı bir yakıt olan metanol depolama kolaylığıyla ve hem içten yanmalı motorlar, hemde yakıt pilleri için yakıt olduğundan önem taşıyan ve gelecek vaat eden bir alternatif yakıttır. Metanolün üç farklı yol ile taşıtlarda kullanılabilir. Bunlardan ilki içten yanmalı motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanımınıdır. İkinci yöntem ise indirekt olarak ifade edilen metanolün bir yakıt dönüştürücüde yakılarak elde edilen hidrojenin PEM tipi yakıt pillerinde kullanıldığı sistemdir. Üçüncü yöntem ise direkt olarak ifade edilen sistemdir. Bu yöntem ise PEM tipi yerine doğrudan metanol yakıt pillerinin kullanıldığı yakıt pilli araçlarda mümkün olmaktadır. Sonuç olarak iki farklı yakıt pili çeşidi ve içten yanmalı motorlar ile metanolün araçlarda kullanımını mümkün olmaktadır. Metanol temiz bir yakıt olduğundan ister içten yanmalı motorlarda yakılsın ister yakıt pillerinde kullanılsın, çevreye zarar veren bileşikler ya çok az üretilir ya da üretilmez.

1.2. Yakıt Pilleri

1.2.1. Yakıt Pilleri Tarihçesi

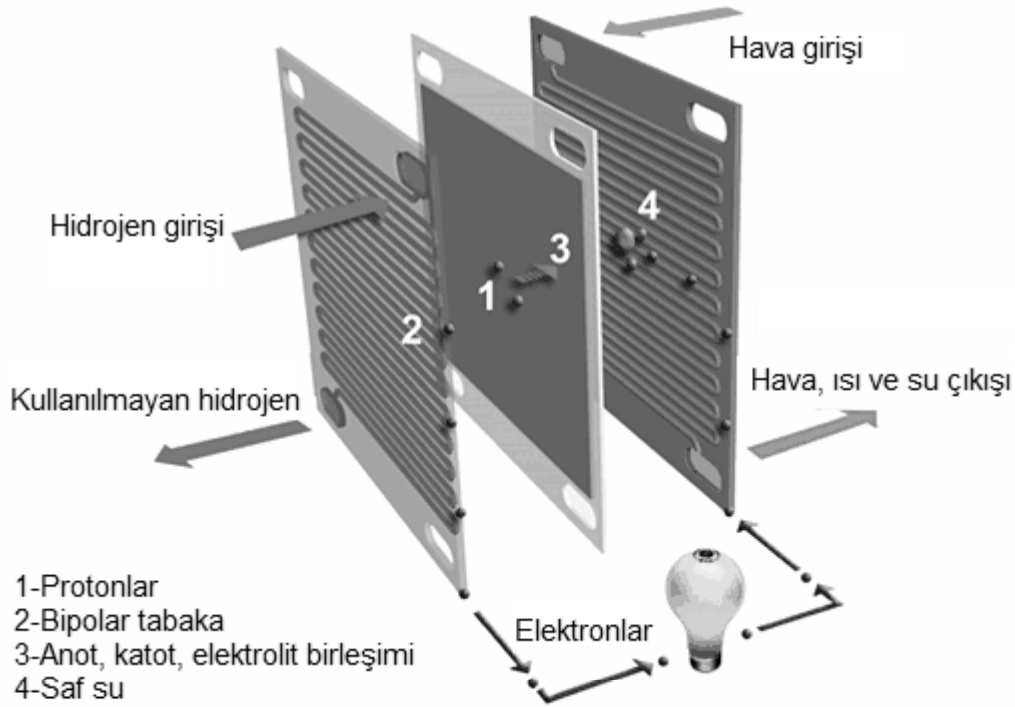
Yakıt pilleri, dışarıdan sağlanan yakıt ve oksitleyici yardımı ile içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon ile kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı enerjisine çeviren çevreci, gürültüsüz, hareketli parça içermeyen ve yüksek verimli güç üretim elemanlarıdır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak hidrojen gazı dışında hidrojen içeren doğal gaz, metan, metanol, etanol gibi diğer yakıtlarda da olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Oksijenle hidrojenin reaksiyonunda su oluşumundan dolayı reaksiyon sonunda kirletici ürün oluşması beklenemez. Özellikle de temiz ve sağlıklı çevre, küresel ısınma, asit yağmurları, fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve günümüzde enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturan fosil kaynakların dünya

üzerindeki heterojen dağılımı gibi olumsuzluklar son yıllarda yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artmasına neden olmuştur (Döner A 2012; URL-1 2014).

Yakıt pillerinin geçmişi çok eski olmasına karşın ilk defa 1958 yılında NASA tarafından Apollo ve Space Shuttle Gemini uzay gemilerinde kullanılmıştır. Yakıt pilleri ile ilgili ilk çalışma Sir William Grove tarafından 1838 yılında H_2-O_2 pili üzerine yapılmıştır. Sir William Grove suyun elektroliz deneylerini yaparken yakıt pillerini keşfetmiştir. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içerisindeki bileşenlerin yakıt pilinin çalışmasındaki işlevleri ve etkileri üzerine incelemeler yapmıştır. William W. Jacques, 1896 yılında eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atan çalışmalar yapmıştır. Söz konusu araştırmacı, kömür ve kömür türevlerinin elektrokimyasal reaksiyonlarından doğrudan elektrik enerjisi üretmeyi amaçlamıştır. 1900 yılında Nerst tarafından başlatılan katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesi, 1937 yılında Emil Baur tarafından başarı ile sonuçlandırılmıştır. Yakıt pillerinin bugünkü konumuna ulaşmasında Thomas Bacon çok önemli katkılar sunmuştur. Thomas Bacon 1939 yılında alkalın elektrolit kullanarak alkalın yakıt pilleri üzerinde çalışmıştır. Bacon'un çalışmalarının önemini farkederek Pratt & Whitney şirketi, bu projeye lisans vererek NASA uzay programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1950 yılında uzay çalışmalarının artması ile yakıt pillerine olan ilgi daha da artmış ve 1958 yılında NASA H_2-O_2 pilini uzay araçlarında kullanılmaya başlamıştır. 1980 yılında dünya çapında petrol krizlerinin artması, hidrojen ve hidrojenli yakıt pillerine olan ilginin artmasına neden olmuştur. Günümüzde yakıt pillerinin kullanım alanlarının artırılması, maliyetlerin düşürülmesi, günlük yaşamımızda yaygın bir şekilde kullanılabilmesi vb. yakıt pilleri teknolojisinin geliştirme amacı ile çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Carretee vd 2000; URL-2 2014, Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2015).

1.2.2. Yakıt Pili Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Yakıt pili, anot, katot ve ikisi arasına yerleştirilmiş iletken bir elektrolitten oluşur. Anot ve katot içinde oksijen ve hidrojen gazlarını daha iyi dağıtmak için kanallar bulundurulur. Kullanılacak yakıt, pilin anoduna oksijen (ya da hava) ise katoda verilir. Katalizörün yardımıyla yakıt, proton ve elektrona ayrıştırılır. Yakıt pilinin genel bir şeması Şekil 1.1.'de verilmiştir (Akbulut 2007; Aslanbay H 2010).



Şekil 1.1. Yakıt pilinin genel şeması (Akbulut 2007, Aslanbay 2010)

Elektronlar bir iletken yardımıyla katoda geçerken, hidrojen iyonları elektrolit içerisinde katoda gider. Katotta hidrojen, oksijen ve elektronlar ile birleşerek su molekülüne dönüşürler. Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda sistemde elektrik enerjisi üretilir. Bu olay sonucunda karbon içerikli yakıtlarda açığa çıkan CO_x gazları dışında yakıt pili hemen hemen hiç kirletici açığa çıkarmamaktadır. Bu nedenle yakıt pilleri hemen hemen sıfır emisyonlu sistemler olarak da adlandırılırlar (Larminie ve Dicks 2003). Hücrede yanma reaksiyonları gerçekleşmediğinden yakıt pili sistemleri yüksek verimde elektrik üretirler. Yakıt pili sistemini klasik pillerden ayıran en önemli özelliği, elektrik üretimi için şarj etmeye gereksinim duyulmaması ve sisteme yakıt verildikçe elektrik üretiminin devam etmesidir. Bütün yakıt pillerinde, sıcaklığına bağlı olarak sıvı veya buhar halinde H_2O oluşur. Katotta oksitleyici olarak saf oksijen kullanıldığında sadece su, hava kullanıldığında azot ile birlikte su açığa çıkar. Oluşan su buharlaşarak yakıt pilini terk eder ve böylece yakıt pili kendi kendini soğutmuş olur. Fakat, yüksek sıcaklıklarda çalışan pillerinde pil sistemine ilave olarak ayrı bir soğutma sistemi kullanılması gerekmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2015; Aslanbay H 2010; URL-3 2014).

1.2.3. Yakıt Pillerinin Çeşitleri

Yakıt pilleri, kullanılan yakıtın cinsine, yakıtın sisteme verilmiş şekline, elektrolitin türüne, çalışma sıcaklığına vb. göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt pili çeşitleri Tablo 1.1'de verilmektedir.

Tablo 1.1. Yakıt pillerinin çeşitleri (URL-4 2014)

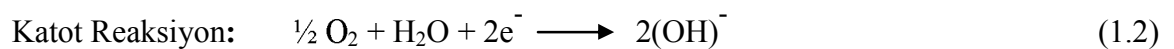
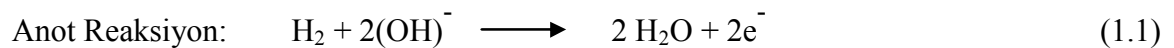
Yakıt Pili Çeşidi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı, C
Alkali Yakıt Pili (AYP)	KOH	50- 90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PEM)	Polimer	0- 125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMKP)	Sülfürik Asit veya Polimer	50- 120
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Orto Fosforik Asit	190- 210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Li/K Karbonat karışımı	630- 650
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Stabilize Zirkonyum	900- 1000

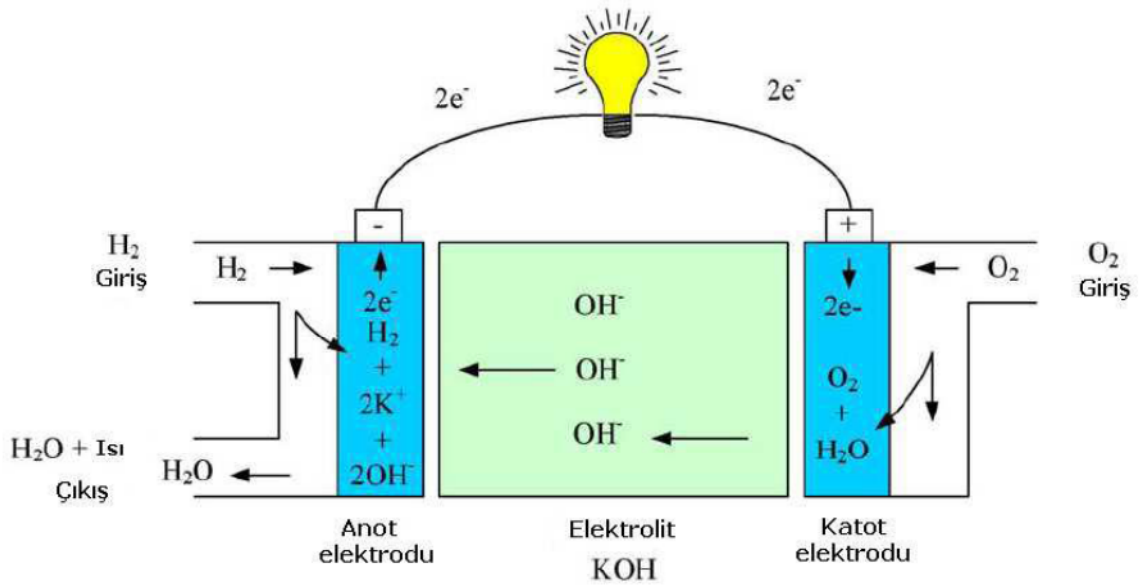
1.2.3.1 Alkali Yakıt Pili (AYP)

Uzay programlarında geniş kullanım bulunan ve ilk geliştirilen yakıt pili bu yakıt pillerinin geliştirilmesinde en büyük pay Francis T. Bacon'a aittir. Bacon çalışmalarında, elektrolit olarak farklı derişimlerde KOH, anotta çift gözenekli sinterlenmiş nikel metalini ve katotta ise lityumlanmış nikel oksit kullanmıştır. Kullanılacak katalizöre göre anot ve katot için kullanılacak olan malzeme belirlenmektedir. AYP'de, Pt gibi değerli metal katalizörleri kullanıldığı gibi daha ucuz geçiş metalleri de (Ni veya Ag) kullanılabilir. Seçilecek olan katalizörün elektrik iletkenliğinin iyi olması, gözenekli olması, yüksek mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması gerekmektedir.

AYP'de, kullanılan derişik KOH çözeltisi hem soğutucu hem de elektrolit olarak kullanılır. Bu çözelti hidroksit iyonlarını katottan anoda doğru iletir ve polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri gibi 80-100°C dolayında düşük sıcaklıklarda çalışır (Bıyıkoğlu 2003 ; Aslanbay H 2010).

AYP'de kullanılan KOH'in konsantrasyonuna bağlı olarak çalışma sıcaklığı 120°C'den az ya da 250°C'den fazla olabilmektedir. Yüksek çalışma sıcaklıklarında (250°C) genellikle % 85 KOH, düşük sıcaklıklarında ise (<120°C) daha çok %35-50 KOH çözeltileri kullanılmaktadır. Ancak, yaygın kullanılan AYP, düşük çalışma sıcaklıklarında (23°C - 70°C) çalışabilecek şekilde dizayn edilmektedirler. Bu yakıt pillerinin düşük çalışma sıcaklıklarındaki verimleri ise % 60'lara kadar çıkabilmektedir. AYP'de OH⁻ iyonları katottan anoda doğru geçer ve burada yakıt olarak verilen hidrojen gazı ile reaksiyona girerek su oluştururlar. Bu esnada elektronlar da oluşur. Anotta oluşan elektronlar elektrik enerjisi üreterek bir dış iletken tel üzerinden katoda geçerler. Katotta, elektronlar oksijen gazı ve suyla reaksiyona girer ve hidroksil iyonları oluşur. Asidik çözeltiler ile kıyaslandığında, alkali çözeltilerde oksijen gazı indirgeme reaksiyonunun hızı daha hızlıdır. Alkali çözeltilerde geçiş metalleri de katalizör olarak kullanılabilenlerinden AYP'lerin maliyeti azalmaktadır. Bununla birlikte, alkali çözeltilerde çözülmüş CO₂ gibi safsızlıkların bulunması karbonat çökelmelerine ve bu da katalizörün etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. AYP'lerin verimi oldukça yüksektir. İşletim ömürleri yüksektir. Oldukça güvenilir olan bu güç sistemlerinde, düşük hacimde dahi yüksek güç elde edilmesi mümkündür. Bu yakıt pillerinin güç yoğunlukları ortalama 100-200 mW/cm² arasındadır. Yanma sonucunda çok az kirlilik oluştururlar. Sadece C içeren yakıtlarda CO_x gazı açığa çıkarmaktadırlar. Bu pillerin uzay araçlarında tercih edilmelerinin nedeni, ürettikleri elektrik enerjisinin yanında su oluşturmalarıdır. Bu önemli avantaj AYP'lerin uzay araçlarında kullanılmasını oldukça cazip hale gelmiştir. Bu yakıt pillerinin en büyük dezavantajlarından bir tanesi yüksek saflıkta hidrojene ihtiyaç duymasıdır. Bir diğer önemli dezavantajı düşük sıcaklıklarda yüksek verimler elde etmek amacıyla kullanılan Pt veya Pt grubu metallerin son derece pahalı olmasıdır. Bu metallerin kullanılması pillerin maliyetini arttırmaktadır (Carretee vd 2000; Şahin EA 2012).



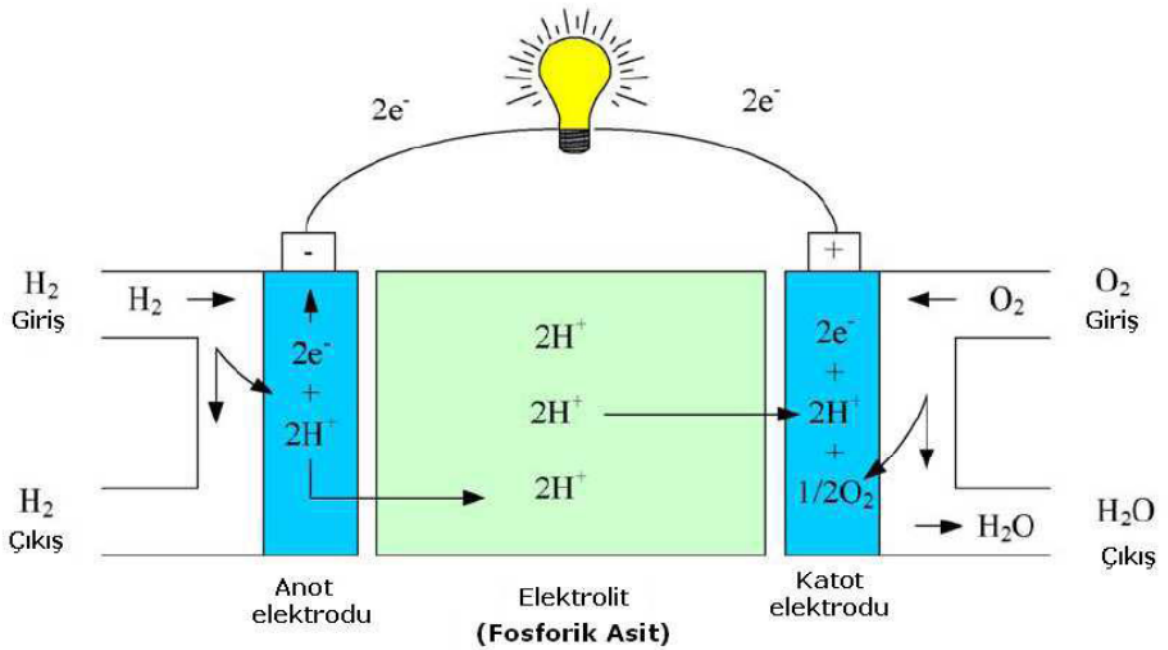


Şekil1.2. Alkali yakıt pillerinin çalışma prensibi (URL-5 2014)

1.2.3.2 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

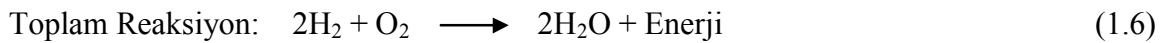
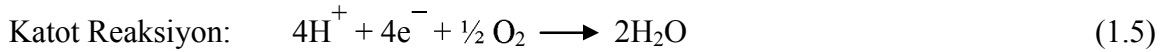
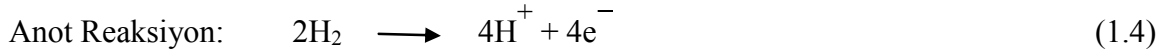
Bu yakıt pillerinde fosforik asit elektrolit olarak kullanılır. Kullanılan katalizör ise genelde Pt'dir. Genelde stasyonere güç üretiminde kullanılırlar. Ayrıca taşıt uygulamalarında da kullanımları gündemdedir. Fosforik asit yakıt pilleri fosil yakıtlardaki safsızlıklara ve CO₂ vb. gazlara karşı toleranslıdır.

FAYP çalışma sıcaklıkları genellikle 150-200°C arasındadır. Katalizör olarak soy metaller kullanılmalıdır. Bu metallerin maliyeti arttırması gibi dezavantajı yanında fosforik asit çözeltisi son derece yüksek termal, elektrokimyasal ve kimyasal kararlılık sağlamaktadır. Bu özellikler bu yakıt piline önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca bu yakıt pillerinin atık ısısından yararlanılabilir olması bir diğer avantajıdır. FAYP sistemleri yakıt pili uygulamalarında en çok gelişme gösteren sistemlerden biridir. Daha çok apartman, alışveriş merkezleri gibi büyük yüksek güç gerektiren yerlerin kendi elektrik üretimi sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Sahin EA 2012).



Şekil 1.3. Fosforikasit yakıt pillerinin çalışma prensibi (URL-5 2014)

Ticari kullanılmaları bakımından FAYP AYP'den sonra ikinci sıradadır. Bu yakıt pillerinin anodik ve katodik yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki verilmiştir (URL-5 2014).

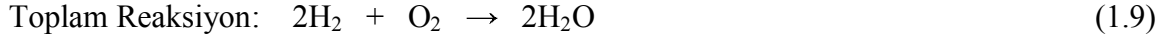
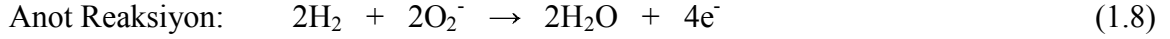


FAYP' ler modern yakıt hücrelerinin ilk nesli olarak kabul görülmektedir. Bu yakıt pilleri sabit güç üretmek amaçlı kullanılabilirdiği gibi toplu taşıma araçları gibi büyük arabalara enerji sağlamak amaçlı uygulamaları bulunmaktadır.

1.2.3.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

KOYP tamamen katı yapıda olup elektrolit olarak oksit-iyon iletkenlikli bir seramik yapı kullanır. Bu nedenle, yapıları diğer yakıt pillerinden daha basit olup, sadece katı ve gazdan oluşan iki faz yapı içerir. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle, bu pillerde pahalı soy metallere ihtiyaç yoktur. DMYP 'de de olduğu gibi hidrojen ve CO'in ikisi de yakıt olarak kullanılabilir.

