

**METANOL YAKIT HÜCRELERİ
İÇİN
MODİFİYE ELEKTROT SİSTEMLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**Mehmet Tolga GARİP
Yüksek Lisans Tezi
Eskişehir, 2018**

**METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT
SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Mehmet Tolga GARİP

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Analitik Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kasım, 2018

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1804F091 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehmet Tolga GARİP'in “**Metanol Yakıt Hücreleri İçin Modifiye Elektrot Sistemlerinin Geliştirilmesi**” başlıklı tezi 23/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, **Kimya** Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

| <u>Jüri Üyeleri</u> | <u>Unvanı Adı Soyadı</u> | <u>İmza</u> |
|---------------------|--------------------------|-------------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Doç. Dr. Ali ÖZCAN | |
| Üye | : Prof. Dr. Evrim HÜR | |
| Üye | : Doç. Dr. Levent ÖZCAN | |

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Mehmet Tolga GARİP

Kimya Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım, 2018

Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Bu çalışmada doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere platin (Pt) bazlı modifiye elektrot sistemleri geliştirilmiştir. Modifikasyon işlemi, elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ön işlem ile kalem ucu grafit elektrodun (KUG) yüzey morfolojisi elektrokimyasal Pt kaplama prosesi için daha uygun hale getirilmiştir. Elektrokimyasal Pt kaplama prosesi ise Pt'nin indirgenmesi için kullanılan klasik potansiyel aralığından (0V:-1V) daha geniş bir potansiyel aralıkta (2V:-1V) gerçekleştirilmiştir. Geniş potansiyel aralıkta gerçekleştirilen Pt kaplama prosesi KUG'un kaplama esnasında eş zamanlı olarak yükseltgenmesine neden olmuştur. Bu da elektrot yüzeyindeki fonksiyonel grup miktarı ve elektrodun iletkenliğini arttırdığı için elektrot yüzeyine daha fazla Pt kaplanmasını sağlamıştır. Kaplanan Pt miktarının artması ile elde edilen modifiye KUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik aktivitesinin önemli oranda arttığı görülmüştür. Elektrokimyasal kaplama işleminin geniş potansiyel aralıkta uygulanması ile klasik elektrokimyasal Pt kaplama işleminin metanol oksidasyonuna yönelik aktiviteleri kıyaslandığında 4,8 katlık, hidroklorik asit ve lityum perklorat karışımı ile uygulanan elektrokimyasal ön işlem ile 3,4 katlık bir artış elde edilmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan modifiye KUG elektrotla ise 57,7 katlık bir artış gözlenmiştir. Hazırlanan Pt bazlı modifiye elektrodun kararlılığının literatüre oranla oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Son olarak hazırlanan modifiye elektrodun elektrokimyasal yüzey alanı $39,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer ticari Pt/C katalizörün elektrokimyasal yüzey alanı ($24,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ile kıyaslandığında %59 oranında daha fazla olduğu görülmüştür. Elde edilen verilerden, önerilen modifikasyon işleminin doğrudan metanol yakıt hücrelerinde ağırlıklı olarak kullanılan Pt bazlı katalizörler için hızlı ve kolay uygulanabilir alternatif bir katalizör hazırlama yöntemi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kataliz, Pt nanopartikül, Doğrudan metanol yakıt hücresi, Modifiye elektrot, Voltametri

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MODIFIED ELECTRODE SYSTEMS FOR METHANOL FUEL CELLS

Mehmet Tolga GARİP

Department of Chemistry

Anadolu University, Graduate School of Sciences, November, 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ÖZCAN

In this study, platinum (Pt) based modified electrode systems were developed to use in direct methanol fuel cells. The modification process was carried out in two steps as electrochemical pretreatment and electrochemical Pt coating. Electrochemical pretreatment led to the formation of more suitable surface on pencil graphite electrode (PGE) for the electrochemical Pt coating. The electrochemical Pt coating process was carried out in a larger potential range (2V:-1V) than the conventional potential range (0V:-1V) used for the reduction of Pt. Pt coating process which was performed in a wide potential range resulted the simultaneous oxidation of the PGE during the coating. This increased the amount of the functional group on the electrode surface and the conductivity of the electrode which increased the amount of Pt coating on the electrode surface. It was observed that the methanol oxidation activity of the modified PGE increased significantly. When the electrochemical Pt coating was performed in wide potential range, the methanol oxidation activity of the modified electrode increased 4.8 times according to the classical electrochemical Pt coating. The methanol oxidation activity of the modified electrode was also increased 3.4 times by the electrochemical pretreatment which was performed in the mixture of hydrochloric acid and lithium perchlorate. At optimal conditions, the increase in the activity of the electrode reached to 57.7 times. It was observed that the prepared Pt based modified electrode had high stability according to the literature. Finally, the electrochemical surface area was calculated as $39.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. This value was 59% higher than the commercial Pt/C catalyst ($24.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). The results show that the proposed modification process can be a rapid and easily applicable alternative catalyst preparation method for the Pt based catalysts which are used in direct methanol fuel cells.

Keywords: Catalysis, Pt nanoparticle, Direct methanol fuel cell, Modified electrode, Voltammetry

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında değerli görüş ve önerileri ile her türlü katkı ve yardımda bulunan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali ÖZCAN'a,

Değerli zamanlarını ayırıp, tezimin değerlendirme aşamasında jüri üyesi olarak yer alan Sayın Prof. Dr. Evrim HÜR'e ve Sayın Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a,

Eğitim hayatım boyunca bana katkıda bulunmuş tüm değerli hocalarıma,

Deneysel süreçlerde desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşım Ayşegül ÖZBAL'a,

Lise, lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca yanımda olan, maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, beraber büyüdüğüm ve yaşlanacağım değerli arkadaşım Süleyman Burak AKTAŞ'a,

Sevgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen, hayatı göğüsleme mücadelesinde yanımda olan Fatma Betül KALKAN'a,

Tüm hayatım boyunca beni destekleyen, karşılaştıkları tüm zorluklara rağmen maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen ve koşulsuz sevgi ile bağlı olduğum Canım Annem Selda GARİP'e, Canım Babam İsmail GARİP'e ve Canım Kardeşim Tayfun GARİP'e sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Mehmet Tolga GARİP

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait özgün bir çalışma olduğunu, çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....
Mehmet Tolga GARİP

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI | i |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI..... | ii |
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| TEŞEKKÜR | v |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ..... | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| TABLolar DİZİNİ | xii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xvii |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 4 |
| 2.1. Yakıt Hücresi..... | 4 |
| 2.2. Yakıt Hücresinin Tarihçesi | 5 |
| 2.3. Yakıt Hücresinin Avantajları ve Dezavantajları | 8 |
| 2.4. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Yakıtlar | 9 |
| 2.4.1. Termal yöntemler ile hidrojen üretimi | 9 |
| 2.4.2. Elektrolitik yöntemler ile hidrojen üretimi | 10 |
| 2.4.3. Fotolitik yöntemler ile hidrojen üretimi | 10 |
| 2.4.4. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması | 10 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5. Yakıt Hücresi Çeşitleri | 12 |
| 2.5.1. Fosforik asit yakıt hücresi | 13 |
| 2.5.2. Erimiş karbonat yakıt hücresi | 15 |
| 2.5.3. Katı oksit yakıt hücresi..... | 16 |
| 2.5.4. Alkali yakıt hücresi | 18 |
| 2.5.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi..... | 19 |
| 2.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi | 21 |
| 2.6.1. Doğrudan metanol yakıt hücresinin avantajları ve dezavantajları.... | 23 |
| 2.6.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi uygulama alanları | 24 |
| 2.6.3. Doğrudan metanol yakıt hücresinin bileşenleri | 26 |
| 2.6.3.1. Akış alanları/akım kollektörleri | 26 |
| 2.6.3.2. Destek tabakası | 27 |
| 2.6.3.3. Polimer elektrolit membran..... | 28 |
| 2.6.3.4. Katalizör tabakası | 29 |
| 2.6.3.5. Yakıt hücresi yığını | 30 |
| 2.6.4. Doğrudan metanol yakıt hücreleri için katalizör sentezine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar..... | 31 |
| 2.7. Elektrokimya ve Elektrokimyasal Teknikler | 33 |
| 2.8. Voltametri | 33 |
| 2.8.1. Voltametrik hücre bileşenleri | 35 |
| 2.8.1.1. Destek elektrolit | 36 |

| | |
|--|-----------|
| 2.8.1.2. Çalışma elektrodu | 36 |
| 2.8.1.3. Referans elektrot | 36 |
| 2.8.1.4. Karşıt elektrot..... | 37 |
| 2.8.2. Voltametrik sistemlerde uyarma sinyalleri | 37 |
| 2.8.2.1. Dönüşümlü voltametri | 37 |
| 2.8.3. Elektrokimyasal ön işlem | 38 |
| 2.8.4. Elektrokimyasal kaplama..... | 39 |
| 2.9. Platin Bazlı Katalizörlerin Sentezine Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar | 39 |
| | 39 |
| 3. METARYAL VE YÖNTEM..... | 42 |
| 3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar | 42 |
| 3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar..... | 42 |
| 3.3. Kullanılan Hücre ve Elektrotlar | 43 |
| 3.4. Modifiye Elektrodun Hazırlanması..... | 44 |
| 3.5. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu | 44 |
| 3.6. Modifikasyon Koşullarının Optimizasyonu..... | 45 |
| 3.7. Modifiye Elektrodun Metanol Oksidasyonuna Yönelik Aktivitesinin İncelenmesi | 49 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 50 |
| 4.1. DMYH'lerde Kullanılmak Üzere Modifiye Elektrot Hazırlanması Ve Modifiye Elektrodun Metanol Oksidasyonuna Yönelik Aktivitesinin DV İle İncelenmesi | 50 |
| 4.2. Hazırlanan modifiye elektrodun optimizasyon çalışmaları | 52 |

| | |
|---|----|
| 4.2.1. Elektrokimyasal Pt kaplama için uygun potansiyel aralığın belirlenmesi | 53 |
| 4.2.2. Elektrokimyasal ön işlemin modifiye elektrodun metanol oksidasyon aktivitesine etkisi | 58 |
| 4.2.3. Elektrokimyasal ön işlem için uygun destek elektrolitin belirlenmesi... | 60 |
| 4.2.4. Elektrokimyasal ön işlem için HCl derişim optimizasyonu | 61 |
| 4.2.5. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için PtCl ₄ derişim optimizasyonu | 61 |
| 4.2.6. Elektrokimyasal ön işlem için tarama hızı optimizasyonu..... | 62 |
| 4.2.7. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için tarama hızı optimizasyonu | 63 |
| 4.2.8. Elektrokimyasal ön işlem için döngü sayısı optimizasyonu | 64 |
| 4.2.9. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için döngü sayısı optimizasyonu.... | 64 |
| 4.2.10. Ölçüm çözeltilisinde kullanılan H ₂ SO ₄ 'ün derişim optimizasyonu | 65 |
| 4.3. Optimizasyon Çalışmalarının Modifiye Elektrodun Metanol Oksidasyon Aktivitesine Etkisi | 66 |
| 4.4. Hazırlanan Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu..... | 66 |
| 4.4.1. Modifiye elektrodun dönüşümlü voltametri ölçümleri..... | 66 |
| 4.4.2. Modifiye elektrodun elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri..... | 68 |
| 4.4.3. Modifiye elektrodun taramalı elektron mikroskopisi analiz sonuçları | 69 |

| | |
|--|----|
| 4.5. Modifiye elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik kararlılığının incelenmesi..... | 70 |
| 4.6. Modifiye elektrodun elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanması .. | 73 |
| 5. SONUÇLAR..... | 74 |
| KAYNAKÇA..... | 76 |
| ÖZGEÇMİŞ | |