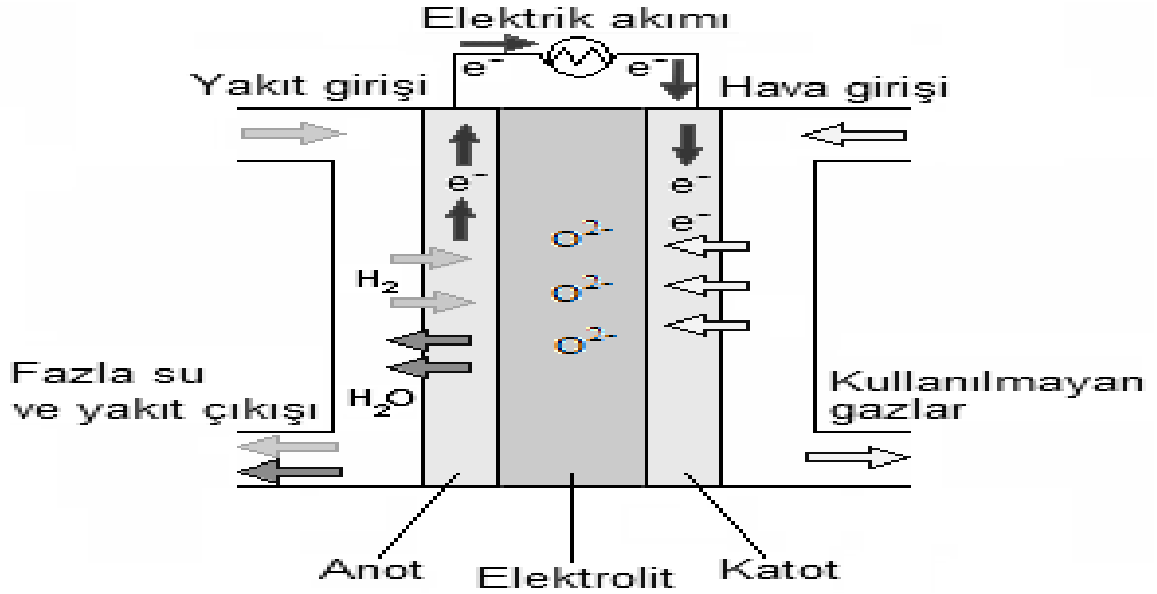
KOYP yarı hücre reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



Katı oksit yakıt pilinde çalışma sıcaklığının çok yüksek olması nedeniyle malzeme seçimi önemli hale gelmektedir. Seçilen malzemede, elektron iletebilmesi yanında başka özellikler de aranmaktadır. Malzemelerin, hücrenin kararlı olması ve pilin veriminin düşmeden uzun süre çalışmasını sağlaması gerekmektedir. Malzemelerin dayanıklılığına ilave olarak elektrot, elektrolit ve ara bağlantıların termal genleşmeleri benzer olmalıdır. Elektrolit ve ara bağlantılar, gaz karışımını önleyecek kadar yoğun ve elektrotlar gaz taşınmasını sağlayacak kadar gözenekli olmalıdır. Diğer arzu edilen özellikleri ise üretim kolaylığı ve düşük maliyettir.

KOYP katottan negatif yüklü iyonun (O_2^-) elektrolit içerisinden geçerek anoda gelmesi yönüyle DMYP ile benzerlik gösterir. Böylece anotta ürün olarak su oluşur.

KOYP'nin anodu genellikle seramik ve metallerin özel bir karışımı olan zirkonya seramikten oluşur. Metalik yapı nikeldir. Bu malzemenin seçilmesinin nedeni, kimyasal indirgeme ve kısmi indirgeme şartları altında yüksek elektronik iletkenliği ve kararlılığıdır. Nikelin varlığı, dahili yakıt işleme katalizörü olarak kullanılmasıyla bir avantaja çevrilir ve dahili yakıt işlemenin doğrudan anot üzerinde gerçekleştirilmesi mümkün olur. Katot malzemeleri büyük zorlanmalara maruz kalırlar. Günümüzde KOYP katotlarının büyük bir kısmı elektronik olarak oksit iletkenlikli ya da hem elektronik hem de iyonik iletkenlikli (karışık iletkenlikli) seramiklerden yapılırlar. İkinci seçenek için en fazla tercih edilen katot malzemesi stronsiyum katkılı lantan manganittir (Akbulut 2007; Aslanbay H 2010).



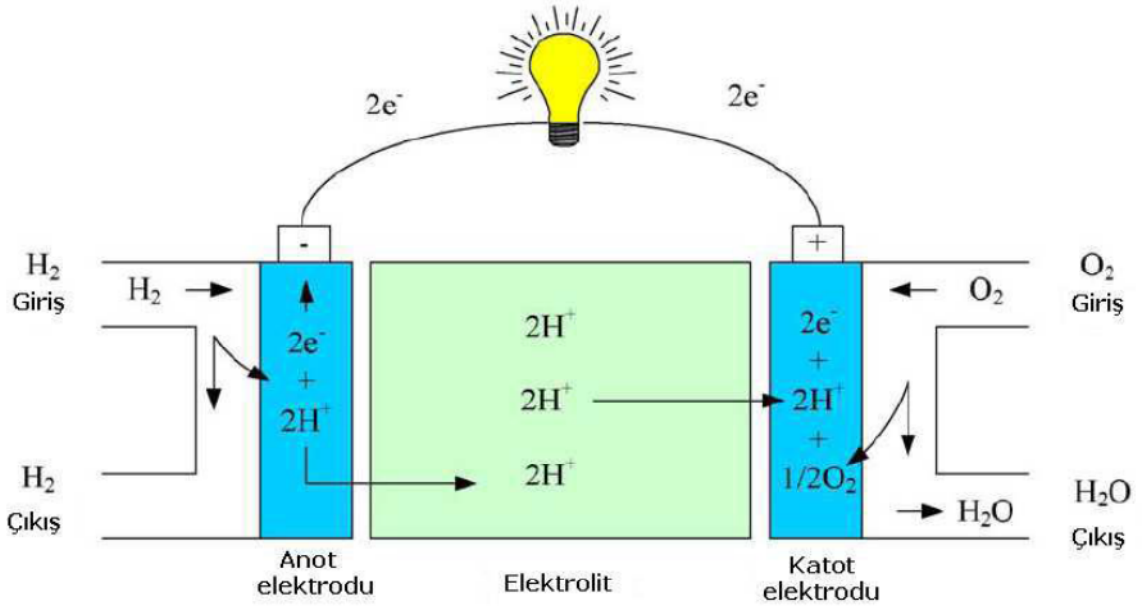
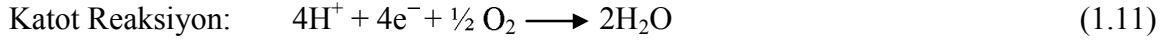
Şekil 1.4. Katı oksit yakıt pili

1.2.3.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

PEM yakıt pilleri küçük, geçirgen, ince ve hafif bir polimer elektrolit ile çalışır. PEMYP’inde hidrojen iyonu (H^+) geçiren membranlar kullanılır. PEM yakıt pili, Pt ile kaplanmış iki elektrot arasına proton iletebilen bir katı (polimer) elektrolit koyularak yapılır. Anot ile katot arasında bulunan elektrolit gaz sütununu oluşturur ve anottan katota doğru H^+ iyonlarının geçmesini sağlar. Pilde elektrik akımını elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarında toplar. Çalışma sıcaklıkları ortalama 80-90 °C arasında, çalışma basınçları ise yaklaşık 1-8 atm arasındadır. PEM yakıt pilleri belli bir nem oranında hidrojen gazı ve oksijen gazı ile çalışabilmektedir. PEMYP’ler oldukça yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptirler (350 mW/cm²). Pil yapımında kullanılan iletken polimer membran ve katalizör malzemelerinin maliyetlerinin düşürülmesi ve seri üretime geçilmesi ile pillerin maliyetleri önemli ölçüde azaltılabilecek olup daha yaygın kullanılmasını sağlayacaktır. Sahip oldukları yüksek güç yoğunluğu ve ayrıca değişken güç çıkışına uygun olmaları bu pillerin ulaşımda kullanılabilmesine imkan vermektedir (Carretee vd 2000; Şahin EA 2012).

PEMYP yarı hücre reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

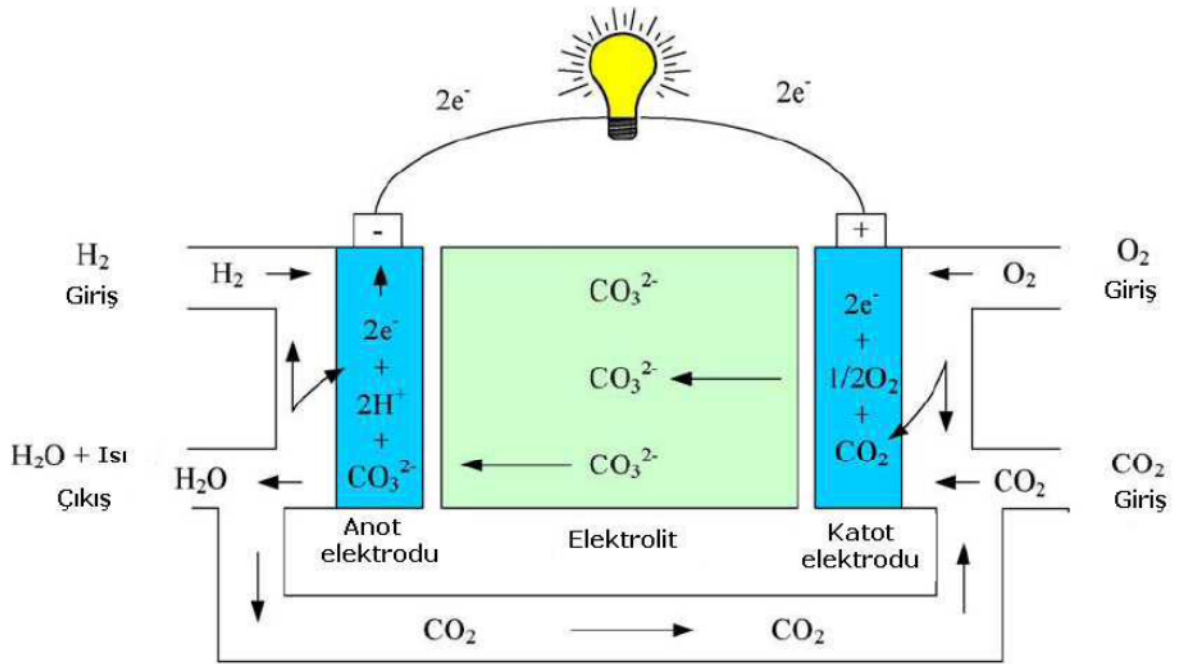




Şekil 1.5 Proton değişim membranlı yakıt pillerinin çalışma prensibi (URL-5 2014)

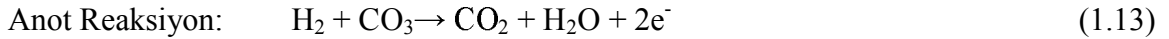
1.2.3.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Erimiş Karbonatlı Yakıt Pilin elektroliti, sodyum, lityum ve potasyum karbonatların karışımından oluşmaktadır. Yakıt olarak daha çok doğal gaz kullanılmaktadır. EKYP, özellikle enerji santralleri, askeri ve endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Çalışma sıcaklığı ortalama 600°C ile 700°C arasında değişmektedir. Bu sıcaklıklarda alkali karbonatlar son derece iletken erimiş tuz şeklinde dirler. Anot ve katot içindeki nikel, EKYP'nin yüksek çalışma sıcaklığı yüzünden anottaki hidrojenin karbonat iyonları tarafından oksitlenmesiyle H₂O, CO₂ ve elektronlar üretilir. Elektronlar anottan katoda bir dış devre yardımıyla gider. Katoda oksijen ve CO₂ elektronlarla reaksiyona girerek karbonat iyonları üretir (URL-5 2014; Yıldırım Y 2011)).



Şekil 1.6. Erimiş karbonat yakıt pillerinin çalışma prensibi (URL-5 2014)

EKYP 'de anot egzozu CO_2 ve H_2O şeklindedir. Dış devre yardımıyla CO_2 katoda O_2 indirgenmesi esnasında kullanılmak üzere yol alır. Tüm reaksiyon ekzotermiktir. Gerçekleşen yarı hücre ve toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Kendi atık ısılarında sülfürizasyondan geçmiş olan metanın anot kısmında hidrojene dönüştürülüp kullanılması en büyük avantajlarından bir tanesidir. Bu pillerde arzu edilen iyileştirmelerin sağlanmasından sonra hedeflenen yatırım maliyeti 1000 \$/kW dolayındadır (Carretee vd 2000).

EKYP 'nin dezavantajları erimiş karbonat elektrolitin yüksek aşındırma özelliği, katot yarı reaksiyonu için CO_2 ihtiyacı, düşük kükürt toleransı, elektrolit sızıntısı, yüksek sıcaklıklarda çalışmaya dayanıklı madde isteğidir. EKYP'nin avantajları ise yakıtı içten dönüştürme kabiliyeti, daha az maliyetli nikel katalizör, CO 'in yakıt olarak kullanılması ve kojenerasyon potansiyeline sahip olmasıdır (Çamcı 2005; Aslanbay H 2010).

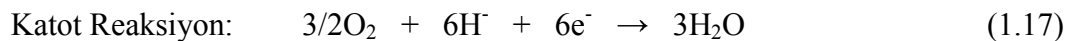
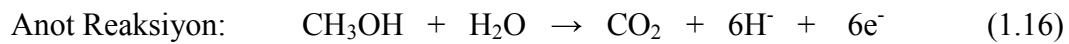
1.2.3.6. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri (DMYP)

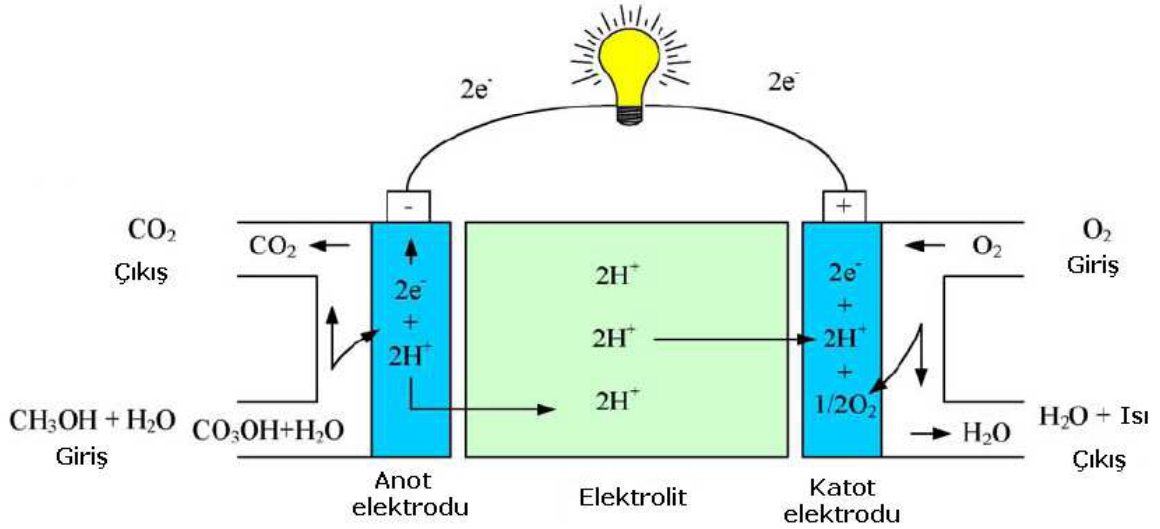
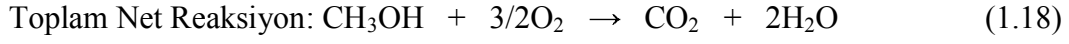
Kimyasal formülü CH_3OH olan metanol, berrak, su ile her oranda karışabilen, süspansiyon halinde safsızlıklar içermeyen, sıvı organik bir bileşiktir. Metanol bütün organik çözücülerde her oranda çözünür. Yakıt pillerinde, yakıt olarak kullanılmasının diğer bazı yakıtlara göre önemli avantajlara sahiptir. Benzin, mazot gibi diğer yakıtlar gibi oda koşullarında sıvı olduğundan, yakıt istasyonlarında önemli bir değişikliğe gerek duyulmadan araçlarda kullanılmak üzere tüketicilere doğrudan sunulabilmektedir. Sıvı olmasından dolayı daha az yer kaplayacağından, arabalarda gerekli yakıt deposu hidrojen ile kıyaslandığında çok daha küçüktür (Çelik S 2009; Şahin EA 2012; URL-6 2014).

DMYP' de anot elektrotta metanol – su karışımı, katot elektrotta ise oksijen bulunmaktadır. Anotta meydana gelen reaksiyonlar sonucunda metanol parçalanarak H^+ iyonu, elektronlar ve CO_2 oluşturur. Oluşan H^+ iyonları diğer ürünlerden ayrılıp, seçici özelliğe sahip polimer elektrolit zardan katotta geçer. Katota geçen H^+ iyonları katotta bulunan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturur. Bu reaksiyonlarda oluşan elektronlar, iletken tel ile meydana gelen dış devre geriliminin oluşturur ve elektrik üretilmesini sağlar. Çalışma sıcaklığının ortalama 50–120 °C gibi düşük sıcaklık aralığında olması, yakıtın depolanabilir olması, DMYP'nin pratik uygulamalarda kullanılmasını avantajlı hale getirmektedir. Bu piller, küçük boyutlarda olup yapıları basittir. Metanol yakıt olarak kullandığında hacimsel olarak içindeki hidrojen yoğunluğu ve depolanabilirliği en büyük avantajıdır. Bu nedenle diğer yakıt pilleri ile kıyaslandığında DMYP'lerinin arabalarda ve taşınabilir portatif cihazlarda kullanımını daha uygundur (Çelik S 2009; URL-6 2004).

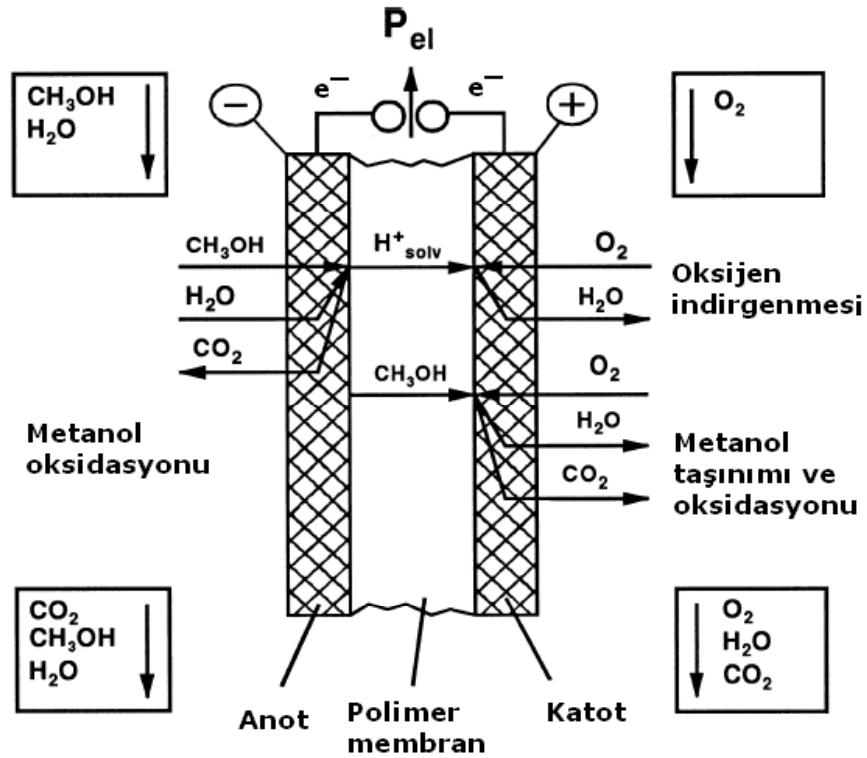
DMYP'nin temel çalışma prensibi metanolün bir katalizör yüzeyinde yükseltgenerek karbondioksit ve elektron oluşturmasıdır. H_2O anotta tüketilip katotta üretilmektedir. Pozitif iyonlar (H^+), oksijenle reaksiyona girerek H_2O üretmek üzere proton değişim membranı (genellikle Nafion) üzerinden katoda geçer (Yıldırım Y 2011).

DMYP' de yarı hücre ve toplam reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (URL-6 2014):





Şekil 1.7. Doğrudan Metanollü yakıt pillerinin çalışma prensibi (URL-5 2014)



Şekil 1.8. Katı polimer elektrolitli tek hücreli doğrudan metanollü yakıt pilinin şematik gösterimi

1.2.3.6.1 Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili Yapısı ve Bileşenleri

DMYP, bir anot, bir katot, sıvı elektrolit ve seçici geçirgen özelliğe sahip bir zardan oluşmaktadır. Metanolün yakıt olarak kullanılan bu yakıt pilleri ile ilgili mevcut çalışmalar kullanılan zarın seçiciliği, elektrolit yapısı ve özellikle de ucuz, etkinliği yüksek ve kararlı katalizör geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

1.3. Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Yapılan çalışmaların çoğunda DMYP'nde anotta metanolün yükseltgenme verimini arttırarak, yüksek akımın oluşmasını sağlayan katalizör Pt-Ru (atomik oran 1:1) karışımı olmuştur (Lamy vd 1999). Ayrıca, kullanılan katalizörün uzun ömürlü olması, yüksek verimli olması ve aynı zamanda maliyetinin mümkün olduğunca düşük olması için optimum miktarlarda kullanılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalar katodik reaksiyonu en iyi arttıran metalin Pt katalizörü olduğunu göstermiştir. Bu katalizörler genellikle, karbon ile karıştırıldıktan sonra, elektrot yüzeyine püskürtülerek, preslenerek veya yapıştırılarak uygulanmaktadırlar (Çelik S 2009; URL-4 2014).

Anotta kullanılacak olan katalizör çeşidi çok önemlidir. Çünkü anotta kullanılacak olan katalizörden beklenen metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesinin fazla olması yakıt hücresinin performansına ve verimine direk olarak etki eder. Yapılan çalışmaların büyük oranı anotta kullanılacak olan katalizörler geliştirmek içindir. Bu amaçla en umut verici sonuçlar Pt ve Ru metallerinin ikili alaşımları ile elde edilmiştir. Alternatif olarak, maliyeti düşürmek amacı ile bu metallerin geçiş metalleri ile alaşımları kullanılmaktadır. Anotta kullanılacak olan katalizör ile katot katalizörü kıyaslandığında yakıt pili performansı üzerindeki etkisi daha fazla olan anot katalizördür. Katot katalizöründen istenen, metanol yükseltgenmesi esnasında oluşan CO gibi ara ürünlerin zehirleyici özelliklerine karşı tolerans göstermesi, yüksek katalitik etkinliğe sahip olması ve maliyetinin düşük olarak sıralanmaktadır. Bu hedeflere ulaşmak için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Carretee vd 2000; Şahin EA 2012; URL-4 2014).

1.4. Polimer Elektrolit Zarın Özellikleri

DMYP'nde kullanılan zarın görevi, hücre içinde iş yapacak olan kimyasal potansiyel meydana getirmektir. Oluşan potansiyel farkın nedeni iyonların zardan değişik

hızlarından geçmesinden kaynaklanmaktadır. Kullanılan zar anotta meydana gelen iyonların katoda geçmesine izin verirken, metanol moleküllerinin geçişine izin vermediğinden hücrede bir termodinamik değişken meydana gelmektedir. Zarın ideal olduğu durumlarda, oluşan potansiyel her türlü güç uygulamasında kullanılabilir büyüklüktedir (Çelik S 2009; URL-4 2014).

Yakıt pilinde kullanılacak olan zarın özellikleri, yüksek sıcaklıklara karşı toleranslı olması, serbest proton transferlerine karşı dayanıklı olması, metanol molekülleri ve diğer kimyasal maddelerin geçmesini engellemesi, fiziksel olarak dayanıklı olması ve maliyetinin düşük olmasıdır. Zar seçimlerinde ve çalışmalarında en büyük sorun metanol moleküllerinin zardan geçişidir. Metanol moleküllerinin seçici geçirgen zardan difüze olarak anottan katotta geçişi metanol geçişi diye tanımlanmaktadır. DMYP'nde metanol geçişi bazı istenmeyen sonuçlara neden olmaktadır. Bunlardan birincisi, metanol molekülleri katot tarafına geçip burada işe dönecek olan enerji kullanıp okside olur ve enerji kaybına sebep olur. İkincisi, yakıtın azalmasına neden olur. Bir diğeri ise, katot tarafındaki karbonların katotu zehirleyerek etkinliğini kaybetmesine neden olur (Şahin EA 2012; URL-4 2014).

Çok sayıda polimer elektrolit membran çeşidi mevcuttur. Bunlardan en yaygın kullanılanı ve arzu edilen bütün özelliklere en yakın olanı Nafion'dur (Appleby 1987). Ancak, çok yaygın kullanılmasına karşın, anot ve katot arasında metanol geçişini tam olarak önleyememekte ve pahalı bir malzemedir (Döner A 2012; URL-4 2014).

1.5. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları

1.5.1. Yakıt Hücresinin Avantajları

- Yakıt pili termal enerji sistemlerinden daha yüksek verimle çalışmaktadır. Termal sistemlerde elektrik üretiminin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri" etkisinde kalırken, yakıt pillerinde bu etki bulunmaz. Termal sistemlerinde elektrik üretim verimi %35-40'ı aşmazken, yakıt pillerinde ise verim %70'e yaklaşmaktadır.
- Yakıt pillerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici ürünler meydana gelmezken, oksitleyici olarak hava kullanılması durumunda ihmal edilecek kadar çok az oranda azot oksitler, hidrokarbonların kullanılmasının durumunda ise çok düşük miktarda CO₂ meydana gelir. Çevre kirliliği ve insanların sağlıklı yaşam ortamı için

bir çok kanuni düzenlemelerin olduğu bu dönemde, diğer teknolojilerin de çok pahalı olmasından dolayı, yakıt pili sistemi çevre dostu olan alternatif bir güç üretim sistemidir.

- Yakıt pillerindeki emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır.
- Yakıt pilleri gürültü ve ses kirliliği oluşturmazlar.
- Yakıt pilleri, kullanılan yakıt sayısı çok olmasından dolayı, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilir.
- Yakıt pillerinde meydana gelen atık ısı geri kazanılabilir.
- Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.
- Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler.
- Geleceğe yönelik gelişme potansiyeli oldukça yüksektir
- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir.
- Yakıt pilleri basit yapıya sahip olduklarından gerekli olan yapıda ve kapasitede meydana getirilebilirler (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2015; URL-5 2014; URL-6 2014).

1.5.2 Yakıt Hücresinin Dezavantajları

- Yakıt pilleri sistemleri çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektirmektedir.
- Yakıt pili diğer enerji dönüşüm sistemlerinden maliyeti daha fazladır.
- Yapılan çalışmalardan tam verim alabilmek için uzun zamana ihtiyaç duyulmaktadır.

1.6. Çalışmanın Amacı

Yakıt pilleri geleceğin enerji dönüştürücüleri olarak kabul edilmektedir. Bu cihazlar ile kimyasal enerji yüksek bir verimle elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Hidrojen ve metil alkol gibi kimyasallar yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılabilir. Metanolün ucuz olması, sıvı olması, kolay elde edilebilmesi, taşınması ve depolanmasının daha kolay olması ve yakıt beslemesinin daha kolay olması gibi hidrojen gazına oranla yakıt olarak üstünlükleri vardır. Günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım alanı bulacağına inanılan yakıt pillerinin başında DMYP gelmektedir. DMYP yeterli geliştirmeler yapıldıktan sonra araçlarda, askeri amaçlarla, iletişim araçlarında, elektronik cihazlarda, cep telefonlarında vb. gibi birçok

alanda kullanılabilirlerdir. DMYP yüksek bir verimle ve sürekli bir biçimde metanolü elektriğe dönüştürmektedirler. DMYP'nin geliştirilmelerinde önemli gelişmeler sağlanmasına rağmen düşük anodik reaksiyon hızı, yüksek fiyatları, düşük elektrokimyasal kararlılıkları ve bazı ara ürünlerin katalizörün yüzeyine tutunarak elektrotun zehirlenmesine neden olmaları gibi nedenlerden dolayı kullanımları henüz yeteri kadar yaygınlaşmamıştır. Bu nedenle de bu yakıt pillerinin ticari hale gelebilmesi için katalitik etkilerinin ve zamanla kararlılıklarının daha da artırılması ve aynı zamanda maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir. DMYP'nin performanslarının artırılması ve maliyetlerinin düşürülmesi için anot, katot, elektrolit ve anot ile katotu ayıran membranın ayrı ayrı geliştirilmesi gerekmektedir. Katotta kullanılacak katalizörün yakıt pili performansı üzerindeki etkisi anot ile kıyaslandığında daha düşük olup gelişen teknoloji ile istenen özelliklere hemen hemen ulaşılmıştır. Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi ise oldukça fazla olup metanolü yükseltgeme kapasitesi yakıt pilinin performansını doğrudan belirlemektedir. DMYP'nin geliştirilmesi ile ilgili günümüzde yapılan çalışmaların çoğunluğunu anotta kullanılabilir katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Hedeflenen amaç uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetin düşürülmesi için mümkün olduğunca az miktarda katalizörün kullanıldığı anot malzemesi geliştirmektir.

Kataliz bir yüzey olayı olduğuna göre kullanılacak elektrotların mümkün olduğunca yüksek yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anotta metanol elektrooksidasyonunu en iyi katalizleyen metalin Pt olduğu bilinmektedir. Pt metanol elektrooksidasyonu için düşük bir aşırı gerilim göstermesine karşın reaksiyon sırasında oluşan CO gibi ara ürünlerin Pt yüzeyine geri dönüşümsüz tutunması katalizörün etkinliğini düşürmektedir. Bununla birlikte Pt'in pahalı olması nedeni ile saf platinin doğrudan elektrot olarak kullanılması durumunda yakıt pillerinin maliyetini arttırmakta ve ticari olarak kullanılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Ara ürünlerin neden olduğu elektrot zehirlenmesini yok etmek ve elektrot maliyetini düşürmek için son yıllarda çalışmalar giderek yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmanın 3 temel amacı; Metanol elektrooksidasyonunda anot olarak kullanılabilir 1) maliyeti ucuz elektrot hazırlamak, 2) katalitik etkisi yüksek elektrot hazırlamak ve 3) zamanla kararlı elektrot hazırlamaktır. Bilindiği gibi katalizde elektrotun yüzey alanının mümkün olduğunca büyük olması istenmektedir. Bu nedenle bu

çalışmada elektrot hazırlamak amacıyla oldukça geniş boşluklara sahip (yaklaşık %95'i boşluk) C keçe substrat olarak seçilmiştir. Bu malzemenin ucuz olması elektrot yapımında kullanılabilmesinin bir diğer avantajıdır. Düşük metanol oksidasyon etkinliği ise dezavantajıdır. Bu dezavantajın giderilmesi amacıyla C yüzeyine farklı miktarlarda ve çöktürme akımlarında Cu ve Mo metalleri, farklı metal oranlarında ve miktarlarda Cu ve Mo metalleri bir arada elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Pt metaline alternatif, ticari olarak kullanılabilcek bir elektrotun hazırlanması bu alanda önemli katkılar sağlayacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Heli vd (2004), CV, akım-potansiyel eğrileri ve kronoamperometri tekniklerinin kullanarak 0,1 M NaOH çözeltisinde metanol elektrooksidasyonunu çalışmışlardır. Bakırın metanol elektoksidasyonu için etkin olduğunu belirlemişlerdir. Reaksiyon aktivasyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

Demir (2005), çalışmasında, yakıt hücrelerinde enerji kaynağı olarak kullanılan metanolün elektrooksidasyonu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreleri bazik ortamda araştırmıştır. Çalışma elektrodu olarak Pt, Ni, nikel kaplanmış platin (Pt/Ni) ve nikel-çinko kaplanmış platin (Pt/NiZn) elektrotlar kullanmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanmıştır. Deneyler farklı sıcaklık, potansiyel tarama hızı ve organik madde derişiminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, kullanılan elektrotlardan Pt/NiZn' nun, oksidasyonda en yüksek akım ve en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu görülmüştür.

Jafarian vd (2006), dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak 1 M NaOH çözeltisinde NiCu (60:40 oranında) üzerinde metanolün yükseltgenmesini incelemişlerdir. NiCu kaplamanın metanol oksidasyonunu Ni'e göre en az iki kat daha iyi katalizlediğini belirlemişlerdir.

Solmaz vd (2007), metanol elektrooksidasyonuna bakır (Cu) ve bakır ile birlikte nikel kaplanmış bakır (Cu/CuNi) elektrotların katalitik etkisini incelemişlerdir. Deneyler değişik derişimlerde CH₃COH içeren 1 M KOH çözeltisinde yapılmıştır. Bu amaçla dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hazırlanan elektrotların metanol elektrooksidasyonu için yüksek katalitik etkiye sahip olduklarını göstermiştir.

Danaee vd (2008), camsı karbon üzerine galvonstatik olarak Ni ve NiCu çöktürerek (GC/Ni, GC/NiCu) metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini 1 M NaOH

çözeltisinde CV ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Ni ve Cu'nun birlikte çöktürüldüğü GC/NiCu elektrotun metanol elektrooksidasyonu için oldukça etkin olduğunu ve reaksiyonun bu elektrot yüzeyinde difüzyon denetimli olarak gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

Solmaz (2009), bakır yüzeyine Ni, Cu, NiCo, NiCu ve NiCuZn kaplamalar elektrokimyasal olarak oluşturulmuştur. Hazırlanan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, SEM, EDX ve AAS teknikleri ile incelenmiştir. Elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular, Ni ve Cu'nun bir arada çöktürülmesinin elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. NiCu kaplaması içerisine çok az miktarda Zn katıldıktan sonra elektrotun derişik bazik çözelti ile muamele edilerek Zn metalinin kimyasal olarak çözülerek uzaklaştırılması ile kaplamanın yüzey alanı daha da artırılmış ve bu şekilde hazırlanan elektrotun katalitik etkisinin daha da arttığı tespit edilmiş ve elektrotların zamanla oldukça kararlı oldukları belirlenmiştir. Elektrotların yüksek katalitik etkileri metaller arasındaki olması ve yüzey alanının yüksek olması ile açıklanmıştır.

Ma vd (2010), farklı kimyasal bileşimlere sahip Pt-MoO_x/C elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri incelemiş ve elde ettikleri sonuçları Pt/C katalizörü ile kıyaslamışlardır. Pt-MoO_x/C katalizörü MoO_x/C yüzeyine Pt'nin çöktürülmesi ile hazırlanmıştır. Katalizörler XRD, XPS, EDX ve TEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Pt'nin substrat üzerinde oldukça homojen dağıldığını göstermiştir. Birim Pt kütlesi başına bütün Pt-MoOX/C katalizörleri metanolü Pt/C'ye göre daha iyi yükseltgemektedir. Katalizörlerin farklı katalitik etkiler Pt ve MoO_x/C arasındaki etkileşimin farklı olması ile açıklanmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre az miktarda Mo oksitlerin katalizör içerisinde bulunması önerilmiştir.

Yang vd (2010), PtCu ikili katalizörlerin metanol ve formik asit elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Cu metalinin Pt'ye katılması hem metanol hem de formik asit oksidasyonunun hızını arttırmaktadır. Hazırlanan PtCu partiküllerinin şekli moleküllerin oksidasyon reaksiyonuna etki etmektedir. Metanol elektrooksidasyonu için kübik yapıdaki PtCu partikülleri daha etkin

iken formik asit için küresel partiküller reaksiyonu daha iyi katalizlemektedir. Sonuçlar, partikül şekli kontrol edilerek katalitik aktivitenin artırılabilceğini göstermiştir.

Tsiouvaras vd (2010), DMYP'de farklı ortamlarda sıcaklık uygulamasının PtRuMo/C elektrotunun CO ve metanol elektrooksidasyonuna etkilerini incelemişlerdir. Katalizörün yapısı XRD, TEM, TPR, XPS, FT-IR ve elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Katalizörler homojen dağılımlı olup küçük partiküllerden oluşmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler bütün üçlü kaplamaların ikili kaplamalara göre CO ve metanolü daha iyi yükseltgediğini göstermiştir. Hidrojen ortamında sıcaklık uygulaması yapılan elektrotlar, sıcaklık uygulaması yapılmayan veya helyum ortamında yapılan elektrotlara göre yaklaşık %15 oranında katalitik etkisini arttırmaktadır. Artan etkinlik mekanizmanın değişmesi ile açıklanmıştır. CHO türlerinin CO'ya dönüşmeden doğrudan CO₂'ye dönüşmektedir.

Gobal vd (2011), Na₂SO₄ ortamında değişik derişimlerde NaOH viçeren alkali çözeltilerde metanolün Ni üzerinde elektrooksidasyonunu çalışmışlardır. Elektrooksidasyonun adsorplanmış metanol ve hidroksil türlerinin elektrokimyasal olarak reaksiyonu ve adsorplanmış hidroksillerin araürünleri yüzeyden uzaklaştırması ile gerçekleştiği rapor edilmiştir. Orta veya düşük derişimlerde Ni²⁺/Ni³⁺ türleri gözlenmemiştir.

Abida vd (2011), TiO₂ tozunun hidrotermal muamelesi ile titanyum dioksit nano tüpleri hazırlamışlardır. Hazırlanan nanotüpler TEM, XRD gibi birçok teknik ile karakterize edilmiştir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri sentezlenen katıların mezoporoz yapıda olduğunu göstermiştir. Pt nanopartikülleri üzerine modifiye edilen TiO₂ nanotüplerinin metanol elektrooksidasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar hazırlanan katalizörlerin metanol elektrooksidasyonunu çok iyi katalizlediklerini ve zehirleyici türlere karşı kararlı olduklarını göstermiştir.

Qi vd (2011), Al₇₅Pd₁₀Ni₁₅ elektrotlarının %20 (w) ile muamele ederek Pd₄₀Ni₆₀ katalizörünü hazırlamışlardır. Katalizörler TEX, XRD, FESEM ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile incelenmiştir. Katalizörün çapları 5-10 nm arasında olan nanokristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Katalizörün alkali ortamdaki metanol elektrooksidasyonunu Pd

metaline göre daha iyi katalizlediği belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörün yakıt pillerinde kullanılabileceği önerilmiştir.

Telli (2011) grafit elektrot üzerinde değişik kaplama akım yoğunluklarında ve sürelerde Ni kaplamış ve hazırladığı elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini incelemiştir. Ni için belirlenen en iyi koşullarda Ni ve Zn farklı oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan NiZn ikili kaplamaları daha sonra derişik NaOH çözeltisinde belirli bir süre bekletilerek yüzeyindeki daha aktif çinko metali çözülerek uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı önemli ölçüde arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılmış NiZn üzerine daha sonra çok az miktarlarda Pd, Pt, Ag ve Ru metalleri çöktürülmüştür. Katalizörlerin yüzeyleri SM ve EDX ile incelenmiştir. Elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik etkileri çöktürülen metalin türüne, metal bileşimlerine, kaplamada uygulanan akım yoğunluğuna ve kaplama süresine bağlı olmaktadır. En iyi etkinlik C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotlarda elde edilmiştir.

Telli vd (2011), platin elektrot, alkali çözeltide metanolün elektrooksidasyonda anot materyali olarak kullanılmak üzere nikel çinko banyosunda NiZn tabakasıyla kaplanmıştır (Pt/NiZn). Metanol oksidasyonunda elektrokatalitik ve gözenekli bir elektrot oluşturabilmek için % 30'luk NaOH çözeltisinde elektrot yüzeyindeki metali uzaklaştırılmıştır. Kaplamanın yüzey bileşimi ve yapısı uzaklaştırma işleminden öncesinde ve sonrasında SEM, EDX yöntemleri ile belirlenmiştir. NiZn kaplı platin elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi 1 M NaOH içerisinde CV ve EIS teknikleri ile belirlenmiştir. Çeşitli tarama hızları ve sıcaklıklar çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Pt/NiZn elektrotun metanol oksidasyonu için etkili bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Ju vd (2012), PdNi/TiO₂ nanotüp hazırlayarak XRD, TEM ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar TiO₂ nanotüplerin yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıda olduğunu ve bunun da PdNi nano yapılarının TiO₂ substrat üzerinde iyi bir şekilde dağılmasını sağladığı belirlenmiştir. Asidik ortamda PdNi/TiO₂ elektrotun PtRu/C elektrota göre metanol elektrooksidasyon kinetiğinin daha iyi olduğu

belirlenmiştir. Yüksek katalitik etki TiO_2 'nin fotokatalitik etkisi ve PdNi ikili metali ile TiO_2 arasındaki sinerjistik etki ile açıklanmıştır.

Şahin (2012), elektrokimyasal olarak bakır yüzeyine farklı akımlarda ve sürelerde nikel çinko NiZn kaplamalar hazırlamış ve sonrasında yüzeydeki, daha aktif çinko metali derişik NaOH çözeltisi ile muamele ederek uzaklaştırmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı önemli ölçüde arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılmış elektrot üzerine daha sonra Co metali çöktürülmüştür. Elektrotlar SEM, EDX ve AFM ile karakterize edilmiştir. Ni(Zn)Co elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini değişik elektrokimyasal teknikler kullanarak alkali ortamda incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyon katalitik etkisi kaplama esnasında uygulanan akım yoğunluğuna ve kaplama kalınlığına bağlı olmaktadır. Ni(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi NiZn'den daha yüksektir. Uzun süreli elektrokimyasal ölçümler elektrotun zamanla kararlı olduğunu göstermiştir.

Döner (2012), doktora çalışmasında grafit elektrot üzerine NiCdZn, NiCd, Ni ve Cd kaplamalarını elektrokimyasal olarak hazırlamıştır. Katalizörlerin yüzeyleri XPS, SEM, AFM ve EDX teknikleri ile incelemiştir. Hazırladığı elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler kullanarak incelemiştir. Çalışmada, kaplamada uygulanan akım yoğunluğu, süresi ve metallerin kimyasal bileşiminin metanol oksidasyonuna etkileri incelenmiş olup bütün bu parametrelerin metanol elektrooksidasyonunun hızına etki ettiğini rapor etmiştir. NiCdZn kaplanmış elektrot belirli bir süre derişik alkali çözelti ile muamele edilerek yüzeyindeki daha aktif çinko çözümlenerek uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde yüzey alanı arttırılmış elektrotun yüksek etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

Kakati vd (2012), hidrotermal yöntemi kullanılarak çok duvarlı karbon nano tüpler üzerine (MWCNT) farklı pH'larda PdMo çöktürülerek karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri çeşitli elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular Pd@Mo/MWCNT elektrotunun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisinin Pd/MWCNT elektrottan daha iyi olduğunu göstermiştir.

Solmaz (2013), karbon keçe üzerine ince bir Ni filmi kapladıktan sonra elde ettiği C/Ni yüzeyine çok az miktarlarda Ir ve NiIr (1:1) çöktürerek katalitik yüzeyli elektrotlar elde etmiştir (C/Ni-NiIr). Elde ettiği elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi oda sıcaklığında 1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile incelemiştir. Elde ettiği deneysel bulgulara göre C yüzeyinin ince bir Ni filmi ile kaplanması elektrotun etkinliğini arttırmaktadır. C/Ni yüzeyine çok az miktarda Ir ve NiIr çöktürüldüğünde etkinlik dönemli ölçüde artmaktadır. Özellikle NiIr çöktürülmüş elektrotta metallerin sinerjistik etkisi ile reaksiyon hızını önemli ölçüde katalizlenmektedir.

Ammam ve Easton (2013), C yüzeyine Pt ve Cu ikili metalleri sentezlenmiş, çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş ve asidik ortamda etanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular Pt/C elektrotu ile kıyaslandığında PtCu/C elektrotlarının etanol elektrooksidasyonunu oldukça iyi katalizlediğini göstermiştir.

Sharma vd (2013), 40 wt%Pd-x wt%MnMoO₄/Graphene (GNS) ($0 \leq x \leq 20$) hibrit elektrotunu hazırlamış ve 1 M KOH çözeltisinde metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini ve ayrıca CO gazına zehirlenme etkilerini çalışmışlardır. MnMoO₄'nin 40 wt%Pd içerisine katılmasının elektrotun 1 M KOH çözeltisinde metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini önemli ölçüde arttırdığı ve CO zehirlenmesine daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir. En iyi etkinlik ve en az zehirlenme etkisi 8 wt%MnMoO₄ katılmış elektrotta elde edilmiştir.

Yan vd (2013), karbonize C-Mo₂C reçinesi üzerine molibden hidrür, Mo₂C çöktürülmüş ve daha sonra Pd ile modifiye edilmiştir. Deneysel bulgular Pt-modifiye edilmiş elektrotun Pt elektrota göre metanol elektrooksidasyon reaksiyonuna daha iyi etki ettiğini göstermiştir. Artan etkinlik Mo₂C ve Pt arasında oluşan sinerjistik etki ile açıklanmıştır. Aynı etkinlik elde etmek için daha az Pd- Mo₂C gerektiğinden Pt ile kıyaslandığında katalizörün maliyeti düşecektir.