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1. Hidrojen ve fosil kaynaklı benzinin karşılaştırılması | 11 |
| Tablo 2.2. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri | 12 |
| Tablo 2.3. Dünya çapında birçok şirket tarafından tanıtılan DMYH ile çalışan dizüstü bilgisayar prototipleri | 25 |
| Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar | 42 |
| Tablo 3.2. Tez çalışması kapsamında kullanılan cihazların adı, marka-modeli ve kullanım amaçları | 42 |
| Tablo 3.3. KUG elektrodun modifikasyonu için uygulanan elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama işlemlerinin optimizasyonu | 46 |
| Tablo 4.1. KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotların 10,0 mM Fe(CN) ₆ ^{4-/3-} içeren 0,1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile elde edilen gerilim değerleri . | 67 |
| Tablo 4.2. Elektrotlar için empedans devre elamanlarının eş değer devreye fit edilmiş değerleri | 68 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Tipik bir yakıt hücresinin şematik gösterimi..... | 5 |
| Şekil 2.2. (a) William Robert Grove (1811–1896) (b) 1839’da üretilen ilk yakıt hücresinin şeması | 6 |
| Şekil 2.3. Yakıt Hücresi tarihsel akış şeması..... | 7 |
| Şekil 2.4. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması..... | 13 |
| Şekil 2.5. Fosforik asit yakıt hücresinin şematik gösterimi..... | 14 |
| Şekil 2.6. Erimiş karbonat yakıt hücresi şematik gösterimi | 16 |
| Şekil 2.7. Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi | 17 |
| Şekil 2.8. Alkali yakıt hücresi şematik gösterimi | 18 |
| Şekil 2.9. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi şematik gösterimi | 20 |
| Şekil 2.10. Doğrudan metanol yakıt hücresi şematik gösterimi | 21 |
| Şekil 2.11. Anotta metanolün yükseltgenme adımları..... | 22 |
| Şekil 2.12. Ultracell firması tarafından geliştirilen DMYH harici güç kaynağı..... | 24 |
| Şekil 2.13. Toshiba tarafından üretilen DMYH ile çalışan mp3 çalar, Dynario adlı güç istasyonu ve dünyanın en küçük DMYH güç istasyonu | 25 |
| Şekil 2.14. Yakıt hücresi bileşenlerinin şematik olarak gösterimi | 26 |
| Şekil 2.15. Yakıt hücrelerinde kullanılan paslanmaz çelik akış alanı/akım kollektörü.. | 27 |
| Şekil 2.16. Yakıt hücrelerinde kullanılan destek tabakası ve yapısı | 28 |
| Şekil 2.17. Nafionun kimyasal yapısı (a) ve polimer elektrolit membran (b) | 28 |
| Şekil 2.18. Bir yakıt hücresi yığınının şematik gösterimi | 30 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.19. Voltametrik ölçümlerin gerçekleştirildiği bir analiz sisteminin şematik görünümü..... | 34 |
| Şekil 2.20. Voltametrik ölçümlerde kullanılan beş boyunlu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre..... | 35 |
| Şekil 2.21. Voltametrik yöntemlerde kullanılan uyarma sinyallerine göre sınıflandırılan voltametri tipleri..... | 37 |
| Şekil 2.22. Dönüşümlü voltametri yöntemine ait uyarma sinyali ve tersinir bir tepkime için voltamogram | 38 |
| Şekil 3.1. Referans elektrot olarak kullanılan doygun kalomel elektrot (a) ve karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel (b)..... | 43 |
| Şekil 3.2. Tombow marka grafit temelli kalem ucu (a), elektrotların elektrokimyasal hücrede görev alabilmesi için kullanılan Holder (b) ve Holder'a tutturulmuş kalem ucu grafit elektrot (c) | 43 |
| Şekil 3.3. Randles devresi..... | 45 |
| Şekil 4.1. Pt@EÖKUG modifiye elektrodun 0,25 M H ₂ SO ₄ (a) ve 0,5 M CH ₃ OH içeren 0,25 M H ₂ SO ₄ (b) çözeltileri içerisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları..... | 52 |
| Şekil 4.2. Farklı potansiyel aralıklarda Pt kaplanması sonucu elde edilen KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri | 53 |
| Şekil 4.3. 0,1 M lityum perklorat (a) ve 5 mM PtCl ₄ içeren 0,1 M lityum perklorat (b) çözeltileri içerisinde KUG elektrotların +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs ⁻¹ tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları | 55 |
| Şekil 4.4. KUG elektrotların 5 mM PtCl ₄ içeren 0,1 M lityum perklorat çözeltisi içerisinde 0,0 V ile -1,0 V (a), +0,5 V ile -1,0 V (b), +1,0 V ile -1,0 V (c), +1,5 V ile -1,0 V (d), +2,0 V ile -1,0 V (e) potansiyel aralıklarında 50 mVs ⁻¹ tarama | |

| | |
|--|----|
| hızında 10 döngü gerilim taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları | 57 |
| Şekil 4.5. Ön işlem yapılmamış (a) ve 0,1 M HNO ₃ ile elektrokimyasal ön işlem uygulanmış (b) KUG elektrotların 5mM PtCl ₄ içeren 0,1 M LP çözeltisi içerisinde 50 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları | 59 |
| Şekil 4.6. Elektrokimyasal ön işlem yapılmayan ve 0,1 M HNO ₃ ile elektrokimyasal ön işlem yapılan KUG elektroda Pt kaplanması ardından elde edilen metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri | 59 |
| Şekil 4.7. KUG elektrotlara, farklı destek elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal ön işlem yapılmasının ardından Pt kaplanması sonucu elde edilen modifiye KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri..... | 60 |
| Şekil 4.8. Elektrokimyasal ön işlem sürecinde farklı derişimlerde HCl kullanılmasının ardından Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri | 61 |
| Şekil 4.9. 0,1 M HCl ile elektrokimyasal ön işlem yapılmasının ardından farklı derişimlerde PtCl ₄ kullanılarak Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri | 62 |
| Şekil 4.10. Farklı tarama hızlarında uygulanan elektrokimyasal ön işlem sonrası Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri | 63 |
| Şekil 4.11. Elektrokimyasal ön işlem ardından farklı tarama hızlarında elektrokimyasal Pt kaplanması sonucu oluşan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri..... | 63 |
| Şekil 4.12. Farklı döngü sayılarıyla uygulanan elektrokimyasal ön işlem sonrası Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri | 64 |

- Şekil 4.13.** Elektrokimyasal ön işlem ardından farklı döngü sayılarıyla Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri 65
- Şekil 4.14.** Optimum koşullarda 2,5 mM PtCl₄ ile hazırlanmış KUG elektrodun farklı derişimlerde H₂SO₄ içerisinde metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri..... 65
- Şekil 4.15.** KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlara ait 10,0 mM Fe(CN)₆^{4-/3-} içeren 0,1 M KCl çözeltisi içersinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar 67
- Şekil 4.16.** KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlarının 10,0 mM Fe(CN)₆^{4-/3-} içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist diyagramları 68
- Şekil 4.17.** KUG (a), EÖKUG (b) ve Pt@EÖKUG (c,d) elektrotlarının SEM görüntüleri 69
- Şekil 4.18.** Pt@EÖKUG modifiye elektrodun 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 500 döngü gerilim taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar 70
- Şekil 4.19.** Pt@EÖKUG elektrodun 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde +0,7 V potansiyelde 3500 s kronoamperometrik ölçüm grafiği..... 71
- Şekil 4.20.** Pt@EÖKUG modifiye elektrodun DV uygulanmadan önce (a,b), 10 döngü (c,d) ve 500 döngü (e,f) gerilim taraması ile DV uygulanmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri 72
- Şekil 4.21.** Pt@EÖKUG modifiye elektrodun 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde -0,36 V ile +1,2 V potansiyel aralığında 20 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı 73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---------------|--|
| μA | : Mikroamper |
| μC | : Mikrocoulomb |
| DMYH | : Doğrudan metanol yakıt hücresi |
| DV | : Dönüşümlü voltametri |
| ECSA | : Elektrokimyasal aktif yüzey alanı |
| EIS | : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi |
| EÖ | : Elektrokimyasal ön işlem |
| EÖKUG | : Elektrokimyasal ön işlem uygulanmış kalem ucu grafit elektrot |
| EPK | : Elektrokimyasal platin kaplama |
| KUG | : Kalem ucu grafit elektrot |
| M | : Molar |
| mA | : Miliamper |
| mM | : Milimolar |
| mV | : Milivolt |
| MOA | : Metanol oksidasyonuna yönelik aktivite |
| Pt@EÖKUG | : Elektrokimyasal ön işlem uygulanmasının ardından elektrokimyasal platin kaplanmış modifiye kalem ucu grafit elektrot |
| s | : Saniye |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| V | : Volt |

1.GİRİŞ

Sanayi devriminden günümüze, endüstriyelleşme her geçen gün artmaktadır. Artan bu endüstriyelleşme sonucu gerekli olan enerji ihtiyacı da artmaya devam etmiş ve halen ivmelenerek artmaya devam etmektedir. Günümüzde enerji ihtiyacı, ağırlıklı olarak fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynaklı yakıtların tükenebilir olması ve çevreye zararlı olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Günümüzün önde gelen çevre sorunlarından biri olan küresel ısınmanın en önemli nedenlerinden biri, fosil yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan zehirli gazlardır [1, 2]. Bu dezavantajlar sebebiyle fosil kaynaklı yakıtlara olan talebi en aza indirmek oldukça önemlidir. Bu amaç doğrultusunda bilim insanları tarafından rüzgar enerjisi [3], güneş enerjisi [4], yakıt hücreleri [5] gibi alternatif enerji kaynaklarının fosil yakıtların yerine kullanımı araştırılmaktadır.

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen ve yenilenebilir enerjiye katkıda bulunan çevre dostu sistemlerdir. Çalışma prensibi; elektroliz yönteminin tersinin uygulanmasına (hidrojen ve oksijen gazlarının birleşmesiyle su ve elektrik akımının ortaya çıkmasına) dayanmaktadır [6]. İsviçreli kimyager Christian F. Schoenbien tarafından 1839 yılında bulunmuş ve 1845 yılında İngiliz bilim adamı Sir William Grove tarafından uygulama aşamasına geçirilmiştir. Yakıt hücreleri; enerji verimliliğinin yüksek olması, çevreci olması, hareketli parçanın az oluşu, bakım maliyeti gerektirmemesi, güvenli bir sistem olması, katı atık ve gürültü sorunu olmaması gibi avantajlara sahiptir [7].

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolite göre; fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), alkali yakıt hücresi (AYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH) ve polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH) olarak sınıflandırılabilir. PEMYH, düşük sıcaklıklarda yüksek verimle çalışması nedeniyle diğer yakıt hücrelerine oranla daha fazla ilgi görmektedir. PEMYH'de yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır. Fakat hidrojenin hacimsel enerji yoğunluğunun çok düşük olması, sıkıştırılması için yüksek basınç gerekmesi ve depolanması için yüksek basınca dayanıklı ağır ve kalın materyaller kullanılması zorunluluğu gibi dezavantajları bulunmaktadır. Hidrojenin bu dezavantajları ve üretim maliyetinin fazla olması nedeniyle son yıllarda formaldehit, formik asit, etanol, metanol gibi sıvı yakıtlara ilgi artmaktadır.

Bu kapsamda atmosferik koşullar altında sıvı formda bulunması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi avantajları nedeniyle yakıt olarak metanolün kullanıldığı

ve PEMYH'nin alt kategorisinde yer alan doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) geliştirilmiştir [8]. Ayrıca, metanolün enerji yoğunluğu, lityum-iyon ve lityum-polimer pillerinin enerji yoğunluğundan 5 kat fazla olması nedeniyle, DMYH'ler şarj edilebilir pillere de alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. PEMYH'den temel farklılığı, herhangi bir ön işlem gerektirmeksizin metanolün yakıt olarak kullanılabilmesidir. Sisteme genellikle metanol su karışımı gönderilmektedir ve böylelikle hem membranın nemlendirilmesi hem de soğutulması aynı anda gerçekleştirilmektedir. DMYH'lerde, üzerinde oluşacak reaksiyonları hızlandırıcı katalizör yüklenmiş anot ve katot olmak üzere iki karbon bazlı elektrot vardır ve bu elektrotlar arasında yüklü tanecikleri, bir elektrottan diğerine taşıyan elektrolit bulunmaktadır [9, 10]. Lityum iyon bataryalar ile kıyaslandığında daha yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip olan DMYH'ler; genellikle cep telefonları, dijital kameralar veya dizüstü bilgisayarlar gibi tüketim malzemeleri için oldukça uygundur [11].

DMYH'nin temel prensibi metanolün karbondioksit oluşturmak üzere bir elektrot yüzeyinde yükseltgenmesidir. Fakat metanolün zayıf tepkime kinetiği sebebiyle katalizör kullanım gerekliliği vardır. Bu noktada Platin (Pt) bazlı metal katalizörler, metanol oksidasyonuna yönelik yüksek elektrokatalitik aktiviteleri sebebiyle sıklıkla tercih edilen katalizörlerdir. Buna karşın, karbon monoksit (CO) gibi bazı ara ürünler Pt yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olabilmekte ve dolayısıyla katalizör zehirlenmesine sebep olabilmektedir [12]. Bunun yanı sıra Pt'nin yüksek maliyeti de göz önüne alındığında DMYH'de anot performansı ile ilgili olarak yapılan çalışmalar genellikle performans iyileştirme ve maliyet azaltmaya yöneliktir.

Katalizörler; bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir ve ilgili reaksiyona karşı aktiviteye sahip, uzun ömürlü, kararlı ve ayrıca zehirlenmeye ve bozulmaya karşı dayanıklı olmalıdırlar. Hazırlanma yöntemleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak iki ana başlık altında toplanabilmektedir. Katalizörlerin kimyasal olarak sentezlenmesi çöktürme, emdirme, termal parçalama gibi yöntemlerle uygulanabilirken, elektrokimyasal olarak hazırlanma yöntemi elektron alışverişi temeline dayanmaktadır. Örneğin, bir metal tuzunun indirgen bir madde kullanılarak çöktürülmesi sonucu kimyasal yöntem ile elde edilen metal katalizör, doğru bir potansiyel uygulamasıyla elektrokimyasal olarak da hazırlanabilmektedir.

Elektrokimyasal olarak hazırlanan katalizörün; zaman, maliyet ve kolay uygulanabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

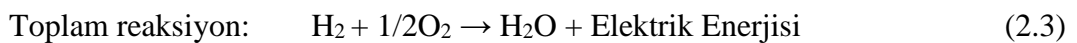
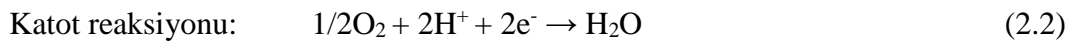
Tez çalışması kapsamında, DMYH'lerde kullanılmak üzere Pt bazlı modifiye elektrot sistemleri geliştirilmiştir. Modifikasyon, kalem ucu grafit elektrot (KUG) üzerine elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama olmak üzere iki aşamada uygulanmıştır. Elektrokimyasal ön işlem uygulaması ile KUG elektroda hidroklorik asit (HCl) ve lityum perklorat (LP) karışımı içerisinde dönüşümlü voltametri (DV) uygulanarak kalem ucunun yüzeyinin değiştirilmesi ve Pt kaplaması için daha iyi bir yüzey eldesi sağlanmıştır. Yüzey morfolojisi değiştirilen KUG elektrotlara Platin(IV) klorür (PtCl₄) çözeltisi içerisinde Pt'nin indirgenmesinin gerçekleştiği negatif potansiyel aralıktan daha geniş bir potansiyel aralıkta DV uygulanarak pozitif potansiyelde oluşan yükseltgenme ile KUG elektrot yüzeyinin eş zamanlı olarak yüzey alanında ve iletkenliğinde artış sağlanarak Pt kaplama miktarı artırılmıştır. Böylece elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama için uygulanan geniş potansiyel aralık ile KUG elektrot yüzeyine daha fazla Pt kaplaması gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrodun DMYH'de anot olarak performansı, metanol oksidasyonuna yönelik davranışı göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Modifikasyon koşullarının optimizasyonu yapılmış ve Pt kaplı KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik aktiviteleri DV ile, yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile, elektron aktarım hızları Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile, KUG elektrot üzerine kaplanan Pt'nin metanol oksidasyonuna karşı kararlılığı kronoamperometri ve DV ile incelenmiştir. Sonuç olarak hazırlanan Pt bazlı modifiye KUG elektrodun metanol oksidasyonuna karşı yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Böylece, tez kapsamında uygulanan elektrokimyasal prosedür ile elde edilen Pt bazlı modifiye KUG elektrodun metanol oksidasyon reaksiyonuna yüksek elektrokatalitik aktivite göstermesi ve ayrıca kimyasal yöntemler uygulanarak hazırlanan Pt katalizör ile kıyaslandığında hızlı olması ve harici kimyasal gereksinimlerinin az olması sebebiyle de maliyet azaltımı için göz önünde bulundurulabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak yapılan elektrokimyasal ön işlemin KUG elektrot üzerine Pt kaplamasını artırması ve Pt'nin KUG elektrot yüzeyine DV ile kaplanması sonucu hazırlanan modifiye temelli elektrodun maliyet azaltımı ve zaman tasarrufu için göz önünde bulundurulabileceği düşünülmektedir.

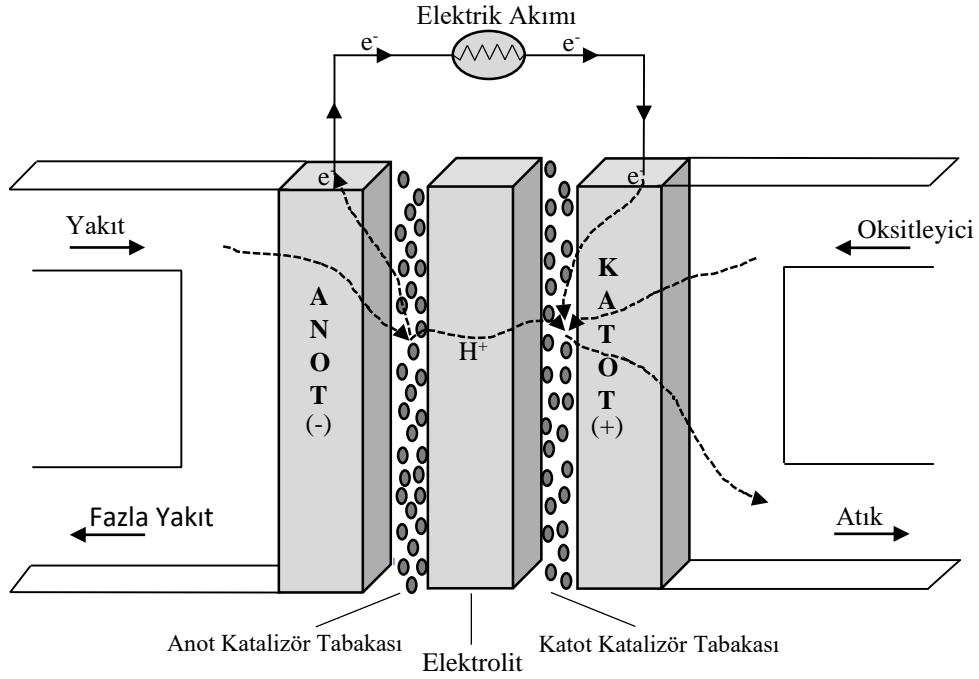
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Hücresi

Fosil kaynaklı yakıtların geleceğe dair endişe verici durumda olması yakıt hücreleri üzerine yoğunlaşılmasında önemli bir rol almaktadır. Yakıt hücreleri, reaktantların kimyasal enerjisini doğrudan ve sürekli olarak elektrik ve ısı enerjisine dönüştürebilen elektrokimyasal sistemlerdir [13]. Çalışma prensibi yakıtın yanma reaksiyonu sonucu yükseltgenmesi ve sonrasında indirgenmesini içeren eş zamanlı iki yarı reaksiyona bölerek, elektron akışını elektrik enerjisine dönüştürmek üzerine kuruludur. Bu sebeple yakıt hücreleri, klasik enerji üretim sistemlerinden farklı olarak hareketli parçalar içermemektedir ve yakıt hücrelerinde bu sistemlerde gerekli olan ara basamaklara ihtiyaç duyulmadan kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Dolayısıyla daha verimli ve ekonomik sistemler olarak ön plana çıkmaktadırlar [14, 15].

Yakıt hücrelerinde katalizör yüklenmiş anot ve katot olmak üzere iki elektrot bulunmaktadır. Yakıt olarak kullanılan hidrojen, hidrokarbonlar ve alkoller hücrenin anot tarafına; oksitleyici olarak kullanılan hava veya saf oksijen ise hücrenin katot tarafına beslenmektedir. Elektrotlar, karbon bazlı malzemelerden elde edilmektedir. Karbon üstüne desteklenmiş platin gibi katalizör parçacıkları elektrotlar ve membran arasında bulunmaktadır. Ayrıca reaksiyonlar sonucu oluşan yüklü tanecikleri taşımakla görevli membran elektrolit bulunmaktadır. Membran elektrolit, elektriksel olarak iletken olan iki elektrot arasında bulunur ve yalnızca proton geçişlerine izin verir. Böylelikle elektronların anottan katota akışı, dış devre üzerinde gerçekleştirilerek elektrik enerjisi elde edilir. Katoda gelen elektronlar membrandan geçen protonlarla ve katottan beslenen oksijen ile elektrokimyasal bir tepkime oluşturur. Elektrokimyasal tepkimeler elektrot ve membran arasındaki katalizörler üzerinde gerçekleşir. Yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında elektrik enerjisinin yanında su, metanol kullanıldığında ise CO₂ gazı ortaya çıkmaktadır [16-18]. Eş. 2.1, 2.2 ve 2.3'te yakıt olarak saf hidrojen kullanılan bir yakıt hücresinde oluşan reaksiyonlar ve Şekil 2.1'de tipik bir yakıt hücresinin şematik gösterimi verilmektedir.





Şekil 2.1. Tipik bir yakıt hücresinin şematik gösterimi

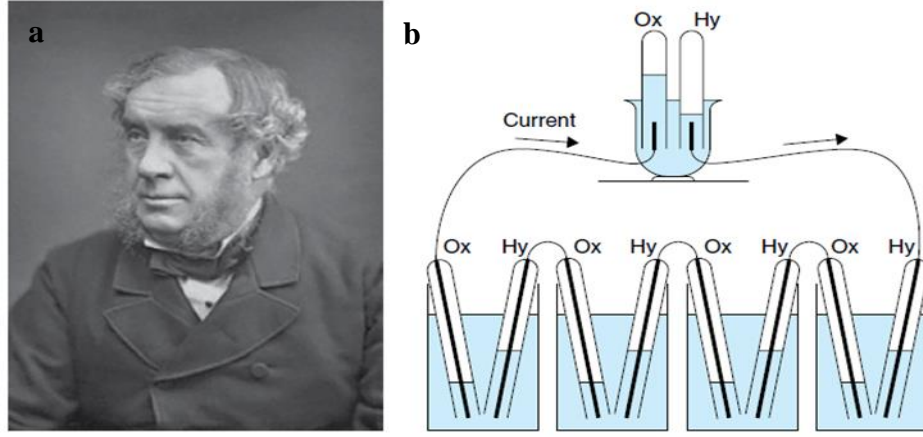
2.2. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

İlk yakıt hücresi 1839 yılında Alman kimyager Christian Friedrich Schönbein tarafından tasarlanmıştır. Fakat yapılan buluşu uygulama aşamasına getiren kişi Sir William Robert Grove'dur (Şekil 2.2a) ve bu durum Grove'u yakıt hücresinin mucidi olarak daha ön planda olmasını sağlamıştır [19]. Grove önce seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki Pt elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Yaptığı çalışmalarla suyun elektroliz reaksiyonunun ters yönde uygulamaya çalışmış ve sonucunda sabit akım ve gücün üretilebildiğini fark etmiştir. Bu sebeple 1800'lü yıllarda suyun elektrolizini keşfeden William Nicholson ve Anthony Carlisle yakıt hücresinin keşfedilmesi için önemli bir adım attıkları düşünülebilir [20]. Sir Grove sonraki yıllarda ise önceki çalışmasında kullandığı sistemin bir dizisini Şekil 2.2b'de şematik olarak gösterilen biçimde seri bağlayarak daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [21].

Grove'un gaz bataryası, 31,75 mm genişliğinde iki boyutlu Pt elektrotlu 50 adet tekli hücreden oluşmaktadır ve yapmış olduğu sistemin en önemli sorunu; elektrotların düşük yüzey alanı sebebiyle sistemde istenen performansın alınamamasıdır.