Zhao vd (2014), çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine (MWCNT) Pt-Ru ikili ve Pt-Ru-Ni üçlü alaşımlarını hazırlayarak doğrudan metanollü yakıt pilleri için elektrot olarak test etmişlerdir. Özellikle üçlü metal çöktürülmüş Pt-Ru-Ni/MWCNT elektrotun metanol

elektrooksidasyonunu önemli ölçüde arttırdığı ve aynı zamanda CO zehirlenmesine daha az uğradığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar metaller arasındaki sinerjistik etki, üç boyutlu yapısı ve aktivasyon sonrasında yüzeyde oluşan oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı ile açıklanmıştır. Metal oranlarının ve elektrokimyasal çöktürme koşullarının etkileri de çalışılmış ve Pt:Ru ve Pt:Ru:Ni oranlarının sırası ile 8:2 ve 8:1:1 olduğu kaplamaların en iyi etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

Zhang vd (2014), indirgenmiş grafen oksit yüzeyine Cu nanopartiküller ve onun üzerine de Pd metali çöktürerek Pd-on-Cu/RGO elektrotu hazırlamışlardır. Hazırlanan elektrot oldukça yüksek yüzey alanına sahip olup alkali ortamda etanol elektrooksidasyonu için oldukça kararlılık göstermektedir. Söz konusu elektrot doğrudan alkollü yakıt pilleri için umut verici bir elektrot olarak tanımlanmıştır.

Sieben vd (2014), Cu@Pt-Ru elektrotu hazırlayarak değişik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Dönüşümlü voltametri ve kronoampermetri ölçümleri Cu@Pt-Ru katalizörünün daha fazla miktarda Pt çöktürülmüş Pt-Ru katalizörüne göre metanol ve etanol elektrooksidasyonlarına çok daha fazla katalitik etki göstermiştir.

Metanol elektrooksidasyonunda anot malzemesi olarak kullanılabilen çok fazla sayıda çalışma literatürde mevcut olup bu çalışmaya en yakın olanlar yukarıda özetlenmiştir. Karbon keçe elektrotun bu çalışmada uygulanacak prosedüre göre MoCu ile kaplanarak metanol elektrooksidasyonunda kullanılması ilk defa bu tezde çalışılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Kimyasallar: KOH, HNO₃, H₃BO₃, Na₂MoO₄.2H₂O, Na₃C₆H₅O₇.2H₂O, CuSO₄.5H₂O, CH₃OH.

Elektrolit: Elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 0,1 M KOH ve 0.1 M KOH +1 M CH₃OH çözeltisi içerisinde yapılmıştır.

Kaplama Banyoları: Kaplanacak metallerin tuzlarından uygun miktarlarda çözülerek hazırlanmış olup kaplama banyoları bileşimleri bölüm 3.2.2'de detaylı olarak verilmiştir.

Çalışma Elektrotları:

- 1) Karbon Keçe elektrot (C): 1:1:0,5 cm boyutlarında ve ortalama 0,05 g ağırlığında C kesilerek kullanılmıştır. Kullanılan C elektrotun elektriksel direnci 0,35 Ω cm⁻¹ dir.
- 2) C/Cu Elektrot: Elektroliz sistemine farklı akımlar uygulanarak C yüzeyine değişik miktarlarda Cu metali çöktürülerek hazırlanmıştır.
- 3) C/Mo Elektrot: Elektroliz sistemine farklı akım uygulanarak C yüzeyine değişik miktarlarda Mo metali çöktürülerek hazırlanmıştır.
- 4) C/MoCu Elektrot: Kaplama banyosunda Mo:Cu mol oranları 1:0,001, 1:0,005, 1:0,01, 1:0,05, 1:0,1 ve 1:0,5 olacak şekilde Na₂MoO₄.2H₂O, CuSO₄.5H₂O tuzları ve kütlece %5 Na₃C₆H₅O₇.2H₂O saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Bu banyolarda elde edilen elektrotlar sırası ile C/MoCu-1, C/MoCu-2, C/MoCu-3, C/MoCu-4, C/MoCu-5 ve C/MoCu-6 olarak isimlendirilmiştir.

Karşı Elektrot: Toplam yüzey alanı 2 cm² olan platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Elektriksel iletkenliği sağlamak için bir bakır tel ile bağlantı yapılmış ve sadece platin levha dışarıda kalacak şekilde poliester ile kaplanarak hazırlanmıştır.

Referans Elektrot: Gümüş - gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl^-) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı (RENKO GK-09304D): C yüzeyine katalizörlerin çöktürülmesi için iki elektrot tekniği ile kullanılmıştır.

Avometre: : Kaplama esnasında sistemden geçen akımı daha hassas bir şekilde ölçmek için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullanılmıştır.

Etüv: Elektrotların kurutulmasında kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D): Elektrotların elektrokimyasal olarak temizlenmesi ve diğer elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotların yüzey görüntülerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Elektrotların yüzeylerinin kimyasal analizinde kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak 0,5 cm kalınlığında karbon keçeden 1cmx1cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır (Ortalama ağırlıkları 0,05 g). Kesilen karbon keçe örnekler saf su ile iyice yıkanıp 2 saat saf suda bekletildikten sonra 105°C sıcaklıktaki etüvde 12 saat kurutularak desikatörde bekletilmiştir. Kurutulan C elektrotlar Cu veya Mo kaplanmış paslanmaz çelik tele geçirilerek çalışma elektrotları hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt levha kullanılmıştır. Pt elektrotlar 0,2cmx1cmx1cm boyutlarındaki Pt levhalara Pt teller tutturulduktan sonra iletkenliği sağlamak için bakır telle bağlanmış ve sadece Pt levha dışarıda kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Platin elektrotun yüzeyi bütün ölçümlerden önce 1:1 (v/v) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde bir süre bekletilmiş ve saf sudan geçirilerek yıkanmıştır.

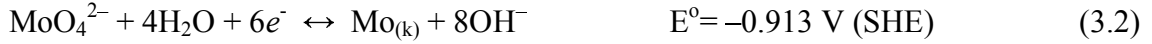
3.2.2. Karbon Keçe Yüzeyine Katalizör Çöktürülmesi

Çalışmada öncelikle farklı akımlar (200 mA, 150 mA, 100 mA, 75 mA, 50 mA ve 25 mA) elektroliz sistemine uygulanarak 0,1 g Cu /g C çöktürülmüş ve hidrojen gazı üretimi için en uygun akım yoğunluğu belirlenmiştir. Belirlenen akım elektroliz sistemine farklı sürelerde uygulanmış ve C yüzeyine farklı miktarlarda Cu (0,1 mg, 0,5mg ve 1,0 mg metal/g C) çöktürülmüş ve hidrojen gazı üretimi için C yüzeyine çöktürülecek en uygun Cu miktarı belirlenmiştir. Benzer şekilde Mo çöktürme için en uygun akım ve metal miktarı belirlenmiştir. Ancak, 0,1 g Mo çöktürmede yüksek akımlarda aşırı hidrojen gazı nedeni ile metal çöktürülemediğinden Mo çöktürmelerde önce uygun metal miktarı daha sonra belirlenen Mo miktarında (1,0 g) uygun akım belirlenmiştir. En uygun metal miktarı ve akımda Mo ve Cu çöktürülmüş C elektrotlar *C/Mo ve *C/Cu olarak simgelenmiştir. Belirlenen akım ve metal miktarında (Mo ve Cu toplam miktarı) C keçe yüzeyine farklı oranlarda Mo:Cu bir arada çöktürülmüştür (C/Mo_xCu_y (x:y (kaplama banyolarındaki mol oranları)=1:0,001, 1:0,005, 1:0,01, 1:0,05, 1:0,1). Kaplama banyoları aşağıda verilmiştir.

- 1) **Cu Kaplama Banyosu:** 0,1 M CuSO₄.5H₂O + %5 (m/v) Na₃C₆H₅O₇.2H₂O
- 2) **Mo Kaplama Banyosu:** 1,0 M Na₂MoO₄.2H₂O + %5 (m/v) Na₃C₆H₅O₇.2H₂O (Gaz çıkışından dolayı, Mo kaplamalarda Mo derişimi yüksek tutulmuştur). Seyreltik (0,1 M) molibden kaplamalarda elektroliz sırasında aşırı hidrojen gazı çıkışı nedeni ile Mo kaplamalar elde edilemediğinden Cu kaplama banyosuna kıyasla daha derişik (1,0 M) Mo çözeltisi kullanılmıştır. Bakır ile kıyaslandığında molibdenin iyonlarının standart indirgenme potansiyeli oldukça negatiftir (Eşitlik 3.2).
- 3) **MoCu Çöktürme Banyosu:** Farklı mol oranlarında Mo ve Cu içerecek şekilde %5 (m/v) Na₂MoO₄.2H₂O içeren farklı miktarlarda Mo ve Co tuzları karıştırılarak elde edilmiştir. Örneğin Mo:Cu oranı 1:0,01 (C/MoCu-3) olan 50 mL ikili MoCu çöktürme banyosu hazırlamak için 12,0972 g Na₂MoO₄.2H₂O ve 0,1248 g CuSO₄.5H₂O alınmıştır. Hidrojen gazı üretimini en iyi katalizleyen elektrot *C/MoCu olarak simgelenmiştir.

Bakır ve molibden iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri arasında büyük bir fark vardır. Bu fark, iki metalin bir arada çöktürülmesini zorlaştırmakta ve ayrıca oluşan kaplamanın kalitesini düşürmektedir. Bu dezavantajların giderilmesi amacı ile banyo

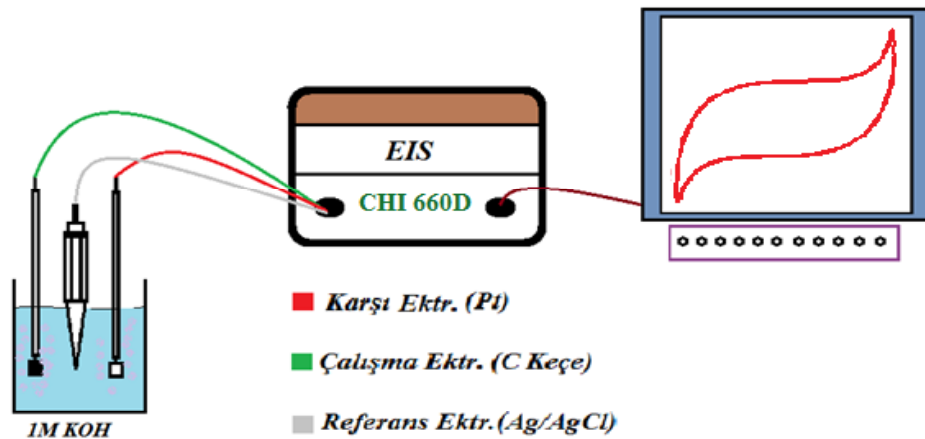
içerisine kompleksleştirici olarak %5 (m/v) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. Ortama kompleksleştiricilerin ilave edilmesi metallerin daha kararlı olmasını ve daha kontrollü bir şekilde indirgenmesini sağlayarak daha sağlam çökelti elde edilmektedir (Kardaş ve Solmaz 2009; Solmaz vd 2008; Solmaz vd 2009; Solmaz vd 2010).



Elektrotlar saf suda iyice yıkandıktan sonra 1,0 M KOH çözeltisine daldırılarak sabit katodik akım uygulanmış ve metal kaplı elektrotların yüzeyleri elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş ve elektrokimyasal ölçümler için daha kararlı ve tekrarlanabilirliği yüksek kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Ayrıca gözeneklerde birikmiş korozyon ürünleri uzaklaştırılarak temizlenmiştir. Elektrotların yüzeyi temizlendikten sonra 1,0 M KOH çözeltisi içeren elektrokimyasal hücreye daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

3.2.3. Elektrotların Karakterizasyonu

Hazırlanan katalitik elektrotların 0,1 M KOH ve 1 M CH_3OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 25°C 'de 100 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltomogramları elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

Bu amaçla Pt karşı elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotların yüzey görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Kaplamaların kimyasal bileşimleri ile EDX analiz edilmiştir.

3.2.4. Elektrotların Metanol Elektroksidasyonuna Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi

3.2.4.1.Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltamogramlar (DV) 0,1 M KOH ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 25°C’de katodik potansiyellerden başlanarak değişik tarama hızlarında elde edilmiştir. Ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Pt ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) sırasıyla karşı elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

DV eğrilerinden metanolün elektrokimyasal olarak yükseltgendiği potansiyellerde 10⁶-10⁻² Hz frekans aralığında 0,005 V genlik uygulanarak elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır.

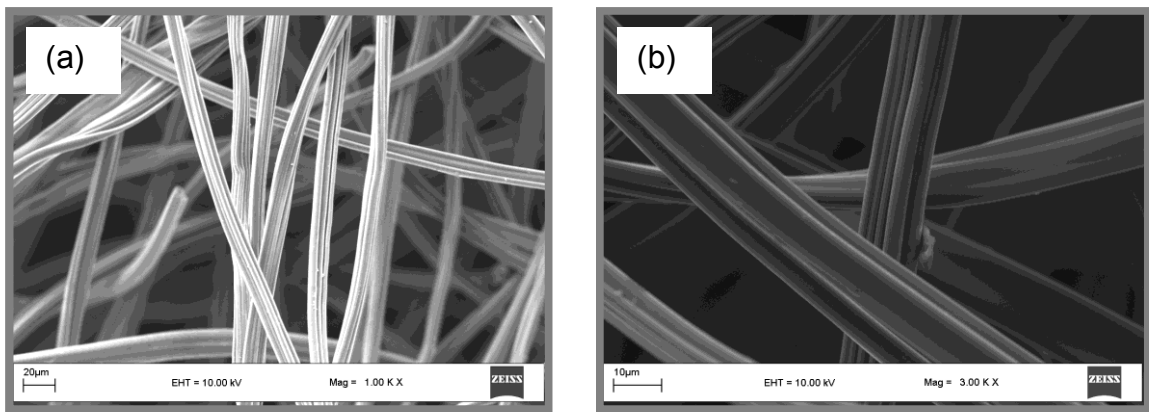
3.2.4.3. Elektrotların Zamanla Kararlılığı

25°C’de 1 M CH₃OH+KOH çözeltisinde metanol oksidasyonunun gerçekleştiği uygun potansiyellerde sisteme sabit potansiyel uygulanarak pik akımının zamanla değişimi takip edilmiştir. Elde edilen akım-zaman eğrilerinden elektrotların metanol elektroksidasyonuna katalitik etkisinin zamanla nasıl değiştiği belirlenmiştir. Bu ölçümlerde çalışma elektrotu anot, Pt katot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. C/Cu Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

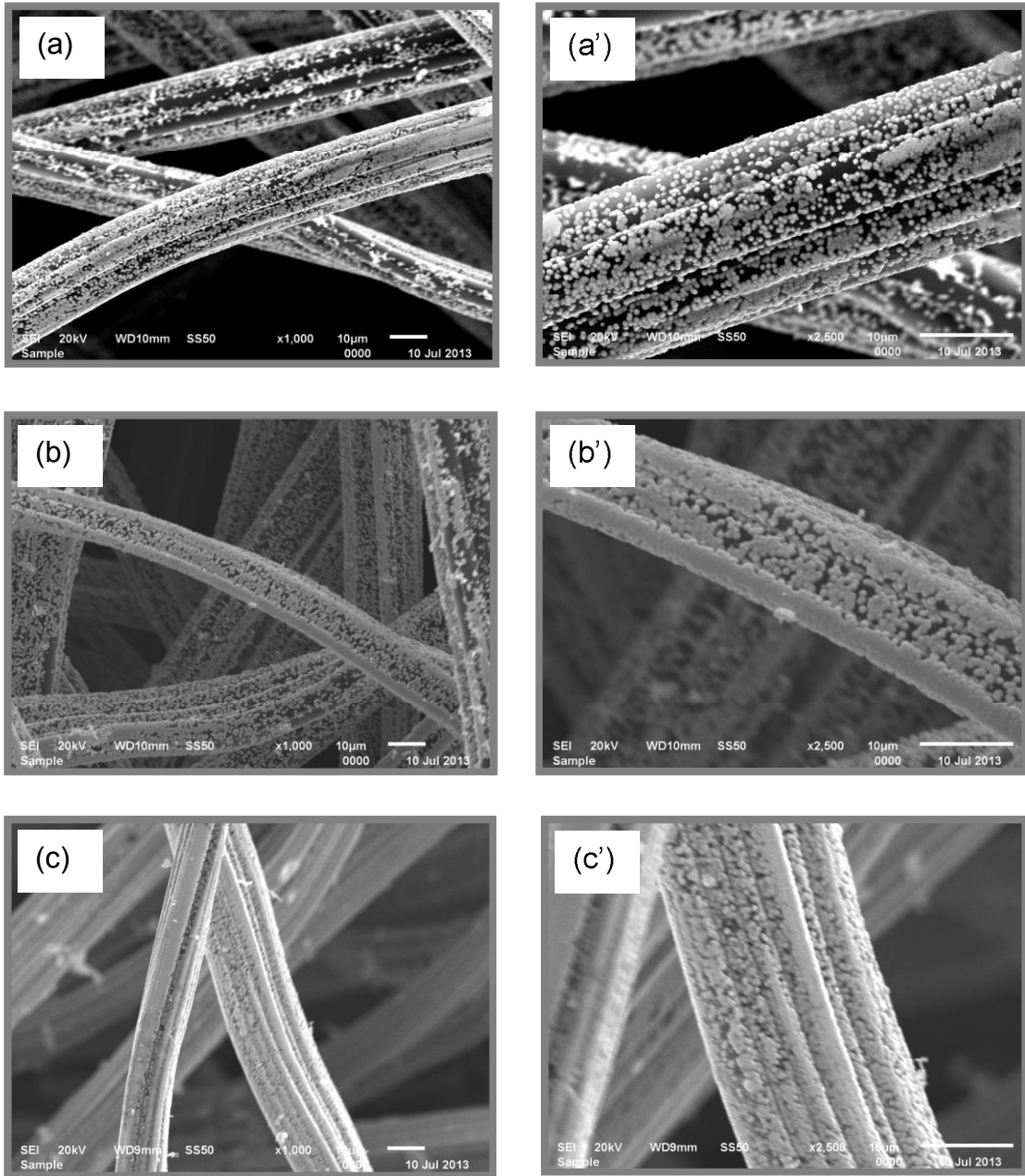
Literatür çalışmaları, karbonun metanol elektrooksidasyonu için etkin bir metal olmadığını göstermiştir. Grafit yüzeyinin Ni veya Cd gibi geçiş metaller ile kaplanması ile metanol etkinliğinin artırılabilirdiği belirlenmiştir (Döner 2012). Bakır metali oldukça yüksek metanol elektrooksidasyon kinetiğine sahiptir (Solmaz R Doktora tezi 2009). Bu nedenle hafif, ucuz ve geniş yüzey alanına sahip C yüzeyi çok az miktarlarda Cu ve Mo metalleri ile kaplanarak (C/Cu ve C/Mo) DMYP’de kullanılabilen anot malzemeleri hazırlanmıştır. Elektrokimyasal kaplamalarda, uygulanacak akım ve çöktürülen metal miktarı kaplamanın kalitesini ve yüzey morfolojisini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Kataliz bir yüzey işlemi olduğundan değişen yüzey yapısı ile birlikte elektrotun katalitik etkisi de değişecektir. Bu nedenle çalışmada öncelikle C yüzeyine farklı akımlarda ve miktarlarda Cu ve Mo çöktürülmüş (C/Cu ve C/Mo) ve en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir.



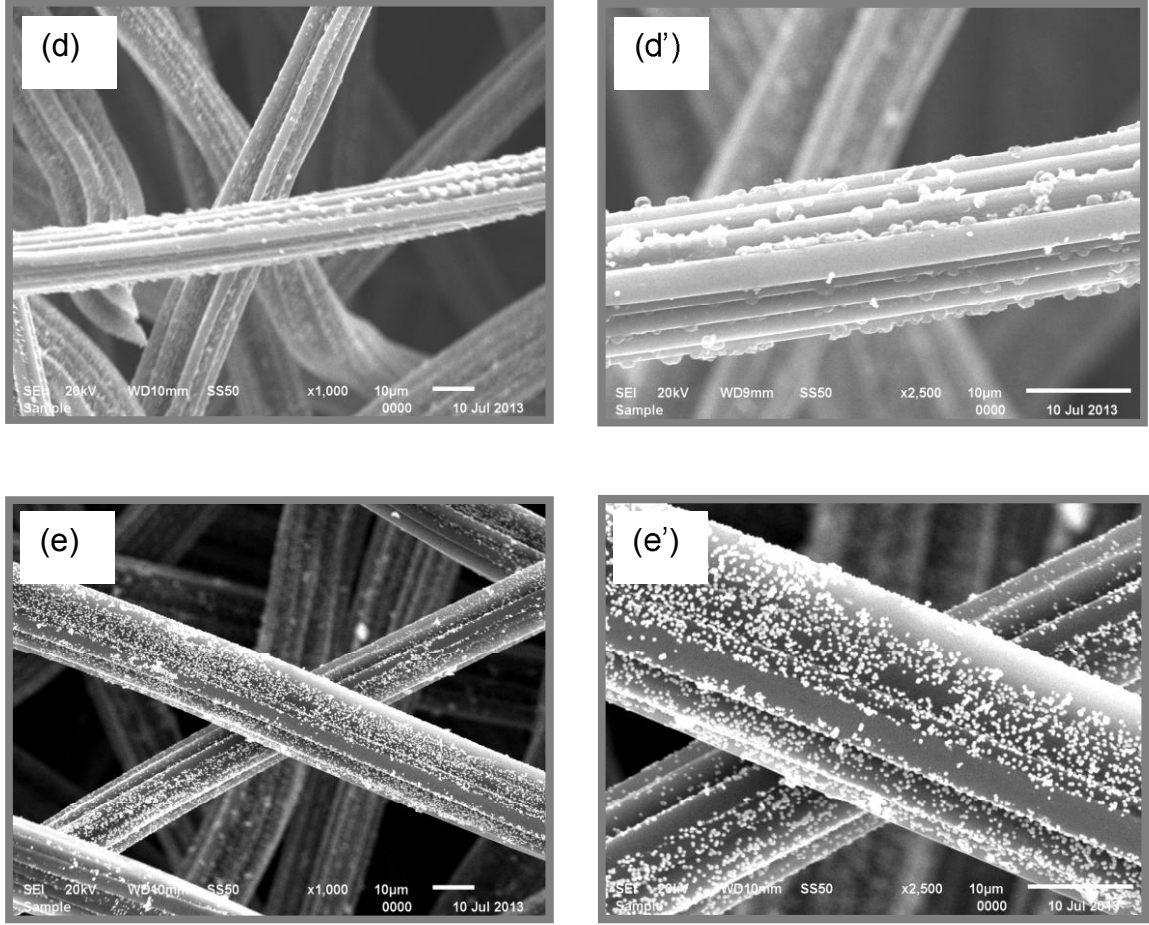
Şekil 4.1. Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat (b) büyütülmüş SEM görüntüleri (Gündoğdu 2011; Çağlayan 2013)

Katalizör çöktürülmemiş C elektrotun iki farklı büyütmede alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir (Gündoğdu 2011; Çağlayan 2013; Boylu 2014). Görüntülerden de

görüldüğü gibi C; lifli, uzun çubuklar şeklinde bir yapıda olup oldukça geniş boşluklardan oluşmaktadır. Bu yapı, geniş yüzey alanına sahip elektrot yapımı için oldukça uygundur (Döner 2012). Elektrotun geniş boşluklara sahip olması tepkimeye girecek metanol gibi türlerin katalitik bölgelere göçünü ve aynı zamanda yüzeyde oluşacak ürünlerin elektrot yüzeyinden uzaklaşması için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Molekül/ion ve kütle transferi kolay olabileceğinden sistemde daha düşük difüzyon direnci oluşacaktır.



Şekil 4.2. 25 mA (a, a'), 50 mA (b, b'), 100 mA (c, c'), 150 mA (d, d') ve 200 mA (e, e') akım uygulanarak 0,1 g Cu/1 g C kaplanmış C/Cu elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



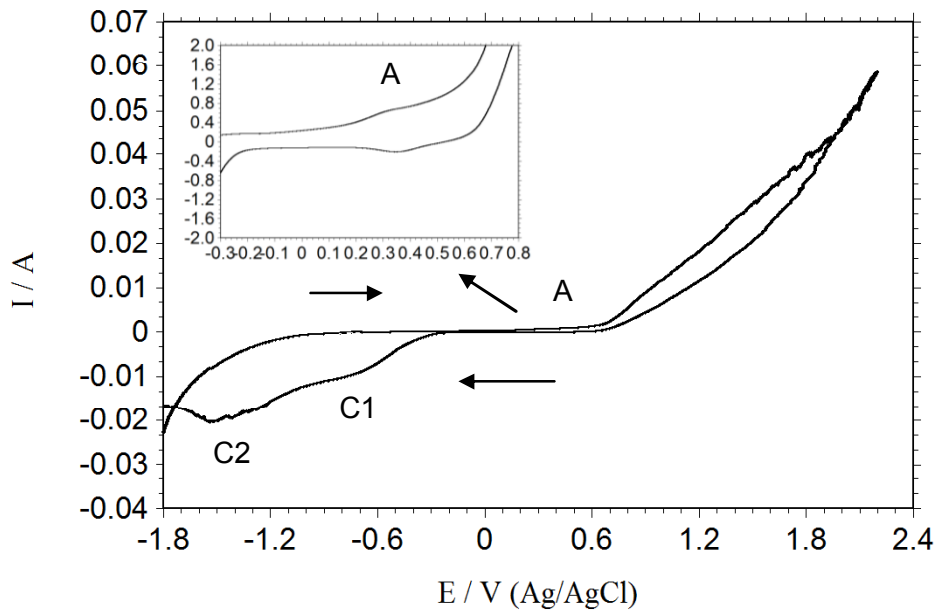
Şekil 4.2 (Devam). 25 mA (a, a'), 50 mA (b, b'), 100 mA (c, c'), 150 mA (d, d') ve 200 mA (e, e') akım uygulanarak 0,1 g Cu/1 g C kaplanmış C/Cu elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Elektroliz sistemine farklı akımlar (25, 50, 100, 150 ve 200 mA) uygulanarak 0,1 g Cu/1 g C olacak şekilde C yüzeyine Cu çöktürülmüş ve metanol elektrooksidasyonu için en uygun çöktürme akım miktarı belirlenmiştir. Farklı akımlarda elde edilen C/Cu elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Elde edilen görüntülerden açık bir şekilde görüldüğü gibi C yüzeyinde partikül boyutları 1 μm 'nin altında, yüzeye hemen hemen homojen olarak dağılmış oldukça kaliteli Cu nanopartikülleri oluşmaktadır.

Yüzey görüntülerinden de görüldüğü gibi düşük akım yoğunluğunda (a, a') C keçe yüzeyinde birbirinden hemen hemen ayrılmış, çapları nanometre düzeyinde ve yüzeyi tamamen kapatmayan metal partiküller oluşmaktadır. Düşük akımlarda bakır iyonları, metalik bakıra iyi indirgenememektedir. Akımın artması ile Cu partikülleri birbirlerine yaklaşarak C yüzeyini kapatmakta ve C yüzeyine sıkı bir şekilde tutunmaktadır. 150 mA'den sonra ise C yüzeyinde Cu^{2+} iyonları ile birlikte hidrojen iyonlarının

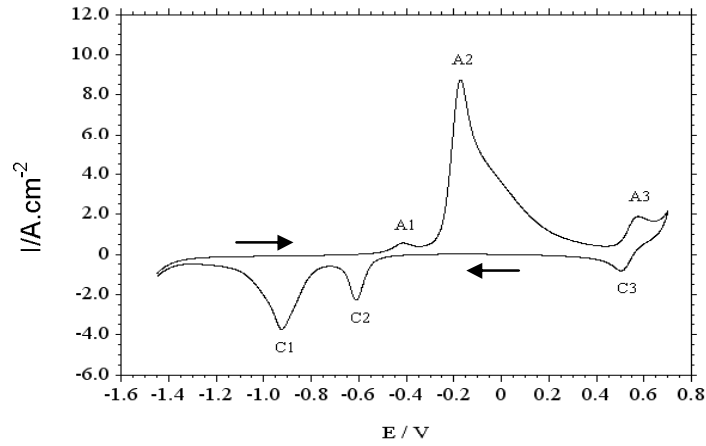
indirgenmeye başlaması ile oluşan hidrojen gazı Cu metalini yüzeyden sökmeye başlamaktadır. 200 mA'in üzerindeki akımlarda C yüzeyinde aşırı hidrojen gazı oluşumundan dolayı Cu metali çöktürülememiştir. Genel olarak bütün akımlarda oluşturulan Cu kaplamalar elektrokatalizde en önemli parametrelerden bir tanesi olan yüzey alanını arttırmaktadır (Boylu 2014).

Kaplanmamış C elektrotun 0,1 M KOH çözeltisinde 10 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen voltamogramı Şekil 4.3'te verilmiştir. Elde edilen voltamogram incelendiğinde ileri yönde tarama sırasında yaklaşık 0,32 V (A) dolayında bir adet zayıf anodik pik, geri yönde taramada ise -0,89 V (C1) ve -1,41 V' da (C2) olmak üzere 2 adet katodik pik oluşmaktadır. Anodik yönde 0,6 V potansiyelden itibaren gözlenen hızlı akım artışı ise elektrot yüzeyinde gerçekleşen oksijen gazı çıkışına karşılık gelmektedir (Pourbaix 1966). Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.3. C elektrotun 0,11 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı

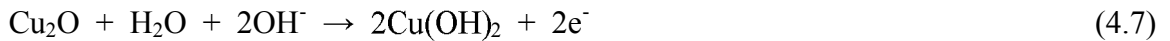
Şekil 4.4'te bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisinde $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Grafik incelendiğinde, pozitif potansiyellere doğru yapılan taramada $-0,413 \text{ V}$, $-0,172 \text{ V}$ ve $+0,576 \text{ V}$ 'ta sırası ile A1, A2 ve A3 olarak isimlendirilmiş üç adet pikin oluştuğu görülmektedir. $-0,413 \text{ V}$ 'ta oluşan pik Cu/Cu^+ dönüşümüne karşılık gelmektedir (Burke ve ark, 1999). Bakırın sulu ortamdaki termodinamik verilerinden, anodik polarizasyon sırasında nötral ve alkali çözeltilerde Cu^+ , Cu^{2+} , HCuO^{2-} , ve CuO_2^{2-} gibi çözünebilir bakır kompleksleri oluşabilir. Bu ürünlerin türü ve miktarı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişir (Burke ve Collins, 1999). 1 M KOH çözeltisinde CuOH , Cu_2O 'ya dönüşmektedir (Hasanzadeh vd 2008).



Şekil 4.4. Bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 100 \text{ mVs}^{-1}$) (Solmaz 2009)



A2 piki Cu/Cu^{2+} ve $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir (Heli vd 2004; Hasanzadeh vd 2008).

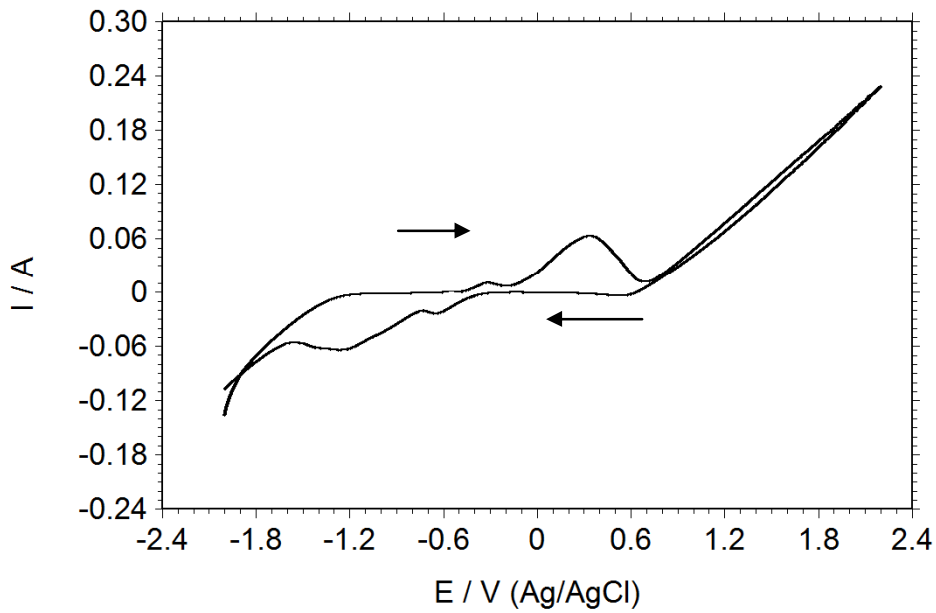


$+0,576 \text{ V}$ 'ta oluşan pik ise bakır yüzeyinde hidroksil radikallerinin oluşumlarına karşılık geldiği düşünülmektedir.



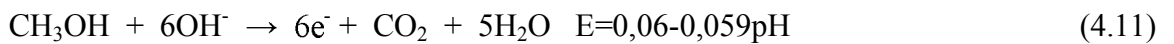
İleri yönlü taramada sırasında 0,70 V'tan daha pozitif potansiyelerde oksijen gazı oluşmaktadır. Negatif yönlü taramada benzer şekilde 0,503 V, -0,612 V ve -0,925 V'ta sırası ile C3, C2 ve C1 olarak isimlendirilen üç tane katodik pik oluşmaktadır. Bu pikler sırası ile hidroksil radikallerinin indirgenmesi, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu redoks çiftlerine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.5'te, 100 mA akım uygulanarak 0,1 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotun 0,1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Şekil 4.4. ile karşılaştırıldığında anodik yönde yapılan tarama sırasında A1, A2 ve geri yönlü tarama sırasında C1 ve C2 pikleri net bir şekilde oluşmaktadır. Saf bakırda bakır oksihidroksit radikali oluşumuna karşılık gelen A3 piki ise oksijen gazı oluşumu ile çakıştığından net olarak gözlenememiştir.

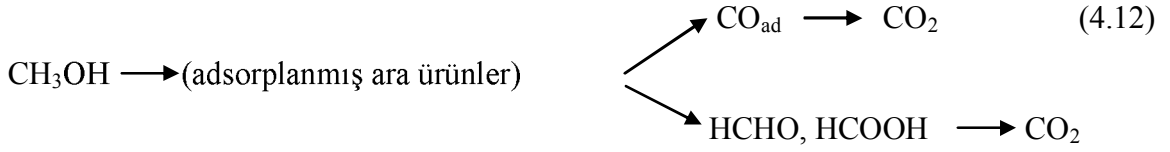


Şekil 4.5. 100 mA akım uygulanarak 0,1 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotun 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v : 10 V m s^{-1}) (Solmaz 2009)

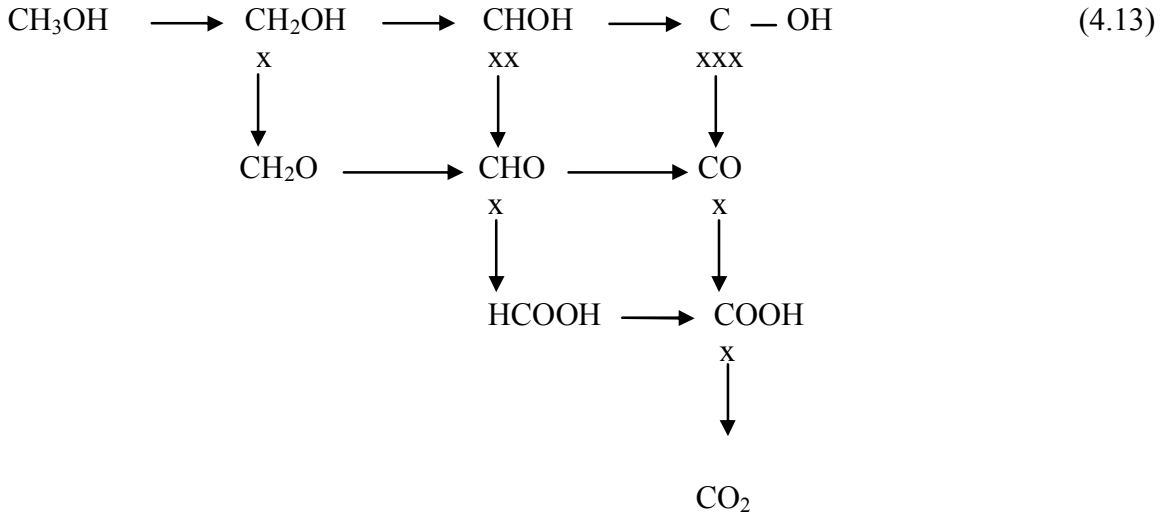
Anotta metanol oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Solmaz 2009);



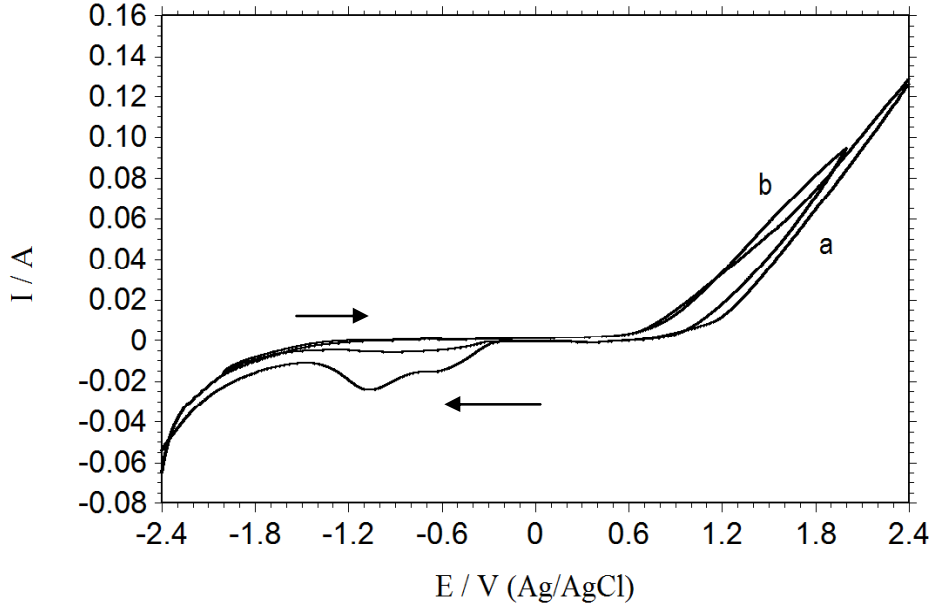
Bu tepkimenin birkaç basamak üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir (Breither vd 1969).



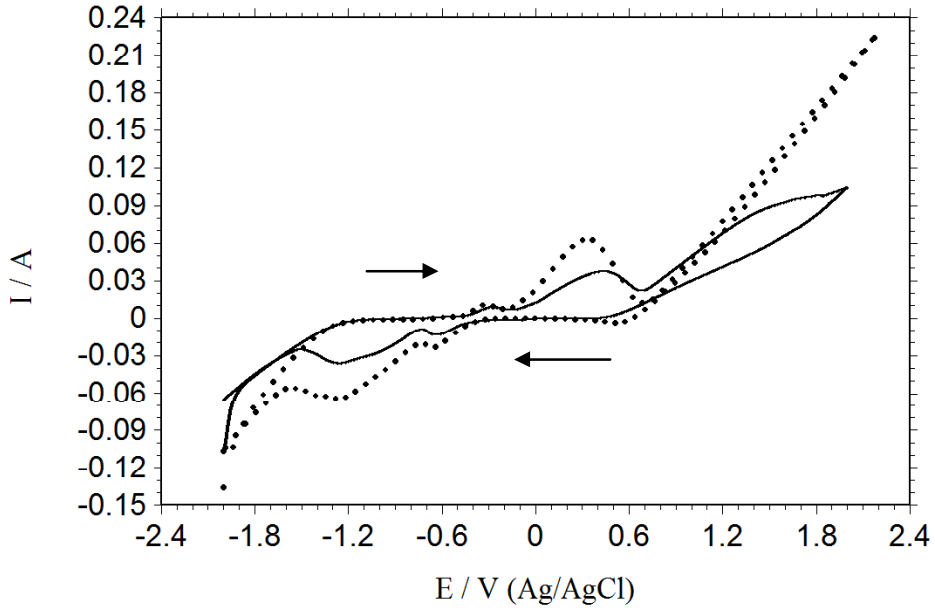
Metanol elektrooksidasyonunun çoğu zaman çok daha kompleks bir şekilde ilerlemektedir. Bu reaksiyonu en iyi katalizlediği belirlenen inert Pt metali üzerindeki ilerleyişi aşağıda verilmiştir (Parsons vd 1988). Burada, x Pt-C bağlarını temsil etmektedir.



Kaplanmamış C elektrotun 1 M CH_3OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.6'da verilmektedir. C elektrotun alkolsüz ortamdaki eğrisi karşılaştırmak amacı ile aynı şekilde gösterilmiştir. Alkollü ortamda elde edilen eğri incelendiğinde, anodik yönlü tarama sırasında metanol oksidasyonu pikinin oluşmadığı görülmektedir. Ancak, alkolsüz ortam ile kıyaslandığında, yaklaşık 0,5 V potansiyelden itibaren anodik potansiyellerde akımın artması metanolün yükseltgendini göstermektedir (Yong-Ping ve ark. 2007; Döner 2012).



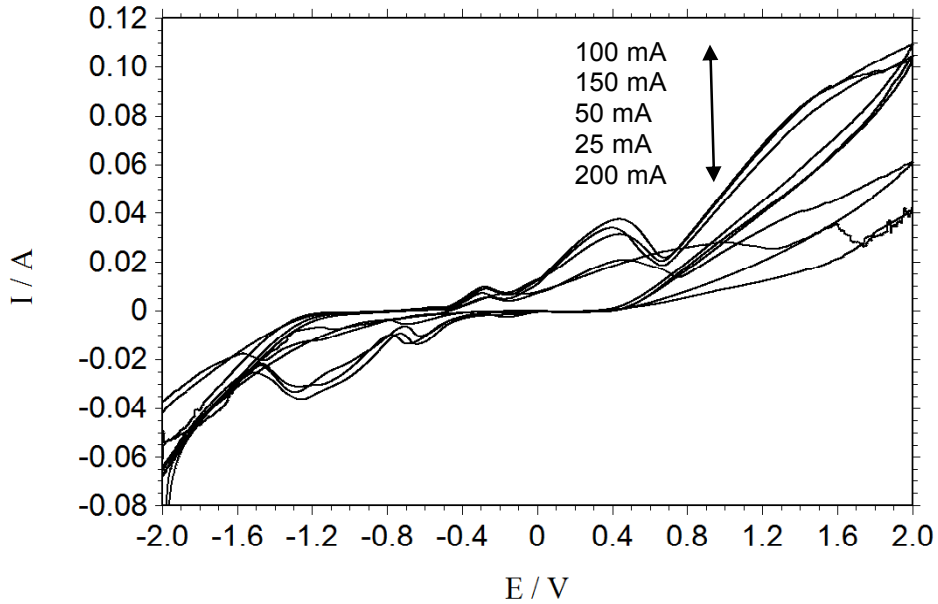
Şekil 4.6. C elektrotta 0,1 M KOH (a) ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH (b) çözeltilerinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (v: 10 Vm s⁻¹)



Şekil 4.7. 100 mA akım uygulanarak 0,1 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotun 0,1 M KOH (noktalı çizgi) ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH (düz çizgi) çözeltilerinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

100 mA akım uygulanarak 0,1 g C/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotun 0,1 M KOH ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde Şekil 4.7'de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlar kıyaslandığında, metanol içeren ortamlarda bakırın tipik yükseltgenme