Mond ve Langer, Grove'un hücresini geliştiren ilk kişilerdir ve elektrotları gözenekli ve üç boyutlu şekilde tasarlamışlardır. Böylece yeni nesil yakıt hücrelerinin yapısının oluşturulmasını sağlamışlardır. Ayrıca Mond ve Langer, yakıt olarak kömürü kullanarak, Grove'un bu sistemde sadece saf hidrojenin yakıt olarak kullanılabileceği yönündeki teorisinin aksini ispatlamışlardır [22].

19. yüzyılın sonları ve 20. Yüzyılın başlarında William W. Jacques ve Emil Baur yakıt hücreleri alanında önde gelen araştırmacılar arasında bulunmaktadır. Baur 1921'de, ilk erimiş karbonat yakıt hücresini oluşturmuş ve 1930'lu yıllarda yüksek sıcaklıklarda katı oksit elektrolitleri denemiştir. Jacques ise 1,5 kW'lık ve 30 kW'lık yakıt hücresi yığınları ile yüksek güç sistemleri oluşturmuştur [23].



Şekil 2.2. (a) William Robert Grove (1811–1896) (b) 1839'da üretilen ilk yakıt hücresinin şeması [11]

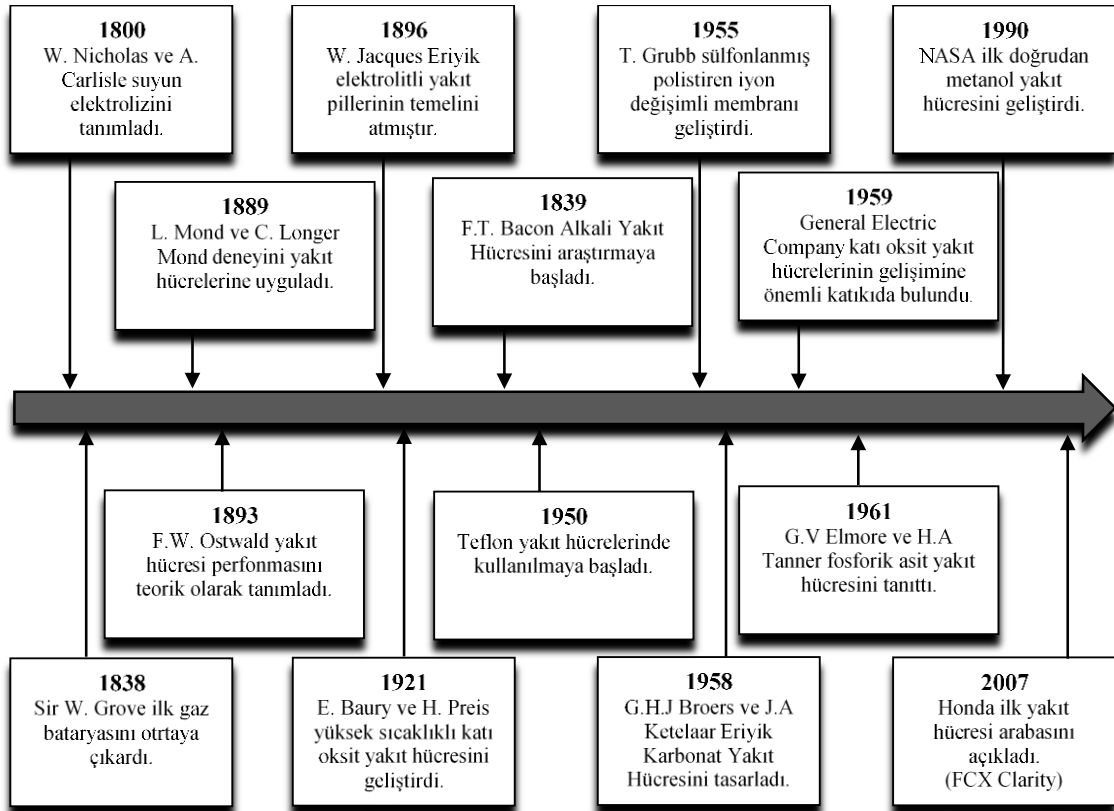
1933'ün başlarında ise Thomas Francis Bacon'un çalışmaları sayesinde, yakıt hücresi üzerinde daha çok gelişme sağlanmıştır. Bacon, pratik kullanımla hidrojen ve oksijenden oluşan ilk yakıt hücresini geliştirmiştir. Yakıt hücresinde elektrokimyasal süreçler yoluyla havayı ve hidrojeni doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmüş ve II. Dünya Savaşı sırasında Kraliyet Donanmasının denizaltılarında kullanılmak üzere bir yakıt hücresi geliştirmiştir. Ayrıca, 1958'de İngiltere'nin Ulusal Araştırma Geliştirme Şirketi'ne 25,4 mm çapında elektrotları olan bir alkali yakıt hücresini sunmuştur. Bacon'un sunmuş olduğu yakıt hücreleri yüksek maliyetlerine rağmen, Apollo uzay gemisinde kullanılan yakıt hücresiyle ilgili çalışmaların patentini satın alan Pratt & Whitney'in dikkatini çekecek kadar güvenilir olduğu görülmüştür. 1959 yılında ise,

Marshall Aerospace firmasının desteğiyle, %60'lık bir verim sağlayan 5 kW'lık 40 hücreye sahip yakıt hücresi tasarlamıştır [24].

1950'de teflon (politetrafloroetilen veya PTFE) adı verilen bir malzemenin ve 1955'te ise nafionun yakıt hücrelerinde kullanılması, yakıt hücresi gelişimine önemli derecede katkıda bulunmuştur. 1959 yılında, Harry Ihrig liderliğindeki ekip 20 hp'lik bir traktör için 15 kW'lık bir yakıt hücresi tasarlamıştır. Hücre başına 1 V'luk 1008 hücre ve potasyum hidroksit elektrolitten oluşan bir yakıt hücresi kullanılmıştır. Traktör ise bugün Smithsonian Enstitüsü'nde bulunmaktadır [25].

1961'de G.V. Elmore ve H.A. Tanner, "Intermediate Temperature Fuel Cells" adlı çalışmada fosforik asit yakıt hücresini anlatmıştır. Elektrolit, %35 fosforik asit ve teflona tutturulmuş %65 silikon tozundan oluşmaktadır [26]. 1990 yılında ise, NASA'nın Jet Propulsion Laboratuvarı, Güney California Üniversitesi ile birlikte bir metanol yakıt hücresi geliştirmiştir [27].

Yakıt hücresinin tarihsel akış şeması aşağıda Şekil 2.3'te verilmektedir.



Şekil 2.3. Yakıt Hücresi tarihsel akış şeması

2.3. Yakıt Hücresinin Avantajları ve Dezavantajları

Sahip olduğumuz enerji kaynaklarının tükeneyeceği ve bu enerji kaynaklarının çevreye olan zararları göz önünde bulundurulduğunda yakıt hücreleri gibi yeni enerji sistemlerine her geçen gün daha da ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıt hücrelerinin başlıca avantajları ve dezavantajları aşağıda sırasıyla verilmiştir [8, 11, 28, 29].

Avantajları:

- Piston veya içten yanmalı motorlardan daha yüksek enerji üretim verimine sahip olması,
- Oldukça basit ve dayanıklılığı uzun süreli sistemler olması,
- Hareketli parçanın neredeyse hiç bulunmaması,
- Sessiz çalışma olanağına sahip olması,
- Çevresel kirlilik oranının oldukça düşük olması,
- Farklı yakıtlarla çalışabilmesi,
- Atık ısının geri kazanılabilmesi,
- Güvenli bir sistem olması,
- Kurulumu kolay ve kolay uygulanabilir bir sistem olması,
- Gelecekteki büyüme potansiyelinin oldukça yüksek olması,
- Katı atık ve gürültü sorunlarının bulunmaması,
- İstenen miktarda enerji için, yakıt hücrelerinin paralel veya seri olarak bağlanabilmesi (Seri bağlanan yakıt hücreleri daha yüksek voltaj sağlarken, yığın yapıları olarak anılan paralel bağlanan yakıt hücreleri daha yüksek akımlara sahip olmaktadır.),
- Akülerle ve bataryalarla kıyaslandığında, yakıt hücreleri enerjiyi anında üretirken, akülerin zaman zaman şarj edilmek zorunda olması olarak sıralanabilmektedir.

Dezavantajları:

- Saf hidrojenin depolanmasının ve taşınmasının hem ekonomik hem de uygulanabilirlik açısından sınırlı olması,
- Katalizör ve elektrolit bozulmasından dolayı hidrojen dışındaki yakıtlar kullanıldığında performans kaybı oluşabilmesi,
- Enerjinin, anot ve katotta sırasıyla yakıt ve oksitleyici maddeler tedarik edilerek üretilmesi,

- Yakıt ve oksitleyicilerin elektrolit ortamı ile etkileşime girebilmesi,
- Ömürlerinin içindeki maddelere bağlı olması,
- Üretim ve araştırmalarının pahalı olması şeklinde sıralanabilmektedir.

2.4. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Yakıtlar

Yakıt hücrelerinde kullanılacak yakıtlar; fiyat, kullanılabilirlik, enerji performansı, çevreye karşı olan etkileri, depolanması ve taşınması gibi birçok parametre göz önüne alınarak seçilmektedir. Bu parametreler doğrultusunda seçilen yakıtların sisteme beslenmesi doğrudan ya da dolaylı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Yakıtın dolaylı yoldan beslenmesi için genellikle bir ön işlem uygulanmaktadır. Yakıt olarak kullanılan hidrojen, metan, doğal gaz, LPG, hidrazin yakıt hücresine doğrudan; metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbon kullanılan yakıt hücrelerinde ise dolaylı yoldan besleme yapılmaktadır [30].

Yakıt hücreleri için olabildiğince yüksek saflıkta hidrojen gereklidir. Hidrojen ise ikincil bir enerji kaynağı olduğundan dolayı başka bir yakıttan üretilmesi gerekmektedir. Araştırmacılar çevre dostu ve ekonomik yöntemlerle hidrojen üretmek için çalışmalar yapmaktadırlar. Hidrojen; doğal gaz, kömür gibi fosil kaynaklardan; nükleer enerjiden ve güneş, su, rüzgar, biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilir. Hidrojenin üretimi termal, elektrolitik ve fotolitik olarak 3 genel kategoride gerçekleştirilebilmektedir. [31, 32].

2.4.1. Termal yöntemler ile hidrojen üretimi

Hidrojen, yüksek sıcaklıklarda buhar kullanılarak doğal gazın içerisindeki metandan üretilir. Bu proseste metan bir katalizör ile birlikte buharla reaksiyona girerek hidrojen üretimi sağlanmaktadır. ABD’de kullanılan hidrojenin %95’i bu yöntem ile üretilmektedir [33].

Ayrıca kömür ve biyokütle, basınç altında iken buhar eşliğinde ısı uygulanarak gaz bileşenlerine dönüştürülür ve seri kimyasal reaksiyonlar sonucunda sentez gazı elde edilir. Bu gaz, buhar ile reaksiyona girerek hidrojen üretilmektedir [34].



2.4.2. Elektrolitik yöntemler ile hidrojen üretimi

Elektrolitik yöntem ile hidrojen üretiminde elektrik akımı uygulanarak su, hidrojen ve oksijene ayrıştırılır. Gerekli elektrik akımı ise rüzgar, hidroelektrik enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir teknolojiler kullanılarak üretilmektedir [35].

2.4.3. Fotolitik yöntemler ile hidrojen üretimi

Güneş enerjisi kullanılarak suyun oksijen ve hidrojene ayrıştırılması fotolitik yöntem olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca güneş enerjisi ile birlikte organometalik bileşikler veya enzimler de kullanılarak hidrojen üretimi mümkündür [34, 36].