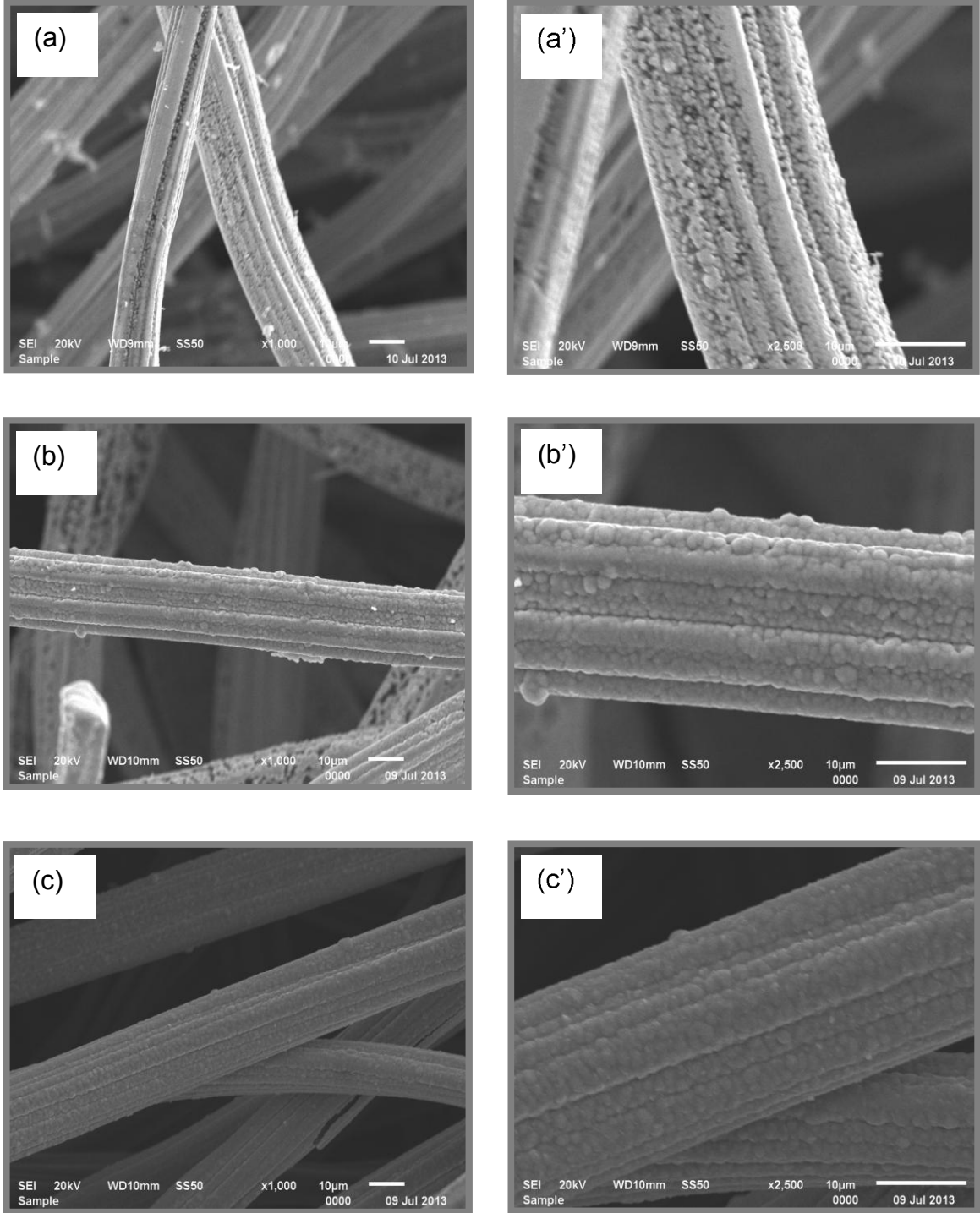
ve indirgenme pik akımlarının azaldığı görülmektedir. Pik akımlarındaki azalma, metanol moleküllerinin katalitik yüzeylerde adsorplanması ile açıklanabilir. Metanol içeren ortamda, hidroksil radikallerinin oluştuğu yaklaşık 0.6 V'tan itibaren gözlenen akım artışı metanol oksidasyonuna karşılık gelmektedir (Eşitlik 4.12 ve 4.13). Bu potansiyelde oluşan bakır oksihidroksit radikalleri (Eşitlik 4.10) reaksiyonu katalizlemektedir. 1,84 V'tan itibaren oksijen gazı oluşumuna karşılık gelen akım artışı gözlenmektedir. Geri dönüş esnasında metanol oksidasyonunun devam ettiği görülmektedir. İleri yönlü taramada yüzeye adsorplanan hidroksil radikalleri geri yönlü tarama sırasında indirgenerek metanolü yükseltmektedir.



Şekil 4.8. Farklı akımlar uygulanarak 0,1 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

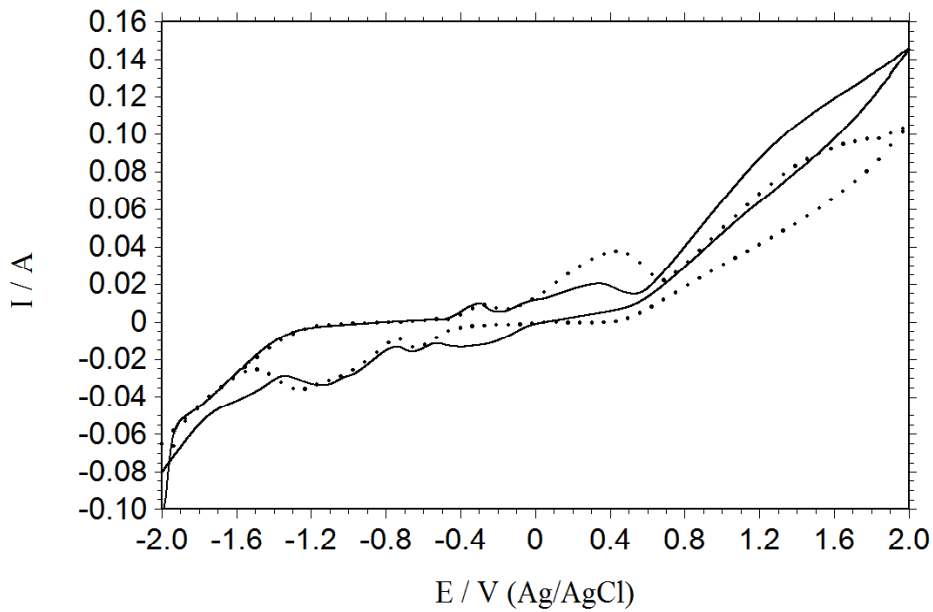
Farklı akımlar uygulanarak 0,1 g C/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.8'de verilmiştir. Metanol elektrooksidasyonun gerçekleştiği anodik potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslandığında kaplama banyosunda elektroliz sistemine uygulanan akım arttırıldıkça hazırlanan elektrotun katalitik etkinliği artmakta ve 100 mA'de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Akımın daha da arttırılması durumunda, Şekil 4.4'te verilen SEM görüntülerinden de açık bir şekilde görüldüğü gibi, yüksek akımlarda C yüzeyinde kaplama esnasında aşırı hidrojen gazı çıkışından dolayı, bakır iyonları C yüzeyinde iyi bir şekilde indirgenememekte ve bu nedenle de hazırlanan elektrotun kalitesi düşmektedir. Dolayısı ile metanol oksidasyon hızında tekrar azalma

meydana gelmektedir. Elde edilen deneysel bulgular, metanol elektrooksidasyonu için en uygun C/Cu elektrotunun 100 mA akım uygulanarak hazırlanabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.9. 100 mA akım uygulanak 0,1 g Cu/1g C (a, a'), 0,5 g Cu /1 g C (b, b') ve 1,0 g Cu/1g Cu (c, c') kaplanmış C/Cu elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Bilindiği gibi, elektrokatalizörlerin katalitik etkileri miktarlarına bağlı olarak değişebilmektedir. C yüzeyine çöktürülecek en uygun Cu miktarını belirlemek için, Cu çöktürme için en uygun olduğu belirlenen 100 mA akım farklı sürelerde elektroliz sistemine uygulanarak 0,1, 0,5 ve 1,0 g Cu/g C çöktürülmüştür (Ekonomik açıdan ve elektrotun ağırlığının fazla olmaması için bakır miktarı daha fazla arttırılmamıştır). Hazırlanan elektrotların yüzey görüntüleri Şekil 4.9’da verilmiştir. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, çöktürülen bakır miktarı arttırıldığında C yüzeyi daha iyi kaplanmakta ve oldukça kaliteli bir Cu filmleri oluşmaktadır.



Şekil 4.10. 100 mA akım uygulanarak 0,1 g Cu/g C (noktalı çizgi) ve 1,0 g Cu/g C (düz çizgi) çöktürülmüş C/Cu elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

0,1 g C/g C ve 1,0 g Cu/g C çöktürülmüş C/Cu elektrotların alkol içeren ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.10), çöktürülen bakır miktarının arttırılması ile elektrotun katalitik etkisinin arttığı görülmektedir. Ekonomik açıdan elektrotun daha düşük maliyetli olması açısından, çöktürülen bakır miktarı daha fazla arttırılmamıştır.

Tablo 4.1 incelendiğinde, metanol elektrooksidasyonu için katalitik etkinliği en iyi elektrotun, 100 mA akım uygulanarak 1,0 g Cu/g C çöktürülmüş Cu/Cu olduğu görülmektedir.

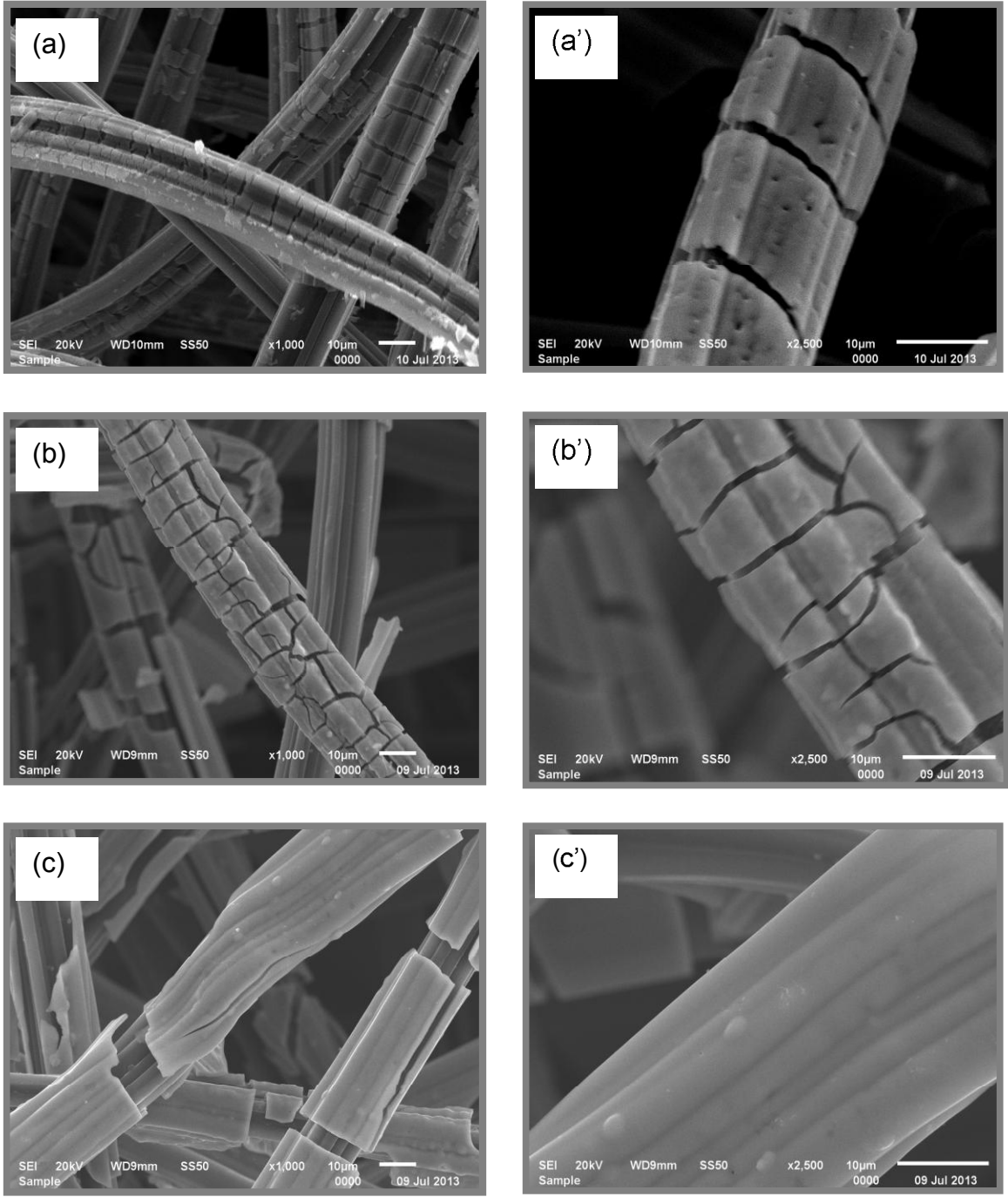
Tablo 4.1. Farklı akımlarda ve miktarlarda Cu çöktürülmüş C/Cu elektrotların metanolün yükseltgendiği potansiyellere karşılık gelen 1.20 V potansiyelde ölçülen akım değerleri

Çöktürülen miktar (g Cu/g C)	Uygulanan akım (mA)	$i_{1.20}$ (mA)
0,1	25	29,93
	50	62,15
	100	68,01
	150	66,79
	200	25,91
0,5	100	52,33
*1,0	100	87,34

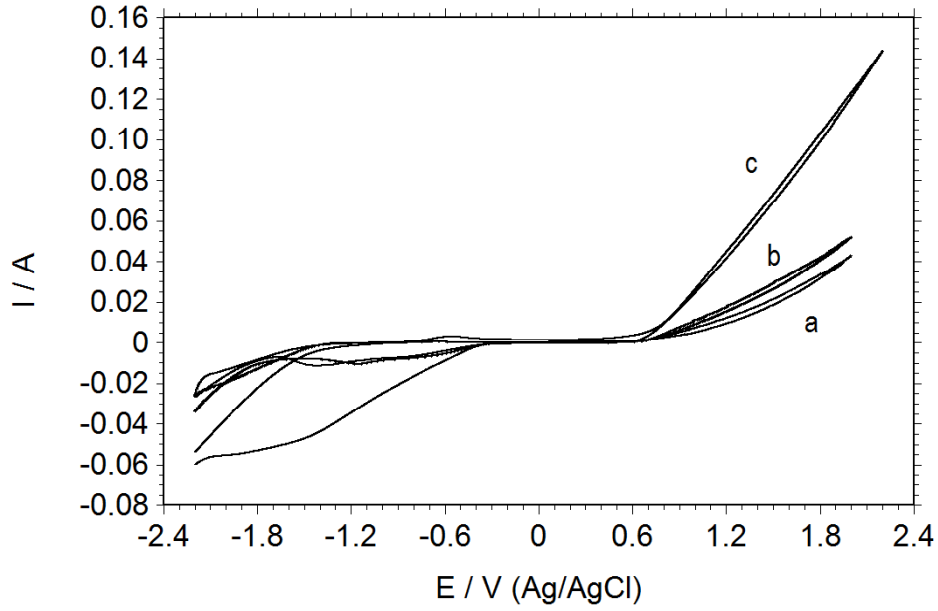
4.2. C/Mo Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

Elektroliz sistemine 100 mA akım farklı sürelerde uygulanarak 0,1 g, 0,5 g ve 1,0 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.11’de verilmiştir.

C yüzeyine çöktürülmüş Mo kaplamaların görüntüsünün Cu kaplamalardan oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bütün Mo miktarlarında, yüzeyde ince Mo filmlerin oluştuğu görülmektedir. Çöktürülen Mo miktarı arttırıldıkça C yüzeyi metal ile daha iyi kapanmaktadır. Kaplama sırasında C yüzeyinde molibden iyonlarının indirgenme reaksiyonu ile aynı anda hidrojen gazı çıkmasından dolayı Mo filmlerde kırılmalar gerçekleşmektedir. Bu çatlaklı yapı, elektrotun yüzey alanını arttırdığından elektrokataliz için avantaj sağlamaktadır (Boylu 2014).



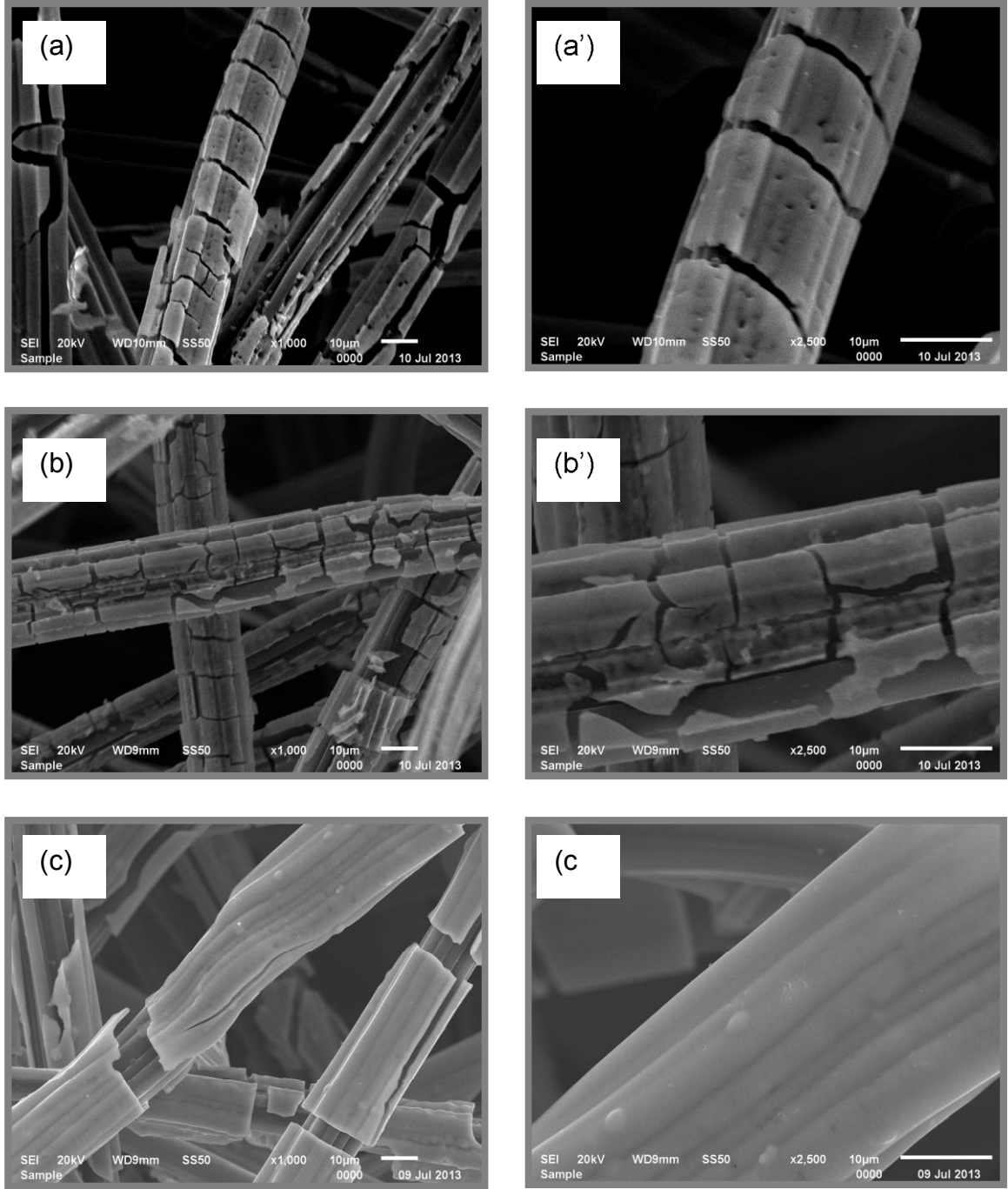
Şekil 4.11. 100 mA akım uygulanak 0,1 g Mo/1g C (a, a'), 0,5 g Mo /1 g C (b, b') ve 1,0 g Mo/1g C (c, c') çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



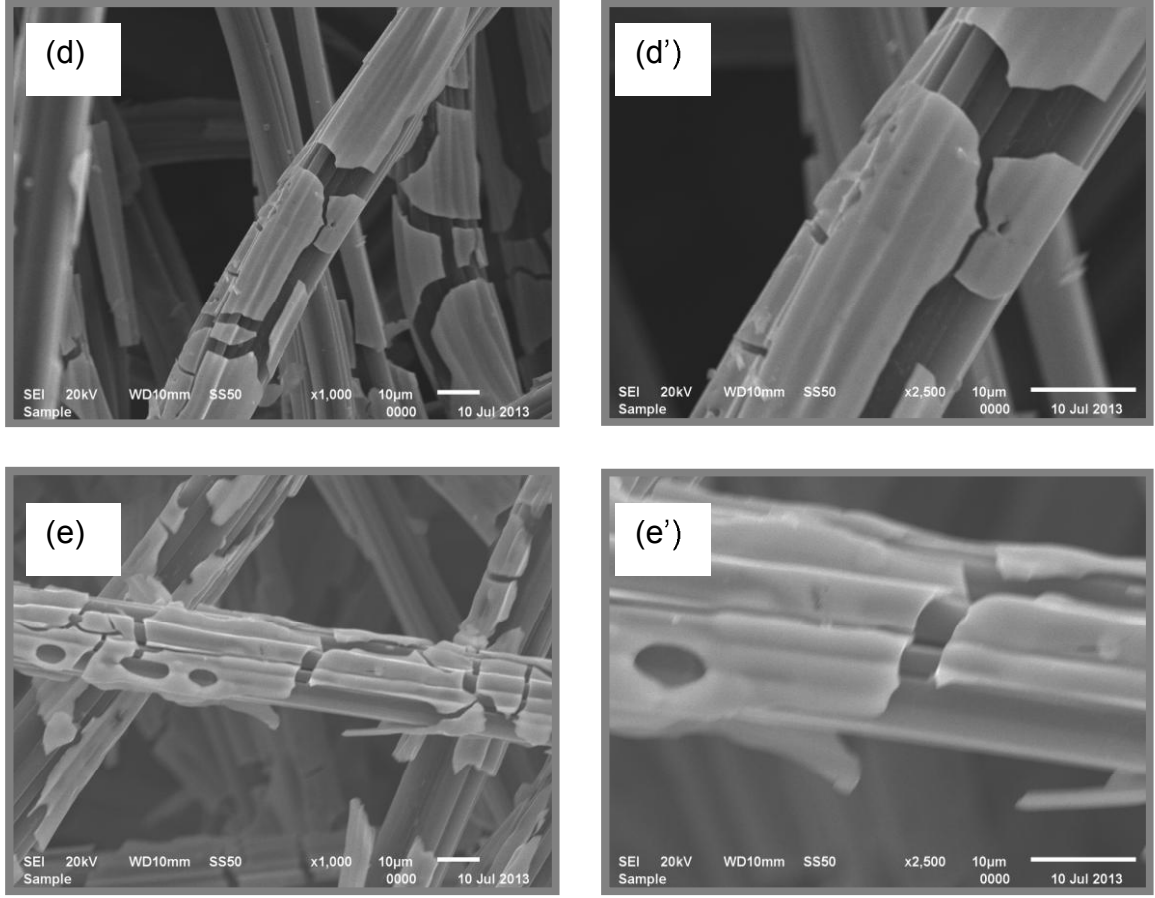
Şekil 4.12. 100 mA akım uygulanarak 0,1 g (a), 0,5 g (b) ve 1,0 g Mo/g C (c) çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Farklı miktarlarda Mo çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.12’de verilmiştir. Yaklaşık 0,75 V potansiyelden itibaren metanol oksidasyonu başlamaktadır. Mo kaplı elektrotlarda metanol elektrooksidasyonu oksijen gazı çıkışı potansiyelleri ile çakıştığından oksidasyona ait pikler net olarak gözlenememiştir. Çöktürülen Mo miktarının artması ile elektrotun etkinliği artmakta ve metanol oksidasyonu daha düşük potansiyellerde başlamaktadır. Elde edilen bulgulardan C yüzeyine Mo çöktürülmesi ile elektrotun katalitik etkinliğinin artırılabilirliği görülmektedir. Ancak, C/Mo elektrotlarının etkinliği C/Cu elektrotlardan daha düşüktür.

Elektroliz sistemine farklı akımlar (25, 50, 100, 150 ve 200 mA) uygulanarak 1,0 g Mo/g C olacak şekilde C yüzeyine Mo çöktürülmüş ve metanol oksidasyonu için en uygun çöktürme akım miktarı belirlenmiştir. Farklı akımlarda elde edilen C/Mo elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.13’te verilmiştir.

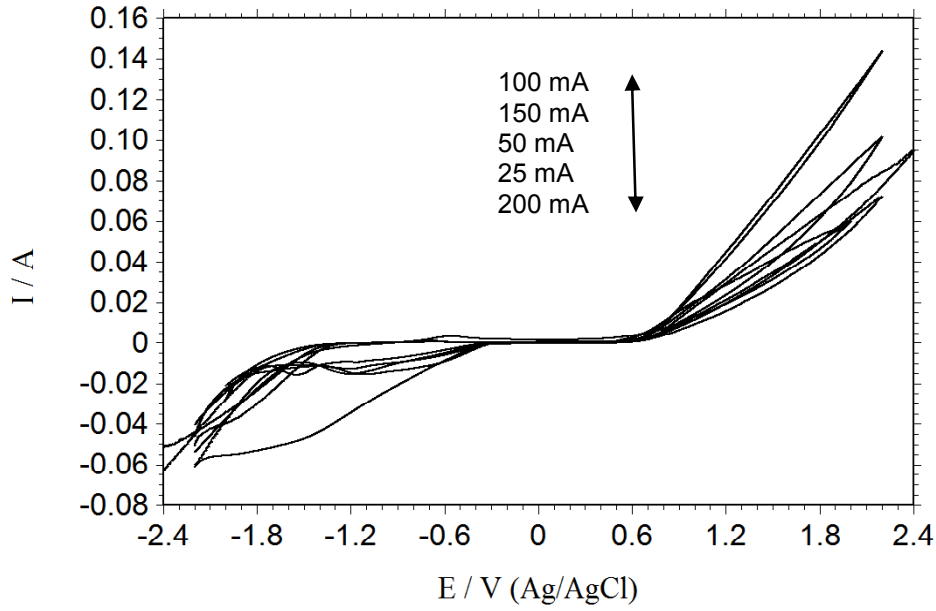


Şekil 4.13. 25 mA (a, a'), 50 mA (b, b'), 100 mA (c, c'), 150 mA (d, d') ve 200 mA (e, e') akım uygulanarak 0,1 g Mo/1 g C kaplanmış C/Mo elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.13 (Devam). 25 mA (a, a'), 50 mA (b, b'), 100 mA (c, c'), 150 mA (d, d') ve 200 mA (e, e') akım uygulanarak 0,1 g Mo/1 g C kaplanmış C/Mo elektrotların 1000 kat ve 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Mo kaplamaların görüntülerinin Cu çöktürülmüş elektrotların yapısından oldukça farklı olduğu görülmektedir. Çok sayıda çatlaktan oluşan ve daha düz yüzeyli yapılar oluşmaktadır. Elektroliz sistemine uygulanan akımın artırılması, yüzeyde daha sıkı ince metal filmlerinin oluşumuna neden olmaktadır. En kaliteli kaplamanın 100 mA'de 1,0 g Mo/g C çöktürülmüş C keçe yüzeyinde olduğu Şekil 4.13-c,c' de verilen SEM görüntülerinden görülebilmektedir. Daha yüksek akımlarda C yüzeyinde gaz çıkışının başlaması nedeni ile filmde kırılmalar tekrar artmaktadır.



Şekil 4.14. Farklı akımlar uygulanarak 1,0 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.2. Farklı akımlarda ve miktarlarda Mo çöktürülmüş C/Mo elektrotların metanolün yükseltgendiği potansiyellere karşılık gelen 1.20 V potansiyelde ölçülen akım değerleri

Çöktürülen miktar (g Mo/g C)	Uygulanan akım (mA)	$\dot{I}_{1,20}$ (mA)
0,1	100	12,30
0,5	100	17,54
1,0	25	28,59
1,0	50	29,37
*1,0	100	45,05
1,0	150	31,53
1,0	200	21,33

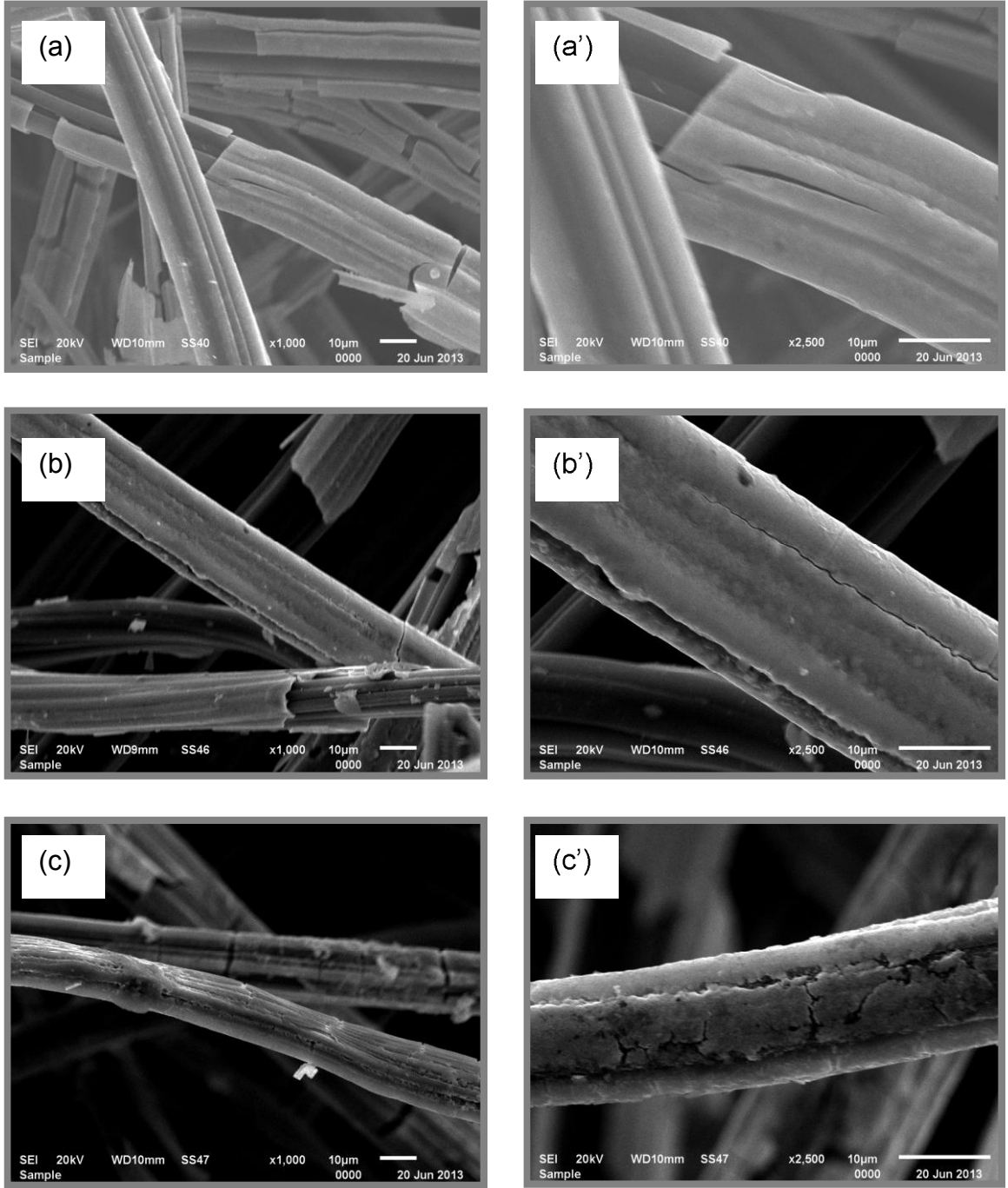
Farklı akımlar uygulanarak 1,0 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.14'te verilmiştir. Metanol elektrooksidasyonun gerçekleştiği anodik potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslandığında (Şekil 4.14 ve Tablo 2) kaplama banyosunda elektroliz sistemine uygulanan akım arttırıldıkça hazırlanan elektrotun

katalitik etkinliği artmakta ve 100 mA'de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Akımın daha da arttırılması durumunda, metanol oksidasyon hızında tekrar azalma meydana gelmektedir. Elde edilen deneysel bulgular, metanol elektrooksidasyonu için en uygun C/Mo elektrotunun 100 mA akım uygulanarak hazırlanabileceğini göstermektedir. Benzer sonuç Cu çöktürme için elde edilmişti. Bu nedenle ikili MoCu çöktürmelerde en uygun ortak akım, 100 mA akım ile yapılmıştır.

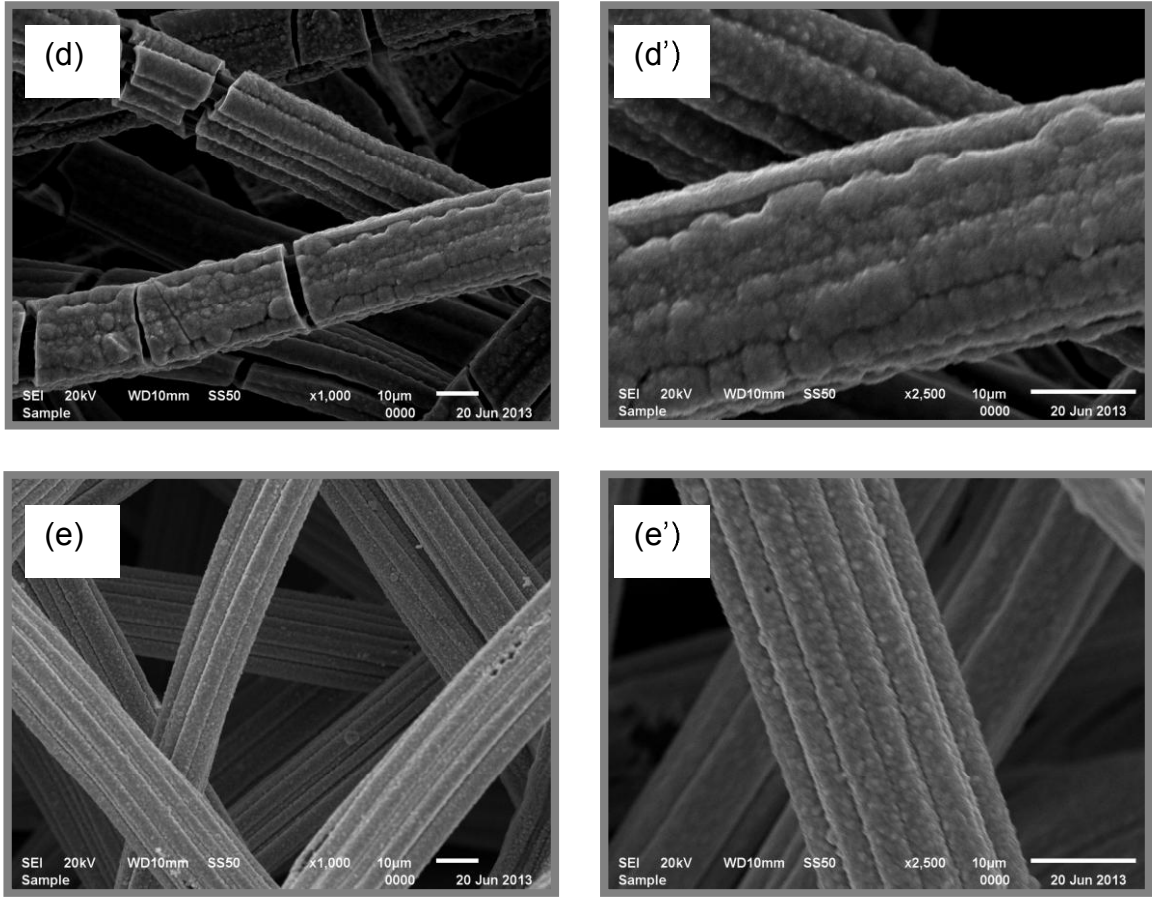
Mo çöktürülmüş elektrotların katalitik etkisi aynı koşullarda Cu çöktürülmüş elektrotlardan çok daha düşük olmaktadır (Tablo 4.1 ve 2'yi kıyaslayınız). Kaplama esnasında gaz çıkışı C yüzeyine çöktürülen molibden filmde kırılmalara neden olmaktadır. Molibden ve bakırın aynı anda çöktürülmesi bu dezavantajı gidermektedir. Aynı zamanda, metaller arasında oluşacak sinerjistik etki ile katalitik etki daha da arttırılmaktadır (Boylu 2014). Bakır iyonlarının standart indirgenme potansiyeli molibden iyonlarının standart indirgenme potansiyelinden daha pozitifdir. Bu nedenle molibden iyonlarından daha hızlı indirgenen bakırın iyonlarının kaplama banyosundaki miktarının düşük olması gerekmektedir. Cu ve Mo çöktürülmüş elektrotların elektrokimyasal sonuçları, standart indirgenme potansiyelleri ve yüzey görüntüleri bir arada değerlendirilerek takip eden deneylerin uygun farklı mol oranlarında Mo ve Cu tuzları ile hazırlanan kaplama banyolarında iki metal bir arada çöktürülmüştür.

4.3. C/MoCu Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

Metanol elektrooksidasyonu için en uygun olduğu belirlenen 100 mA akımda C yüzeyine farklı oranlarda (Mo:Cu=1:0,001, 1:0,005, 1:0,01, 1:0,05, 1:0,1, 1:0,5) toplam miktarları (teorik) 1,0 g olacak şekilde Mo ve Cu bir arada çöktürülmüştür (C/MoCu). Hazırlanan elektrotlar sırası ile C/MoCu-1, C/MoCu-2, C/MoCu-3, C/MoCu-4, C/MoCu-5 ve C/MoCu-6 olarak simgelenmiştir (3. Materyal ve Metod kısmına bakınız).



Şekil 4.15. 100 mA akım uygulanak 1,0 g Mo+Cu çöktürülmüş C/MoCu-1 (a, a'), C/MoCu-2 (b, b'), C/MoCu-3 (c, c'), C/MoCu-4 (d, d') ve C/MoCu-5 (e, e') elektrotların 1000 kat ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

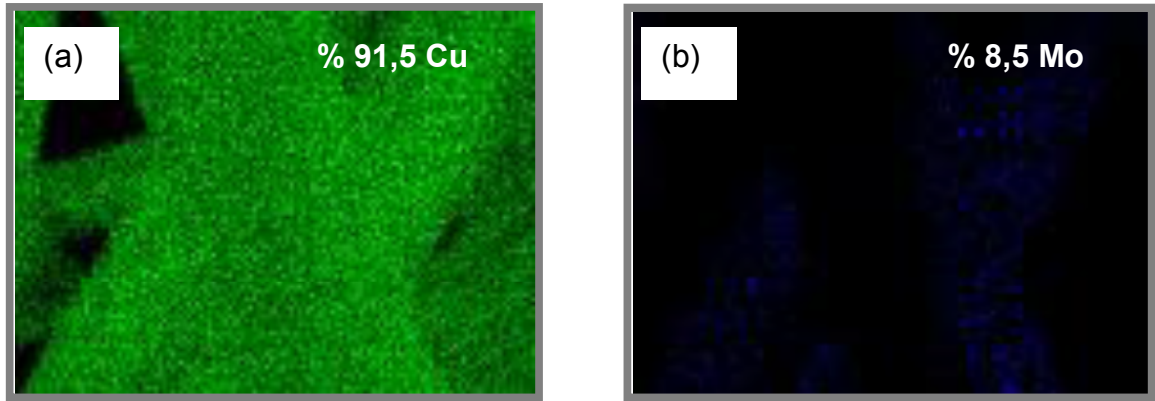


Şekil 4.15 (Devam). 100 mA akım uygulanak 1,0 g Mo+Cu çöktürülmüş C/MoCu-1 (a, a'), C/MoCu-2 (b,b'), C/MoCu-3 (c, c'), C/MoCu-4 (d, d') ve C/MoCu-5 (e, e') elektrotların 1000 kat ve 2 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

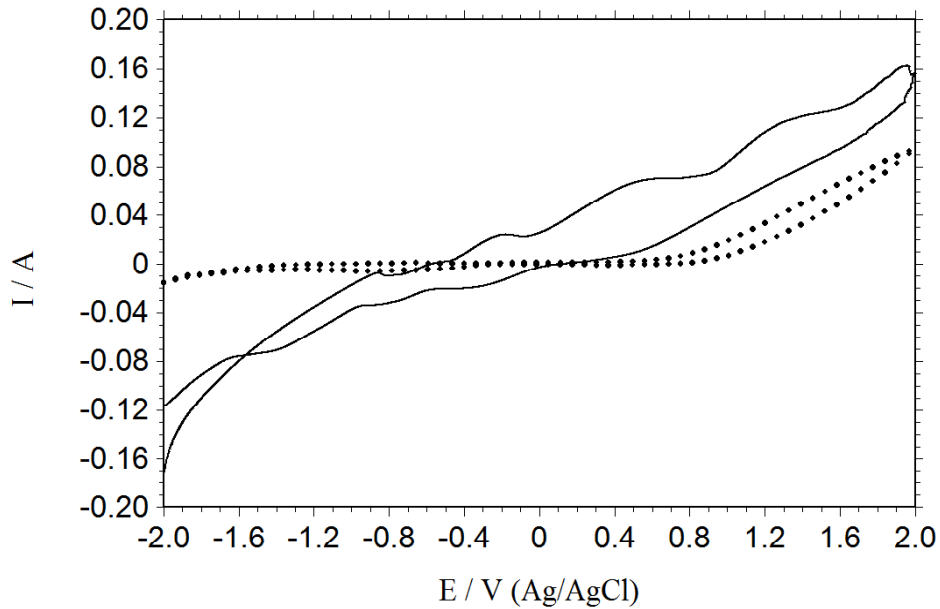
İkili alaşım kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Aynı koşullarda hazırlanmış C/Cu ve C/Mo elektrotlarının yüzey görüntüleri (Şekil 4.2 ve Şekil 4.13) ile kıyaslandığında, MoCu ikili alaşım katalizörlerinin yüzey morfolojisinin metal oranlarına bağlı olarak saf Cu ve saf Mo arasında olduğu görülmektedir. Bakır miktarının çok az olduğu C/MoCu-1 elektrotu C/Mo elektrotuna oldukça benzemektedir. Bununla birlikte, Mo içerisinde Cu katılması ile filmin kalitesi artmaktadır. Bakır miktarının artması ile çatlaklar azalmakta, saf bakırda gözlenen yuvarlak partiküller oluşmaktadır. C/MoCu elektrotta C yüzeyi nanometre boyutunda yuvarlak ve yüzeye oldukça sıkı tutunmuş partiküllerden oluşmaktadır. Bu yapı kataliz uygulamaları için oldukça uygundur.

C/MoCu-5 elektrotunun yüzeyindeki metal oranları ve bu metallerin yüzeydeki dağılımları EDX yöntemi ile belirlenmiştir. Mo ve Cu için elde edilen EDX haritalama

grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. EDX yöntemi ile belirlenen Mo ve Cu oranları sırası ile %91,5 ve %8,5'tir. Her iki metalin de yüzeyde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı açık bir şekilde görülebilmektedir. Çöktürme banyosunda Cu iyonları miktarının Mo iyonları miktarına göre 10 kat fazla olmasına karşın (1:0,1) C yüzeyinde Cu miktarı Mo miktarının yaklaşık 9 katıdır. Daha önce de değindiği gibi bu fark, iyonlarının standart indirgenme potansiyelinin daha pozitif olması nedeni ile daha hızlı indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.16. C/MoCu-5 elektrotu yüzeyinde Cu (a) ve Mo (b) metallerinin dağılımı (EDX haritalama görüntüsü)



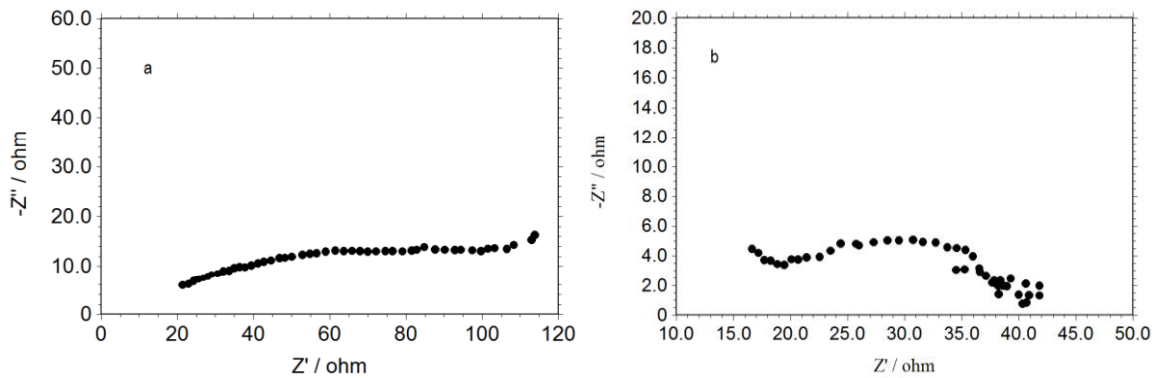
Şekil 4.17. Kaplanmamış C (noktalı çizgi) ve C/MoCu-5 elektrotların (düz çizgi) 1 M CH_3OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 10 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

Farklı oranlarda Mo ve Cu çöktürülmüş elektrotların dönüşümlü voltamogramları elde edilmiş ve C/MoCu-5 elektrot için elde edilen eğri Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Karşılaştırma amacı ile metal çöktürülmemiş C keçe elektrotta elde edilen eğri aynı şekilde verilmiştir. Eğrilerden metanol elektrooksidasyonunun gerçekleştiği potansiyelde (1,20 V) ölçülen akımlar Tablo 4.3’te verilmektedir. Elde edilen veriler ve Tablo 3 verileri incelendiğinde bütün alaşım elektrotların C keçe elektrotun katalitik etkisini oldukça arttırdığı görülmektedir. C elektrotun yüzeyine çok az miktarda Mo ve Cu bir arada çöktürüldüğünde metanol oksidasyonu daha düşük potansiyellerde başlamakta ve belirli bir potansiyelde çok daha yüksek akım değerleri elde edilmektedir. İkili alaşım elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik etkileri metal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. En yüksek etkinlik 1:0,1 (Mo:Cu) oranında hazırlanan çözeltide kaplanan C/MoCu-5 elektrotta elde edilmiştir. SEM ve EDX analizleri (Şekil 4.15 ve 4.16) bu oranda yapılan MoCu kaplamanın oldukça kaliteli ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu ayrıca metallerin elektrotun yüzeyine hemen hemen homojen dağıldığını göstermiştir. Daha yüksek oranlarda bakır tuzları ilave edildiğinde kaplama banyosunda çökeltmeler gözlenmiş, kaplamanın kalitesi düşmüştür. Bu nedenle, Mo:Cu oranı 1:0,1 ile sınırlandırılmıştır.