Güneş Enerjisi + Organometalik bileşikler veya Enzim + H₂O → H₂ + Diğer Ürünler (2.5)

2.4.4. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması

Hidrojen, araçlarda sıvı veya gaz formda kullanılabilir. Depolama için seçilecek yol, aracın kullanım alanı ve araçtan beklenen performansa bağlıdır. Günümüzde, hidrojen sıvı ve yüksek basınç altında gaz halde depolanabilmektedir. Araçlarda hidrojenin kullanımı için ise aşırı soğutulmuş sıvı olarak depolanması en uygun depolama yöntemi olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; aşırı soğutulmuş 1 kg sıvı hidrojen ile ortalama 43-46 km, sıkıştırılmış 1 kg gaz hidrojen ile ortalama 35 km mesafeye ulaşılabilmiştir [37]. Tablo 2.1'deki yakıt özellikleri incelendiğinde, hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılması durumunda petrol kökenli motor yakıtlara kıyasla birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında, yanma ürünü olarak açığa çıkan su buharının çevreye hiçbir zararı olmaması, yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısı değeri ve termik verim, kirletici egzoz gazı emisyonlarının azlığı ve sahip olduğu yüksek oktan sayısı hidrojeni çekici kılmaktadır. Ayrıca benzin ve motorinle çeşitli karışım oranlarında çift yakıtlı motor olarak (hibrit sistemler) çalışabilme olanağına sahip olması, geçiş döneminde mevcut motorlarda önemli değişiklikler yapılmadan hidrojen kullanımını olanaklı kılacaktır. Hidrojenin araçlarda kullanılabilmesine ek olarak boru hatları ile taşınabilmesi de hidrojeni elektrik enerjisine göre daha avantajlı kılmaktadır [38-40].

Tablo 2.1. Hidrojen ve fosil kaynaklı benzinin karşılaştırılması [41]

| Özellik | Benzin | Hidrojen |
|---|---------------|----------------|
| Yoğunluk (kg/m ³) | 4,4 | 0,0838 |
| Hava içindeki difüzyonu (cm ² /s) | 0,05 | 0,61 |
| Sabit basınçtaki özgül ısı (kJ/kg.K) | 1,20 | 14,89 |
| Havada ateşlenme sınırı (%Hacim) | 1,0-7,6 | 4-75 |
| Havada ateşlenme enerjisi (mJ) | 0,24 | 0,02 |
| Ateşlenme sıcaklığı (°C) | 228-471 | 585 |
| Havada alev sıcaklığı (°C) | 2197 | 2045 |
| Alev yayılması (emisivitesi (%)) | 34-43 | 17-25 |
| Isıl kapasitesi (MJ/kg) (MJ/m ³) | 45,5 38,65 | 141,9 11,89 |
| Patlama enerjisi (g TNT/kJ) | 0,25 | 0,17 |

Geleceğin enerji kaynağı hidrojen için en uygun sistem hidrojenli yakıt hücresi teknolojisidir. Fakat hidrojenin difüzyon katsayısının yüksek oluşu, depolama teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli sorunlara neden olmaktadır. Uygun nitelikli çelik tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilen hidrojen, petrole göre 4 kat fazla hacim kaplamaktadır. Hidrojenin kapladığı bu hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gerekmektedir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojenin, yüksek basınç altında çelik tüpler içerisinde depolanabileceği bu yöntem, büyük miktarlarda depolama için oldukça pahalı ve meşakkatli bir yöntem olmasına karşı orta veya küçük ölçekte hidrojen depolanması için en çok kullanılan yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü hidrojenin enerjisinin yaklaşık dörtte biri sıvılaştırma işlemi için harcanmalıdır. Hidrojenin depolanmasındaki ve taşınmasındaki bu dezavantajın yanı sıra, hidrojenin doğada saf halde bulunmaması ve dolayısıyla üretimi için belirli proseslere ihtiyaç duyulması da önemli bir dezavantajdır. Bu dezavantajlar doğrultusunda yakıt hücrelerinde kullanılacak saf hidrojene alternatif enerji kaynağı arayışı doğmuştur. Bu alternatif enerji kaynaklarından özellikleri Tablo 2.2’de belirtilen metanol; yüksek enerji yoğunluğu, kolay işlenmesi ve ucuz olması nedeniyle öne çıkmaktadır [42-44].

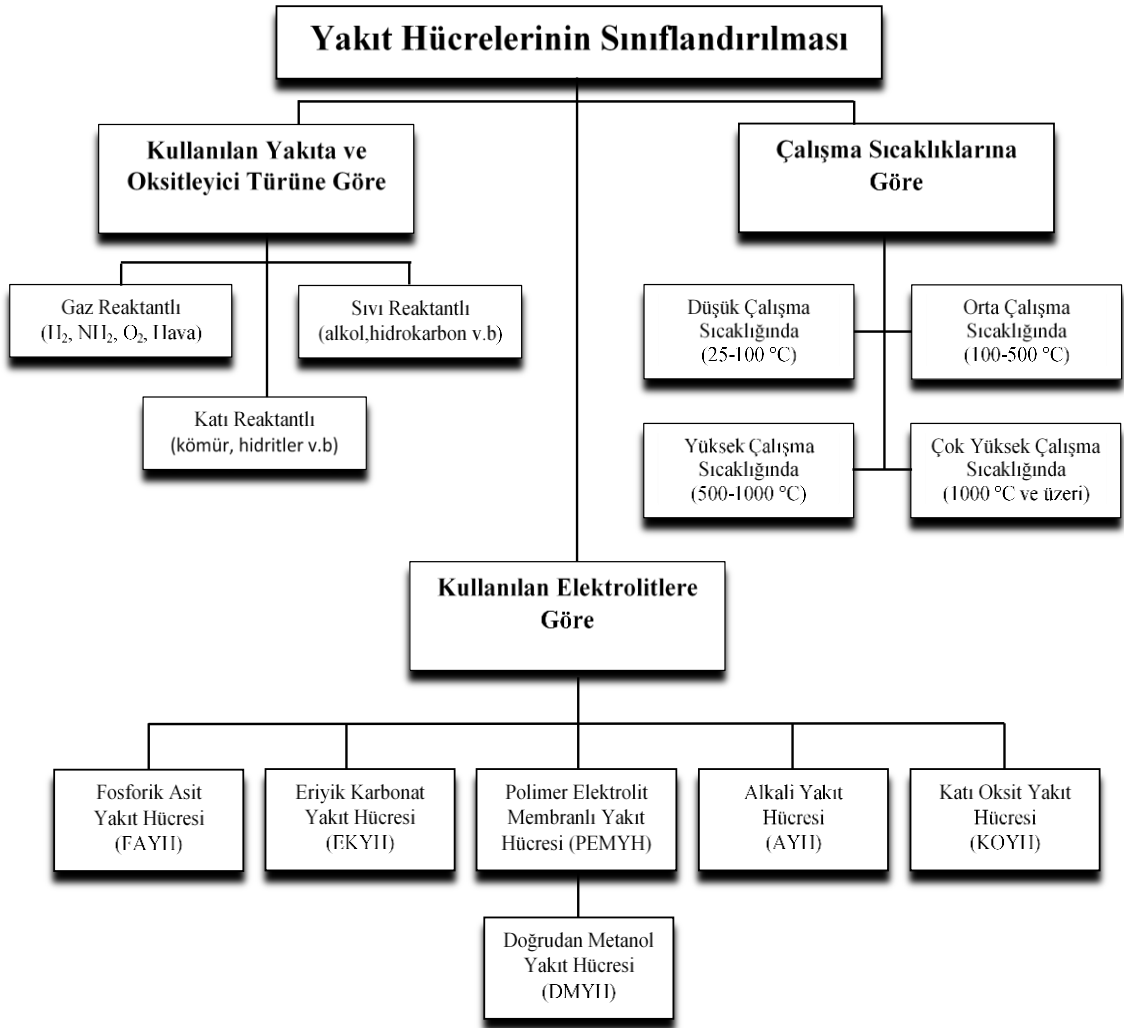
Günümüzde, yakıt hücrelerinde kullanılan yakıtların temelini oluşturan hidrojen ve ilerdeki uygulamalarda önemli bir yere sahip olacak metanol üzerinde araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmaları yoğun olarak sürmektedir.

Tablo 2.2. *Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri*

| Özellikler | Metanol |
|--|--------------------|
| Kimyasal yapısı | CH ₃ OH |
| C / H oranı | 0,25 |
| Moleküler kütle | 32,04 |
| Özgül kütle (Sıvı) (kg / dm ³) | 0,79 |
| Stokiyometrik hava/yakıt (kütleli) | 6,44 |
| Isıl değeri (MJ/litre) | 15,9 |
| Tutuşma sınırları (% hacim) | 6 - 37 |
| Laminar alev hızı (m/s) | 0,52 |
| Adyabatik alev sıcaklığı (°C) | 1878 |
| Kaynama noktası (°C) | 65,1 |
| Donma noktası (°C) | -97,6 |
| Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C) | 470 |
| Oktan sayısı | 110 |

2.5. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri; kullanılan reaktant ve oksitleyici, çalışma sıcaklığı ve kullanılan elektrolitin türü göz önüne alınarak birçok farklı şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt hücrelerinin farklı türlerdeki sınıflandırılması Şekil 2.4'te verilmiş olup en çok kullanılanı ise elektrolitin türü dikkate alınarak uygulanan sınıflandırma şeklidir.



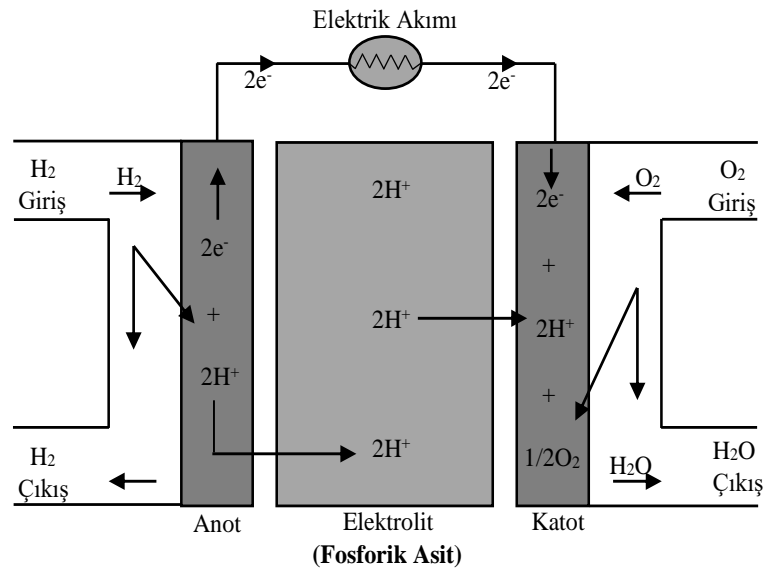
şekil 2.4. Yakıt h6crelerinin sınıflandırılması

Ayrıca yakıt h6crelerinde reaktantların taşınmasına g6re aktif taşıma ve pasif taşıma olarak bir sınıflandırma da yapılmaktadır. Aktif taşımada, reaktantların taşınması bir pompa yardımıyla yapılırken, pasif taşımada ise reaktantların taşınması kendilerinin doğal akışı ile sağlanmaktadır. Pasif taşıma için ayrıca bir bileşen gereksinimi bulunmadığından daha basit ve ucuzdur. 6te yandan aktif taşıma ise y6ksek performans gerektiren durumlarda kullanılabilir [11].

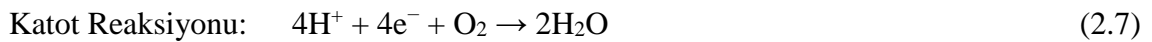
2.5.1. Fosforik asit yakıt h6cre

K66k sabit g6 6retim sistemlerinde potansiyel kullanımı bulunan fosforik asit yakıt h6crelerinde (FAYH) elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılmaktadır. Anotta hidrojen gazı iyonize olarak hidrojen iyonlarını ve elektronları oluşturmaktadır. şekil

2.5'te görüldüğü üzere elektronlar anottan katoda bir dış devre yardımıyla iletilirken hidrojen iyonları katoda sıvı fosforik asit elektroliti ile iletilir. Dış devreden gelen elektronlar, elektrolitten gelen hidrojen iyonları ve katottan beslenen oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturur. Çalışma sıcaklığı 150-220 °C aralığında olan FAYH'nin atık ısıdan yararlanabilmesi önemli avantajlarından biridir. Normal çalışma durumunda verimleri (sadece elektrik üretimi söz konusu olduğunda) %35–45 aralığında olup kojeneratif uygulamalar ile verim (elektrik ve ısı birlikte üretildiğinde) %85'lere kadar çıkabilmektedir. Üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar Eş. 2.6, 2.7 ve 2.8'de verilen FAYH, daha düşük sıcaklıklarda fosforik asidin iletkenliğinin az olması sebebiyle sistemin verimi olumsuz etkilenmektedir [45, 46].