Tablo 4.3. Farklı oranlarda Mo ve Cu çöktürülmüş elektrotların metanolün yükseltgendigi potansiyellere karşılık gelen 1,20 V potansiyelde ölçülen akım değerleri

Elektrot	Çöktürülen toplam MoCu Miktarı, (g/ g C)	$i_{1,20}$ (mA)
*C/Cu	1,0	87,34
*C/Mo	1,0	45,05
C/MoCu-1	1,0	26,10
C/MoCu-2	1,0	36,72
C/MoCu-3	1,0	50,50
C/MoCu-4	1,0	38,52
*C/MoCu-5	1,0	108,1

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedeğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Erbil 1987; Erbil 1988). EIS yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin şekli, elektrokatalizde son derece önemli olan yüzeyin gözenek yapısı hakkında da bilgi verir (Hitz 2001). Nyquist eğrilerinin çapı elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun direncini verir. Kaplanmamış C ve C/MoCu-5 elektrotun dönüşümlü voltamogramlarından metanolün yükseltgendiği potansiyelde (+1,50 V) EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen eğriler Şekil 4.18’de verilmiştir. Kaplanmamış C elektrotta elde edilen Nyquist eğrisi incelendiğinde yüksek ve orta frekans bölgesinde bir adet kapasitif lup ve düşük frekans bölgesinde doğrusal artan bir eğri oluşmaktadır. Kapasitif lupun direnci yük transfer direnci ve yüzeydeki adsorplanmış türlerin dirençleri toplamına karşılık gelmekte olup yaklaşık direnç 200 ‘dur. Düşük frekans bölgesindeki doğrusallık Warburg direnci olup, metal/çözelti ara yüzeyindeki difüzyona karşılık gelmektedir (Solmaz 2009). Elektrotun yüzeyine çok az miktarda Mo ve Cu bir arada çöktürüldüğünde Warburg impedansı ortadan kalkmakta ve direnç son derece düşmektedir. Elde edilen eğrinin yarıçapı polarizasyon direncine karşılık gelmekte olup değeri yaklaşık 20 Ω ’dur. Kaplanmış elektrotta direncin düşmesi, reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

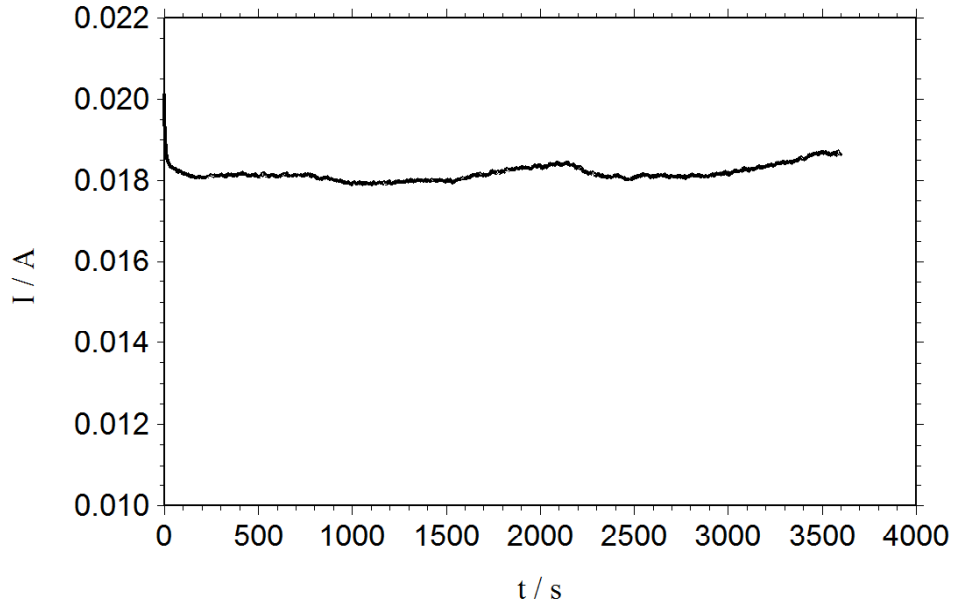


Şekil 4.18. Kaplanmamış C (a) ve C/MoCu-5 (b) elektrotların +1,50 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri

Literatürde elde edilen verilere göre geçiş metallerinin alaşımları hazırlandığında metallerin elektronik yapılarının değişmesi sonucu sinerjistik etki ile yüksek katalitik özelliğe sahip elektrotlar elde edilebilmektedir (Rosalbino vd 2005). Bu şekilde aynı zamanda genellikle daha gözenekli yüzeyler elde edilebilmektedir. Metanol oksidasyonunu en iyi katalizleyen metal Pt olmasına karşın Pt'in yüksek fiyatı bu metalin saf elektrot halinde pratikte kullanımını güçleştirmektedir (Habibi vd 2008). Literatürde Pt metali yerine daha ucuz elektrot belirlemek veya Pt miktarının mümkün olduğunca düşürülerek elektrot hazırlanması çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bununla birlikte hazırlanacak elektrotların yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. C elektrotu oldukça yüksek yüzey alanına sahip olup bu metalin elektrot yapımında kullanılması hem ucuz olması hem de yüzey alanının artırılması için ekstra çalışma gerektirmediğinden ekonomik olacağı açıktır. Bu çalışmada oldukça pahalı olan Pt metalinin yerine yüksek yüzey alanına sahip elektrot yüzeyine daha ucuz metaller olan Mo ve Cu değişik oranlarda bir arada çöktürülerek etkinliği yüksek daha ucuz katot malzemesi hazırlanması amaçlanmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara göre Mo ve Cu bir arada çöktürüldüğünde elde edilen elektrotların katalitik etkisi, bu iki metal tek başına çöktürüldüğünde elde edilen elektrotların katalitik etkisinden çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile MoCu çöktürülmüş elektrotun yüksek etkinliği elektrotların yüzey alanının artması ve Mo ile Cu arasındaki sinerjistik etki ile açıklanabilir (Solmaz vd 2012; Solmaz, 2013).

4.4. Elektrotun Katalitik Etkisinin Zamanla Kararlılığı

Pratik uygulamalar için elektrotun katalitik etkisinin zamanla azalmaması gerekmektedir. Metanol oksidasyonu için en etkin olduğu belirlenen C/MoCu-5 elektrotunun katalitik etkisinin zamanla değişimi sistemine +1,50 V (Ag/Ag/Cl) potansiyel altında 3600 s boyunca test edilmiş ve elde edilen eğri Şekil 4.19'da verilmiştir. Elde edilen eğri incelendiğinde akım değerinin elektolizin başlangıcında çok az miktarda düştüğü ve zamanla hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar bu elektrotun doğrudan metanollü yakıt pilinde anot olarak kullanılması durumunda oldukça kararlı olacağını ve katalitik etkisinin zamanla hemen hemen değişmeyeceğini göstermektedir.



Şekil 4.19. C/MoCu-5 (○) elektrotun 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde metanol oksidasyonunun gerçekleştiği potansiyelde (+1,50 V) akım değerinin zamanla değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yakıt pilleri geleceğin enerji dönüştürücüleri olarak kabul edilmektedir. Geleceğin enerji dönüştürücüsü olarak kabul edilen doğrudan metanol kullanılan yakıt pili (DMYP), sahip olduğu avantajlar dolayısı ile en yaygın çalışılan yakıt pillerinin başında gelmektedir. DMYP yeterli geliştirmeler yapıldıktan sonra araçlarda, askeri amaçlarla, iletişim araçlarında, elektronik cihazlarda, cep telefonlarında vb. gibi birçok alanda kullanılabilirlerdir. DMYP yüksek bir verimle ve sürekli bir biçimde metanolü elektriğe dönüştürmektedirler. DMYP'nin geliştirmelerinde önemli gelişmeler sağlanmasına rağmen düşük anodik reaksiyon hızı, yüksek fiyatları, düşük elektrokimyasal kararlılıkları ve bazı ara ürünlerin katalizörün yüzeyine tutunarak elektrotun zehirlenmesine neden olmaları gibi nedenlerden dolayı kullanımları henüz yeteri kadar yaygınlaşmamıştır. Bu nedenle de bu yakıt pillerinin ticari hale gelebilmesi için katalitik etkilerinin ve zamanla kararlılıklarının daha da artırılması ve aynı zamanda maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir. DMYP'nin geliştirilmesi ile ilgili günümüzde yapılan çalışmaların çoğunluğunu anotta kullanılabilir katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu alanda bilim adamlarının hedefi uzun süre kullanılabilir, verimi yüksek ve maliyetin düşürülmesi için mümkün olduğunca az miktarda veya ucuz katalizörlerin kullanıldığı anot malzemesi geliştirmektir.

Kataliz bir yüzey olayı olduğuna göre kullanılacak elektrotların mümkün olduğunca yüksek yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada elektrot hazırlamak amacıyla oldukça geniş boşluklara sahip C keçe substrat olarak seçilmiştir. Bu malzemenin ucuz olması elektrot yapımında kullanılabilmesinin bir diğer avantajıdır. Düşük metanol oksidasyon etkinliği ise dezavantajıdır. C elektrodun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini artırmak için C'nin yüzeyi öncelikli olarak farklı miktarlarda ve farklı akımlar uygulanarak Cu ve Mo çöktürülmüştür. Belirlenen uygun çöktürme akımı ve metal miktarında Mo ve Co farklı oranlarda çöktürülerek elektrotun katalitik etkisi daha da arttırılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan elektrotlar anot olarak

kullanılmış ve metanol elektrooksidasyonunun katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

C yüzeyine farklı çöktürme akımlarında ve miktarlarda Cu çöktürülerek hazırlanan C/Cu elektrotlarının yüzey yapıları ve metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi elektrotların hazırlanma koşullarına bağlı olarak değişmektedir. En yüksek katalitik etkinlik 100 mA akımda 1,0 g Cu/g C çöktürülmüş *C/Cu elektrotta elde edilmiştir.

Benzer koşullar Mo kaplı elektrotlarda elde edilmiştir. Ancak, Mo çöktürme sırasında C yüzeyinde hidrojen gazı çıkışından dolayı, Mo ince filmlerinde çok sayıda delikler ve kırılmalar oluşmaktadır. C/Mo elektrotların katalitik etkileri hazırlanma koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte C/Cu elektrotların katalitik etkilerinden daha düşüktür.

100 mA akımda C yüzeyinde Mo:Cu mol oranları 1:0,001, 1:0,005, 1:0,01, 1:0,05 ve 1:0,1 olacak şekilde $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzları ve kütlece %5 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karıştırılarak hazırlanan çözelti banyolarında Mo ve Cu bir arada çöktürüldüğünde ve hazırlanan elektrotlar sadece Cu veya Mo çöktürülmüş elektrotlara göre katalitik etkileri çok daha artmaktadır. İkili MoCu kaplamaların yüzey yapıları saf Cu ve saf Mo kaplamaların arasında değişmektedir. MoCu ikili katalizörlerin katalitik etkisi çöktürülen metal oranlarına bağlı olup çalışılan koşullarda en etkin elektrot çöktürme banyosunda Mo ve Cu tuzlarının mol oranının 1:0,1 olduğu (*C/MoCu-5) koşullarda elde edilmiştir.

C/MoCu-5 elektrotu doğrudan yakıt pillerinde anot olarak kullanıldığında elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi zamanla hemen hemen sabit kalmıştır.

Metanol sıvı bir yakıt olması ve düşük karbon içeriği nedeniyle oldukça önemli bir yakıttır. Metanolün yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak kullanımı ile elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Yakıt pillerinin veriminin artırılması ve fiyatının azaltılması ile cep telefonlarında, diz üstü bilgisayarlarda vb. birçok alanda yaygın bir şekilde kullanımı mümkün olacaktır. Metanol elektrooksidasyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği, zamanla kararlı ve Pt grubu metallere göre çok daha ucuz olması nedeniyle bu çalışmada hazırlanan *C/MoCu-5 elektrotunun yakıt pillerinde anot olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Abidaa B., Chirchi L., Baranton S., Napporn T.W., Kochkar H., Léger J.-M., Ghorbel A., “Preparation and characterization of Pt/TiO₂ nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106: 609–615, 2011.

Akbulut B., “Yakıt Hibrit Santralleri”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Ammam M., Easton E.B., “PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation”, *Journal of Power Sources*, 222: 79-87, 2013.

Asgari M., Maragheh M. G., Davarkhah R., Lohrasbi E., Golikand A.N., “Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel–cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium”, *Electrochimica Acta*, 59: 284–289, 2012.

Aslanbay H., “Katı oksit yakıt pillerinde kullanılmak üzere K₂NiF₄ yapısında elektrot madde sentezleri ve elektrokimyasal karakterizasyonu” Yüksek Lisan Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.

Bıyıkoğlu A., “Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16: 523-542, 2003.

Boylu S., “Cu-Mo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkilerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.

Breiter, M.W., “Electrochemical Processes in fuel cell”, SpringerVerlag, Berlin, 1969.

Burke, L.D., Collins, J.A., “Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 1427-1438, 1999.

Carretee, L., Friedrich, K.A., Stimming, U., *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications*, 2000.

Çağlayan N., “Fe-Pt Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrotun Bazik Ortamda Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

Çamcı Ö., “Yakıt Pili Motorlu Taşıtlarda Uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

Çelik, S., “Doğrudan Metanollü Yakıt Pili İki Fazlı Akışın Nümerik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

Çetinkaya S., “Yakıt Pillerinin Otomotiv Güç Kaynağı Olarak Kullanılabilir Potansiyeli”, *Politeknik Dergisi, Teknoloji, Z.K.Ü. Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Dergisi*, 3-4: 73-81, 1999.

Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., “Yakıt Pilleri ve Uygulamaları”, 3. *Electrotech-Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi*, 2002.

Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., “Yakıt pilleri” http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/c7316929fe1545b_ek.pdf?de, 2015.

Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., “Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı”, 1.Ulusal Hidrojen Kongresi, Ankara, 2002.

Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G., “Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode” *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4367-4376, 2008.

Demir E., “Nikel kaplı platin elektrotta bazik ortamda metil alkol oksidasyonunun incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

Döner A, “Nikel Kadmiyum kaplı grafit elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 2012.

Erbil M., “Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi”, Türk Doğa ve Kimya Dergisi, 11(3): 100-111, 1987.

Erbil, M., “The determination of corrosion rates by analysis of A.C. impedance diagrams”, *Chimica Acta Turcica*, 1: 60-701, 988.

Gündoğdu A., “Ni-Pt çöktürülmüş karbon keçe elektrotun bazik ortamda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.

Gobal F., Valadbeigi Y., Kasmaee L.M., “On the significance of hydroxide ion in the electro-oxidation of methanol on Ni”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650: 219–225, 2011.

Habibi, B., Gahramanzadeh, R., “Fabrication and characterization of non-platinum electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium: Nickel nanoparticles modified carbon-ceramic electrode”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 1913-1923, 2011.

Hasanzadeh M., Karim-Nezhad G., Mahjani M.G., Jafarian M. , Shadjou N. , B. Khalilzadeh, Saghatforoush L.A., “A study of the electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on copper electrode”, *Catalysis Communications*, 10: 295–299, 2008.

Heli H., Jafarian M., Mahjani M.G., Gobal F., “Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution”, *Electrochimica Acta*, 49: 4999-5006, 2004.

Hitz, C., Lasia, A., “Experimental study and modeling of impedance of the HER on porous Ni electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500: 213–222, 2001.

Jafarian M., Moghaddam R.B., Mahjani M.G., Gobal F., “Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 913-918, 2006.

Jiang Q., Jiang L., Qi J., Wang S., Sun G., “Experimental and density functional theory studies on PtPb/C bimetallic electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction in alkaline media”, *Electrochimica Acta*, 56: 6431–6440, 2011.

Ju J., Shi Y., Wu D., “TiO₂ nanotube supported PdNi catalyst for methanol electro-oxidation”, *Powder Technology*, 230: 252–256, 2012.

Kakati N., Maiti J., Lee S.H., Yoon Y.S., “Core shell like behavior of PdMo nanoparticles on multiwall carbon nanotubes and their methanol oxidation activity in alkaline medium”, *International Journal of Hydrogen energy*, 37: 19055-19064, 2012.

Larminie, J., Dicks, A., “Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition” ,Wiley, 2013.

Ma L., ZhaoX., Si F., Liu C., Liao J., Liang L., Xing W. “A comparative study of Pt/C and Pt–MoO_x/C catalysts with various compositions for methanol electro-oxidation”, *Electrochim Acta*, 55: 9105–9112, 2010.

Pan, L., Xu, M., Zhang, Z., “A general synthesis and electrocatalytic activity of low-dimensional MO and M–Co (M Cu, Ni, Zn and Cd) composite oxides”, *Materials Chemistry and Physics*, 123: 293–299, 2010.

Parsons, R., Noot T.V.D., “The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257: 9-45, 1988.

Pourbaix M., “Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions”, NACE Pub., Houston, 1974.

Qi Z., Geng H., Wang X., Zhao C., Ji H., Zhang C., Xu J., Zhang Z., “Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media”, *Journal of Power Sources*, 196: 5823–5828, 2011.

Rosalbino F., Maccio D., Angelini E., Saccone A., Delfino S., “Electrocatalytic properties of Fe-R (R= rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis”, *Journal of alloys and Compounds*, 403: 275-282, 2005.

Sharma C.S., Awasthi R., Singh R.N., “Use of Pd–MnMoO₄–graphene hybrids as efficient and CO poisoning tolerant electrocatalysts for methanol oxidation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 15388-15394, 2013.

Sieben J.M., Comignani V., Alvarez A.E., Duarte M.M.E., “Synthesis and characterization of Cu core Pt–Ru shell nanoparticles for the electro-oxidation of alcohols”, *International Journal of Hydrogen energy*, 39: 8667-8674, 2014.

Solmaz R., “Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrokoksasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi”, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.*

Solmaz R., Gündoğdu A., Döner A., Kardaş G., “The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts Application for alkaline water electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 8917-8922, 2012.

Solmaz, R., “Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*”, 38: 2251-2256, 2013.

Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., “Metanol elektrokoksasyonuna Cu ve Cu/NiCu elektrotlarının katalitik etkisinin incelenmesi”, XXI. Ulusal kimya Kongresi, 2007.

Şahin E.A., “Nikel-kobalt kaplı bakır elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 2012.

Telli E., “Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

Telli, E., Solmaz, R., Kardaş, G., “Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/NiZn Electrode in alkaline medium”, Russian Journal of Electrochemistry, 47: 811-818, 2011.

Tsiouvaras N., , Martinez-Huerta M.V., Paschos O., Stimming U. , Fierro J.L.G. , Pena M.A., “PtRuMo/C catalysts for direct methanol fuel cells: Effect of the pretreatment on the structural characteristics and methanol electrooxidation”, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 11478-11488, 2010.

URL-1, www.elektrik.gen.tr (Erişim tarihi: 2014).

URL-2, www.scelik.tr (Erişim tarihi: 2014).

URL-3, www.cygm.meb.gov.tr (Erişim tarihi: 2014).

URL-4, www.enerji2023.org (Erişim tarihi: 2014).

URL-5, www.arsiv.mmo.org.tr/ (Erişim tarihi: 2014).

URL-6, www.host.nigde.edu.tr/hytem (Erişim tarihi: 2014).

Wang, Y., Sheng, Z. M., Yang, H., Jiang, S. P., Li C. M., “Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported PdeAg towards methanol oxidation in alkaline media”, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 10087-10093, 2010.

Yan Z.A, Wang H., Zhang M., Jiang Z., Jiang T., Xie J., “Pt supported on Mo₂C particles with synergistic effect and strong interaction force for methanol electro-oxidation”, Electrochimica Acta, 95: 218– 224, 2013.

Yang H., Dai L., Xu D., Fang J., Zou S., “Electrooxidation of methanol and formic acid on PtCu nanoparticles”, *Electrochimica Acta*, 55: 8000–8004, 2010.

Yıldırım, Y., “Yakıt Pilleri Ders Notları”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 2011.

Yong-Ping G., Hui H., Wen-Kui Z., “Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotubes/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles”, *Transition Nonferrous Metals Society of China* 17: 214-219, 2007.

Zhang Q-L., Zheng J-N., Xu T-Q., Wang A-J., Wei J., Chen J-R., Feng J-J.,” Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation”, *Electrochimica Acta*, 132: 551–560, 2014.

Zhao Y., Fan L., Ren J., Hong B., “Electrodeposition of Pt–Ru and Pt–Ru–Ni nanoclusters on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell”, *International Journal of Hydrogen energy*, 39: 4544-4557, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Bingöl'ün Solhan ilçesinde doğdu. İlkokulu Bingöl Vali Kurtuluş Şişmantürk İlkokulunda, Ortaokul Kazım Karabekir İlköğretim Okulunda ve Lise öğrenimini Rekabet Kurumu Lisesinde tamamladı. 2003 yılında kazandığı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2012 Yılında Muş Varto Sosyal Yardımlaşma ve Dayanışma Vakfında atandı. Bu yıldan beri halen aynı kurumda çalışmaktadır.