Şekil 2.5. Fosforik asit yakıt hücresinin şematik gösterimi



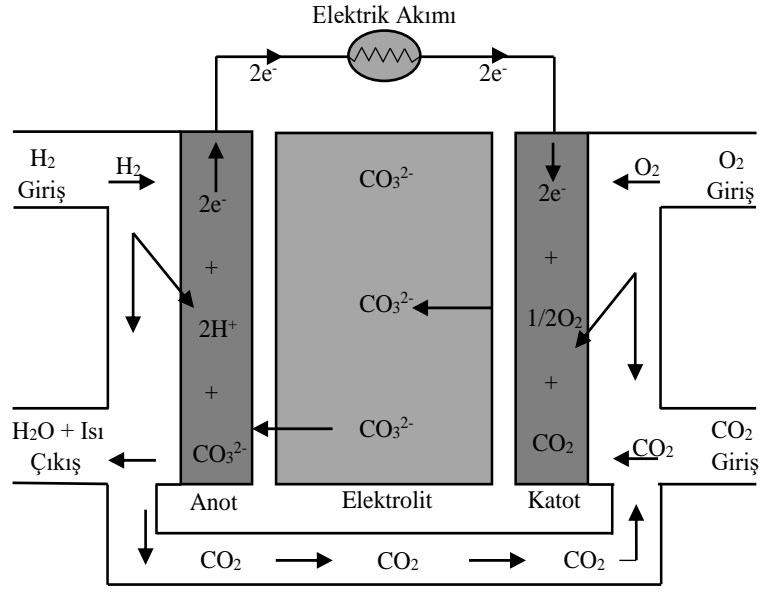
FAYH'de kullanılan elektrolitin asit olması sebebiyle elektrolitte CO₂'den kaynaklı bir bozulma meydana gelmemektedir ve dolayısıyla sistemde olumsuz etki görülmemektedir. Ayrıca fosforik asit bir elektrolit olarak iyi derecede ısı, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu için az miktarlarda CO₂ içeren hidrojen zengin gaz, yakıt olarak kullanılabilir. FAYH'de güç yoğunluğu diğer yakıt hücresi türlerine göre daha azdır. Bu durum daha ağır olmalarına ve daha fazla hacim

kaplamalarına sebep olmaktadır. Uygulama alanları, güç santralleri ve kojenerasyon üniteleri olmakla birlikte şehir otobüsleri, ağır yük taşıtları ya da lokomotifler olarak sıralanabilir [26].

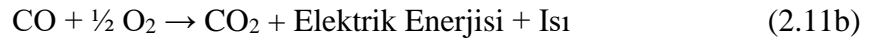
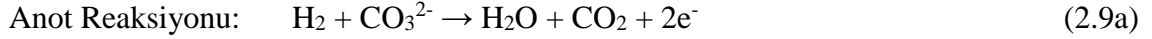
2.5.2. Erimiş karbonat yakıt hücresi

Erimeş karbonat yakıt hücrelerinde (EKYH) elektrolit olarak lityum, sodyum ve potasyum karbonatlarının kombinasyonları kullanılmaktadır. Yakıt olarak genellikle doğal gaz kullanılmakla birlikte; özellikle enerji santrallerinde, endüstriyel ve askeri uygulamalarda tercih edilmektedir. Çalışma sıcaklığı 600°C-700°C aralığındadır ve bu sıcaklıklarda elektrolitin iyonik iletkenliği oldukça yüksektir. Ayrıca yüksek çalışma sıcaklıkları nedeni ile katalizör olarak soy metallere ihtiyaç duyulmamaktadır. Verimleri normal koşullarda %60'lara ulaşabilirken kojeneratif uygulamalar ile birlikte verim % 80'lere çıkabilmektedir. Önemli bir özelliği ise kullanılan yakıtın harici bir ön işlem yapılmaksızın kullanılabilmesidir. Çünkü yüksek sıcaklıkta bu işlem yakıt hücresi içerisinde yapılmakta ve hidrojen yakıttan ayrılmaktadır. EKYH'nin bu avantajı, maliyetleri olumlu yönde etkilemektedir [47].

EKYH'nin üzerinde oluşan reaksiyonlar Eş. 2.9, 2.10 ve 2.11'de verilmektedir ve Eş. 2.9a ve 2.9b'de görüldüğü üzere kullanılan yakıt H₂ ve CO₂'dir. Yükseltgeyici ise O₂ ve CO₂'nin bir karışımıdır. EKYH'lerde gözenekli Ni anot, gözenekli Li-katkılı NiO katot ve gözenekli alüminyum oksit (γ -LiAlO₂ / α -Al₂O₃) yapısına tutturulmuş erimeş karbonat (%62 Li₂CO₃-%38 K₂CO₃) elektroliti bulunmaktadır. Bu tabaka yarı geçirgen yapıdadır ve sadece karbonat iyonlarının (CO₃²⁻) geçişine izin vermektedir. İyonik olmayan çözünmüş gazlar gibi diğer maddeler de bu tabakadan geçemezler. EKYH'de elektrolitteki karbonat konsantrasyonunu sabit tutmak için katotta bir miktar CO₂ gereklidir. Bundan dolayı CO₂ anotta üretilip Şekil 2.6'da görüldüğü üzere katoda gönderilmektedir [48, 49].



Şekil 2.6. Erimiş karbonat yakıt hücresi şematik gösterimi



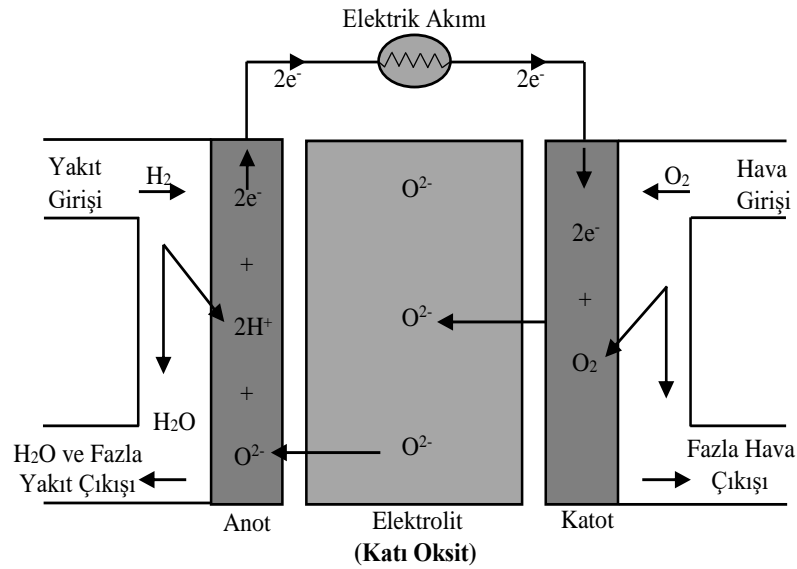
EKYH, karbon monoksit ve karbondioksit duyarlı değildir ve dolayısıyla yakıtta bu gazların bulunması sistemi etkilememektedir. Bu tür kirliliklere karşı oldukça dirençli olması önemli avantajlarından biri olup en önemli dezavantajı ise dayanıklılığının yüksek olmamasıdır. Bu hücrelerin işletildikleri yüksek sıcaklıklar ve kullanılan korozyon özelliğine sahip elektrolit, bileşenlerin bozulmasını ve korozyonunu hızlandırmakta ve hücre ömrünü kısaltmaktadır [50].

2.5.3. Katı oksit yakıt hücresi

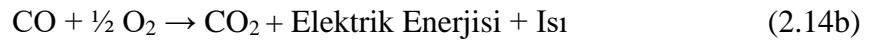
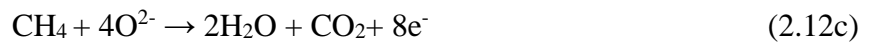
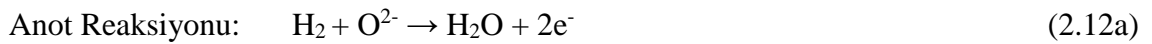
Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH) elektrolit olarak zirkonyum oksit (ZrO_2) kullanılmaktadır. Elektrolite %8-9 kadar itriyum oksit (Y_2O_3) ilavesi ile yalıtkan olan zirkonyuma iletkenlik kazandırılmaktadır. Elektrolitteki iyonik iletim, oksijen iyonları ile sağlanmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 900-1000 °C aralığındadır ve verimleri normal koşullarda %50–60 civarındadır. Kojeneratif uygulamalar ile birlikte verim %80–85

seviyelerine ulaşabilmektedir. Genellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır ve yüksek çalışma sıcaklığı soy metal katalizör kullanımını gerektirmemektedir. Hücre elektrotları çok yüksek çalışma sıcaklığına dayanabilmesi adına seramikten yapılmaktadır ve elektrolit olarak katı elementler kullanıldığından dolayı elektrolitte buharlaşma ya da azalma görülmemektedir. Çok yüksek çalışma sıcaklığı metanın kapsamlı yakıt işlemleri gerektirmeden doğrudan kullanılabilmesini sağlamaktadır. Fakat hücre üretiminin zor ve maliyetinin oldukça yüksek olması sebebiyle özellikle ticari olarak en az gelişme gösteren yakıt hücresi tipidir [51, 52].

Eş 2.12, 2.13 ve 2.14'te görüldüğü üzere yakıt olarak H₂, CO ve CH₄ ile çalışılabilmektedir. Ağırlıklı olarak CO ile birlikte hidrojen kullanılır ve reaksiyon ürünü olarak su buharı ve CO₂ ortaya çıkmaktadır. Bir KOYH'nin genel işletim prensibi Şekil 2.7'de verilmektedir [52].



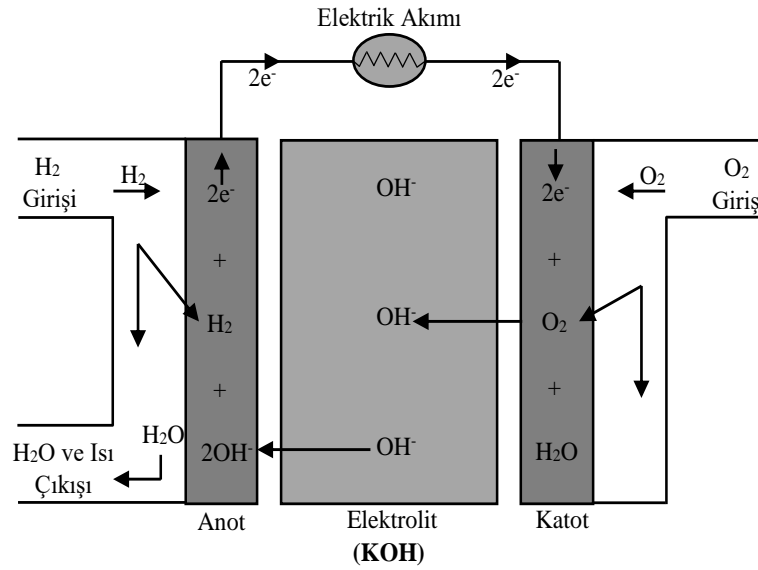
Şekil 2.7. Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi



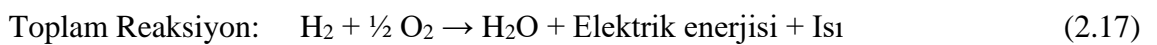
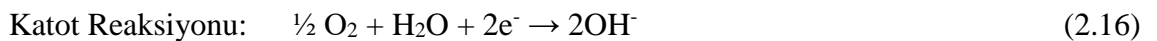
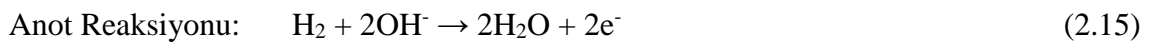
2.5.4. Alkali yakıt hücresi

Geliştirilen ilk yakıt hücresi tipi olmakla birlikte, NASA uzay programlarında geniş kullanım olanağı bulmuştur. Alkali yakıt hücrelerinde (AYH) elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı, elektrolit olarak kullanılan KOH'nin derişimine bağılı olarak değışmektedir. Ağırlıkça %85 KOH kullanıldığında çalışma sıcaklığı 250 °C olabilirken, ağırlıkça %35-50 KOH kullanıldığında bu değer 120°C'den az olmaktadır. Genellikle çalışma sıcaklığı 23-70°C arasında olacak şekilde dizayn edilmektedir. Bu sıcaklık değerinde verimi %60'lara kadar çıkabilmektedir ve düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle kojeneratif dönüşüm imkanı oldukça sınırlıdır.

Üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar Eş. 2.15, 2.16 ve 2.17'de verilen AYH'lerde, iletkenlik hidroksil (OH⁻) iyonları ile sağlanmaktadır. Anotta hidrojen, hidroksil iyonları ile birleşerek su buharı oluşumu ve elektron üretimi sağlanmaktadır. Katotta oluşan hidroksil iyonları ise oksijen, su ve elektronların reaksiyonu ile üretilmesinin ardından Şekil 2.8'de görüldüğü üzere tekrar anoda gönderilmektedir [53, 54].



Şekil 2.8. Alkali yakıt hücresi şematik gösterimi



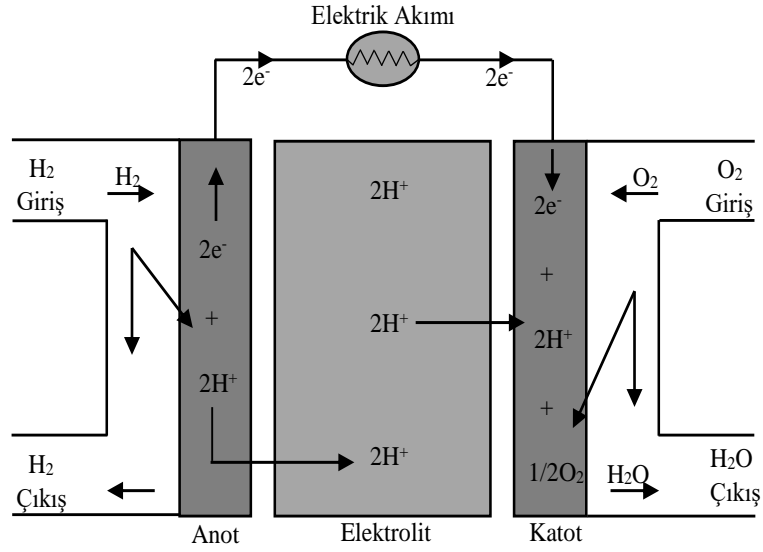
Anotta önemli oranda su oluşmaktadır. Katoda doğru olan su hareketi elektroliti seyreletmekte ve bu durum hücre iletkenliğini azaltarak performansının düşmesine

sebeptir. Bu problemi çözmek için iki farklı yöntem mevcuttur. Söz konusu yöntemlerden biri, suyun buharlaştırılarak ısının uzaklaştırılmasını sağlayacak şekilde elektrolitin sirküle edilmesidir. Diğer yöntem ise su buharının taşınabilmesini sağlayacak biçimde hidrojen gazının sirküle edilmesidir. Bu ikinci durumda ısı, soğutucunun sirküle edilmesi suretiyle uzaklaştırılmaktadır. Katalizör olarak nikel, gümüş, metal oksitler ve soy metaller kullanılabilir. Ayrıca AYH, yakıtta yer alan karbondioksit için çok duyarlıdır. Çünkü karbondioksit, elektrolitte yer alan potasyum hidroksit ile tepkimeye girebilir ve elektroliti tükettiği gibi, elektrotları da olumsuz yönde etkilemektedir [55].

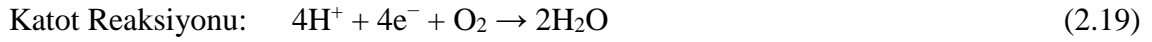
2.5.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi

İlk polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH) General Electric tarafından 1950'lerde NASA için geliştirilmiştir. Sistemde bir katı polimer elektrolit membran, iki platin katalizörlü karbon yapıları elektrot arasına yerleştirilmiştir. Diğer yakıt hücrelerine göre daha fazla güç yoğunluğu, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptir. Ayrıca hızlı cevap süresi, yüksek güç yoğunluğu ve kompakt yapıları; taşıt uygulamalarında ve bazı durağan uygulamalarda tercih sebebi olmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 60-80°C aralığında olup verimleri %50'ler seviyesindedir.

PEMYH'de, elektrotlar karbon yapıları olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. Bu ince polimer membran yalnızca proton geçişine izin vermektedir. Üzerinde oluşan reaksiyonlar Eş. 2.18, 2.19 ve 2.20'de verilen PEMYH'de anoda beslenen hidrojen, elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlarına ayrılmaktadır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektronlar dış devreden geçerek elektrik enerjisi üretimini sağlamaktadırlar. Havadan sağlanan oksijen, katoda beslenerek hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek su oluşumu sağlanmaktadır (Şekil 2.9) [56].



Şekil 2.9. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi şematik gösterimi



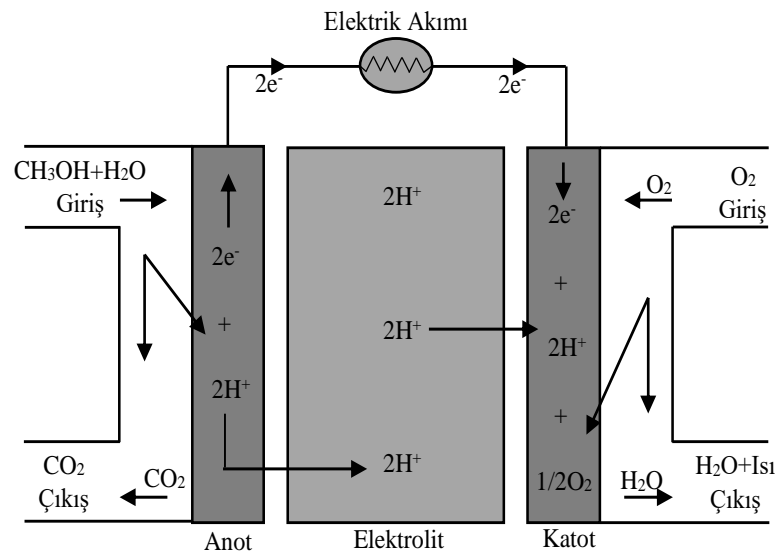
Katı membrandan oluşan bu yakıt hücresinde, diğer yakıt hücresi çeşitlerinde olduğu gibi iyon geçirimsizliği oldukça önemlidir. İyon geçirimsizliğinin istenilen düzeyde olması amacıyla membranın bir nem seviyesinde tutulması gerekmektedir ve bu amaçla sisteme hidrojen ve hava, genellikle bir nem ünitesinden geçirilerek gönderilmektedir. Bu nem seviyesinin denetlenmesi ve sağlanması için sistemde genellikle su yönetimini sağlayan ünite yer almaktadır. Aksi halde (gerekli nemin sağlanamaması durumunda) sistem performansının düşmesinin yanı sıra, membran zarar görebilmektedir [57].

Katalizör olarak soy metallerin kullanılması (genellikle Pt) sistemin maliyetini arttırmaktadır. Pt katalizörlerin, karbon monoksitine karşı çok duyarlı olmaları sebebiyle, yakıtta yer alabilecek karbondioksitin ayrıştırılması gerekmektedir. Bu durum ilave proses ve maliyete neden olmaktadır. Bu probleme karşı, yapılan bazı tasarımlarda karbon monoksit duyarlılığı azaltmak amacıyla farklı metal katalizörler tasarlanmaktadır [58, 59].

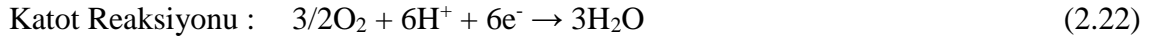
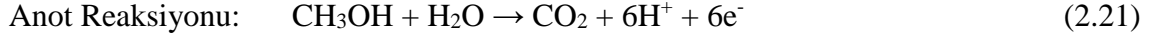
2.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

Çalışma prensibi olarak PEMYH'ye benzerlik göstermektedir ve bazı kaynaklarda ise PEMYH'nin çeşidi olarak verilmektedir. PEMYH'den temel farklılığı herhangi bir dönüştürücü gerektirmeksizin metanolün yakıt olarak kullanılabilmesidir. Yakıt olarak kullanılan metanol, genellikle su ile karıştırılarak sisteme doğrudan beslenmektedir. Metanolün su ile karıştırılarak kullanılması membranın nemlendirilmesi için oldukça önemli bir artıdır. Metanol, yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere tercih nedeni olabilecek birçok özelliğe sahiptir. Atmosferik koşullar altında sıvı formda olması ve hidrojene kıyasla çok daha kolay depolanabilmesi, her oranda su ile karışabilmesi, yüksek dönüşüm hızı, yüksek enerji yoğunluğu bu özellikler arasındadır. Çalışma sıcaklığı PEMYH'ye göre biraz yüksek olup 80–130°C aralığındadır ve verimleri ise %40 seviyesindedir [60].

Üzerinde oluşan reaksiyonlar Eş 2.21, 2.22 ve 2.23'te verilen doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) oldukça basit yapılı enerji sistemleri olup çalışma prensibi metanolün, karbondioksit oluşturmak üzere bir katalizör tabakası üzerinde yükseltgenmesine dayanmaktadır. Anotta metanolün elektrokimyasal bir reaksiyon ile parçalanması sonucu hidrojen iyonu, elektron ve karbondioksit oluşmaktadır. Hidrojen iyonları, proton seçici membrandan katoda geçer ve elektronların ise dış devreden katoda geçmesi sağlanarak elektrik enerjisi üretimi sağlanır. Şekil 2.10'da görüldüğü üzere katoda gelen hidrojen iyonları, elektronlar ve aktif ya da pasif olarak beslenen oksijen reaksiyonu ile su oluşumu sağlanmaktadır [61].



Şekil 2.10. Doğrudan metanol yakıt hücresi şematik gösterimi



Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, anotta gerçekleşen metanolün yükseltgenmesi bir seri reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Eş. 2.24'te görüldüğü üzere metanol 2e^- vererek formaldehite, ardından formaldehit 2e^- vererek formik aside, son olarak formik asit 2e^- vererek karbondioksite dönüşmektedir. Bu yükseltgenme adımları Şekil 2.11'de verilmektedir. Metanolün yükseltgenme reaksiyonları sonucu oluşan formaldehit, formik asit ve karbon monoksit DMFH'de katalizör olarak kullanılan platini zehirlenmektedir [11].

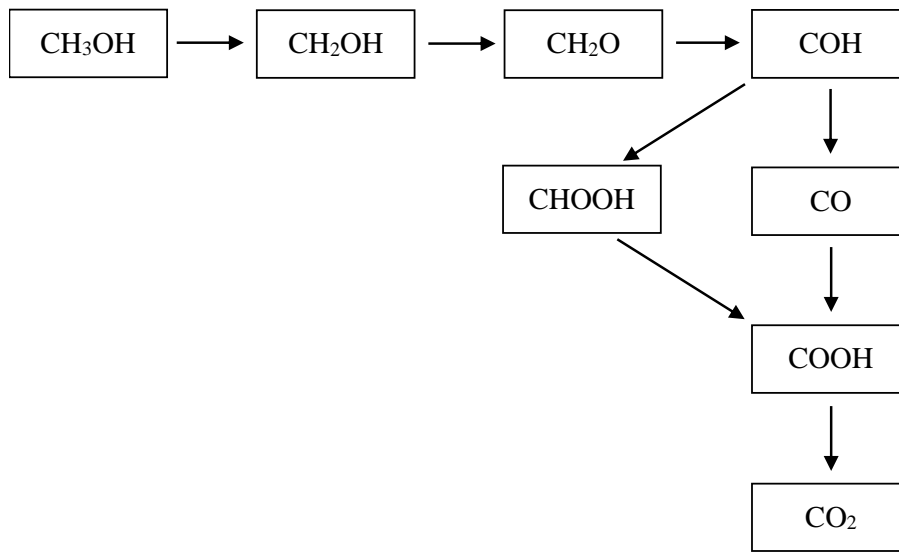
Metanolün formaldehite dönüşümü:



Formaldehitin formik aside dönüşümü:



Formik asidin karbondioksite dönüşümü:



Şekil 2.11. Anotta metanolün yükseltgenme adımları

2.6.1. Doğrudan metanol yakıt hücresinin avantajları ve dezavantajları

Polimer elektrolit membran esaslı DMYH güç üretimi gelecek için oldukça umut vaad edici bir sistem olarak ön plana çıkmaktadır. Sistemin en önemli problemi, metanolün elektrokimyasal reaksiyonunun yavaş kinetiğe sahip olması ve elektrolit içerisinden katoda geçerek sistem performansını azaltmasıdır. Metanol geçişi hücre sıcaklığı, yakıt derişimi ve akış hızı gibi parametrelerin iyileştirilmesiyle giderilmektedir. Doğrudan metanol yakıt hücresinin başlıca avantajları ve dezavantajları aşağıda sırasıyla verilmiştir [11, 62].

Avantajları:

- Daha az yakıtla daha fazla enerji üretilebilmesi,
- Çevre kirliliğine neden olmaması,
- Hareketli parça içermediği için sessiz çalışabilme özelliğine sahip olması,
- Yüksek teknoloji sistemleri için yüksek kalitede elektrik enerjisi üretebilmesi,
- Etanol gibi daha büyük molekülü alkoller ile de çalışabilmesi,
- Yakıtın doğrudan kullanılabilmesi ve dolayısıyla yakıt işleme sistemine ihtiyaç duyulmaması,
- Yakıt işleme için enerji tüketimi olmadığından sistem veriminin yüksek olması,
- Yakıtın hücreye direkt sıvı olarak beslenebilmesi,
- Küçük hacimli, hafif ve ucuz olması,
- Yakıt dağıtımı için mevcut alt yapının kullanılabilmesi,
- Yüksek enerji yoğunluklu metanolün depolanmasının ve taşınmasının kolay olması,
- Metanolün en basit organik sıvı yakıt olması,
- Doğrudan sıvı metanol kullanımı, geleneksel pillerde olduğu gibi elektrikle şarj zorunluluğunu ortadan kaldırması olarak sıralanabilmektedir.

Dezavantajları:

- Metanolün, polimer elektrolit membran içinden iyonlarına ayrılmadan katot tarafına geçmesi nedeniyle yakıt verimini azaltması, dolayısıyla performansı düşürmesi,
- Anot katalizör tabakasından karbondioksitin sıvı yakıt içinden kabarcıklar halinde uzaklaşmasının sistem performansını düşürmesi.
- Zayıf anot kinetiği ve anotta çok sayıda yan reaksiyon olması,

- Reaksiyon ara ürünlerinin adsorplanarak anot katalizörünü zehirlemesi,
- Hücre verimi ve güç yoğunluğu açısından düşük performansa sahip olması ve geliştirme çalışmalarına daha fazla ihtiyaç duyulması,
- Pt katalizörün yüksek maliyeti şeklinde sıralanabilmektedir.

2.6.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi uygulama alanları

DMYH'nin taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı durumunda bu cihazların şarj edilme problemi tamamen ortadan kalkacaktır. Çünkü yakıt bittiğinde şarj etme yerine sadece yakıt kartuşu değiştirilerek sürekli enerji sağlamak mümkün olacaktır. Buna ek olarak düşük çalışma sıcaklığına sahip olması, sıvı yakıt beslemesinin doğrudan uygulanması ve metanolün enerji yoğunluğu (5540 W-saat/kg), şarj edilebilir pillerde kullanılan lityum polimer ve lityum iyon pilleri (600 W-saat/kg) ile kıyaslandığında yaklaşık 10 kat fazla olması DMYH'lerin düşük ve orta dereceli güç uygulamalarında kullanılabilmesini olanaklı hale getirmektedir. Özellikle dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarında kullanımı oldukça uygundur. Bu teknolojik gereçlerin çalışma özellikleri dikkate alındığında; çalışma sıcaklığı, yakıt imkânı ve hızlı cevap verme gibi önemli özelliklerini DMYH karşılayabilmektedir. Ayrıca yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemi gibi uygulama alanlarındaki çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir [63, 64]. Aşağıda bazı DMYH uygulamaları görülmektedir.

Şekil 2.12'de verilmiş olan Ultracell tarafından geliştirilen doğrudan metanol yakıt hücresi şu anda askeri uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanmıştır. İlerleyen zamanlarda dizüstü bilgisayarlarda da kullanılacağı düşünülmektedir. 20 ile 100 watt arasında imal edilebilmektedir [65].



Şekil 2.12. Ultracell firması tarafından geliştirilen DMYH harici güç kaynağı

Şekil 2.13'te Toshiba tarafından üretilen ve DMYH kullanarak çalışabilen bir mp3 player ve Dynario adı verilen cep telefonu şarj edebilen bir güç istasyonu verilmiştir. Burada kullanıcılar sadece kapağı açıp yakıt dolumunu sağlamaktadırlar. Ürettiği güç ve kullanım süresi hakkında herhangi bir bilgi verilmemiştir. Şekilde ayrıca, Toshiba'nın geliştirdiği dünyanın en küçük doğrudan metanol yakıt hücresini verilmektedir. Mp3 çalar ve telsiz kulaklıklar gibi elektronik aletler için geliştirilen 5 cm boyundaki hücrenin eni 32,2 cm, kalınlığı 4,5 mm ve ağırlığı 8,5 gram olup 2 santilitre metanol ile 20 saat süre ile 100 mW güç sağlamaktadır [66-68].



Şekil 2.13. Toshiba tarafından üretilen DMYH ile çalışan mp3 çalar, Dynario adlı güç istasyonu ve dünyanın en küçük DMYH güç istasyonu

Ayrıca bazı şirketlerin dizüstü bilgisayarlar için ortaya koydukları DMYH prototipleri Tablo 2.3'verilmiştir [64, 69].

Tablo 2.3. Dünya çapında birçok şirket tarafından tanıtılan DMYH ile çalışan dizüstü bilgisayar prototipleri

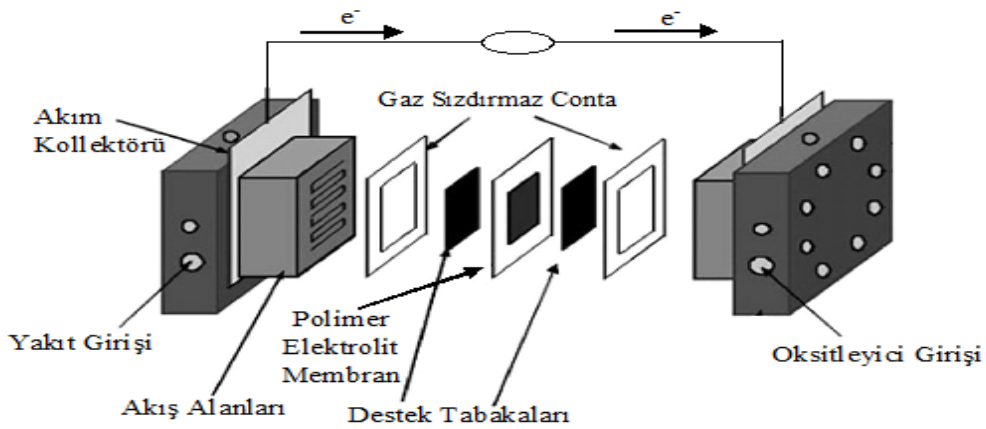
| Şirket | Tarih (Ay, Yıl) | Güç Çıkışı (W) | Ağırlık | Hacim | Metanol Derişimi (%wt.) |
|---------|-----------------|----------------|---------|---------------------------|-------------------------|
| Toshiba | 3, 2003 | 12-20 | 900 g | 825 mL (275x75x40mm) | 3-6 |
| NEC | 6, 2003 | 24-24 | 893 g | 2916 mL (270x270x40mm) | 10 |
| Antig | 3, 2005 | 10 | 435 g | 730 mL (190x128x30mm) | 10-15 |
| LG | 9, 2005 | 25 | <1 kg | <1 L | Açıklanmamış |

Tablo 2.3.(devamı) Dünya çapında birçok şirket tarafından tanıtılan DMYH ile çalışan dizüstü bilgisayar prototipleri

| Şirket | Tarih (Ay, Yıl) | Güç Çıkışı (W) | Ağırlık | Hacim | Metanol Derişimi (%wt.) |
|-----------------------|-----------------|---|---------|-----------------------------------|-------------------------|
| Samsung Electronics | 12, 2006 | 20 | 800 g | 1527 mL (218x68x103mm) | Açıklanmamış |
| Sanyo Electric ve IBM | 5, 2005 | Hibrit 12 (Sadece DMYH ile) 72 (Li-iyon batarya ile kombinasyonu) | 2,2 kg | 1218-4111 mL (270x282x16-54mm) | Açıklanmamış |

2.6.3. Doğrudan metanol yakıt hücresinin bileşenleri

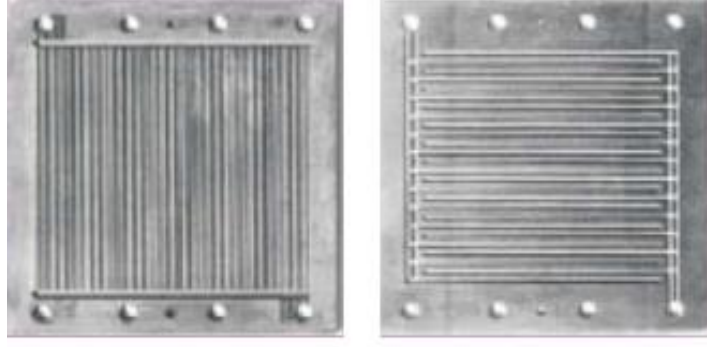
Yakıt hücreleri Şekil 2.14’te belirtildiği gibi akış alanları/akım kollektörleri, destek tabakası, polimer elektrolit membran ve katalizör tabakasından oluşmaktadır.



Şekil 2.14. Yakıt hücresi bileşenlerinin şematik olarak gösterimi

2.6.3.1. Akış alanları/akım kollektörleri

Bu plakanın, yakıt hücrelerinde bulunan akış alanını sağlamak ve akım kollektörü olmak gibi iki ayrı görevi bulunmaktadır. Tekli bir yakıt hücresinde, bu plaka iki adet olup hücrenin son elemanıdır ve destek plakaları ile iyi bir yüzey teması sağlamaktadırlar. Hafif ağırlıkta, güçlü, gaz sızdırmaz kompozit plakalar geliştirilmiş olmasına rağmen genellikle kullanılmakta olan grafit ya da metaller gibi elektron iletimi yüksek olan malzemelerdir (Şekil 2.15).



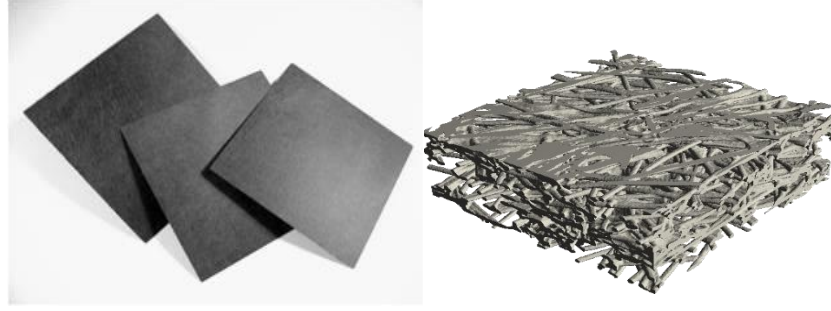
Şekil 2.15. Yakıt hücrelerinde kullanılan paslanmaz çelik akış alanı/akım kollektörü

Plakanın ilk görevi gaz akış alanını sağlamaktır. Plakanın destek katmanına bakan yüzüne kanallar açılmıştır ve kanallar yakıt hücresinin girişinden çıkışına kadar reaktant gazının taşınmasında kullanılmaktadır. Plakadaki kanalların genişliği ve derinliği reaktant gazların dağılımında oldukça etkili olmaktadır. Akış alanı tasarımı, nemlenmesi amacıyla membrana gerekli suyun sağlanması ve katotta ise suyun uzaklaştırılması göz önünde bulundurularak yapılmaktadır.

Plakanın ikinci görevi ise akım kollektörü olmasıdır. Tekli yakıt hücresinin başında ve sonunda bulunup bir dış devre ile birbirine bağlanarak elektron iletimini sağlamaktadırlar [70].

2.6.3.2. Destek tabakası

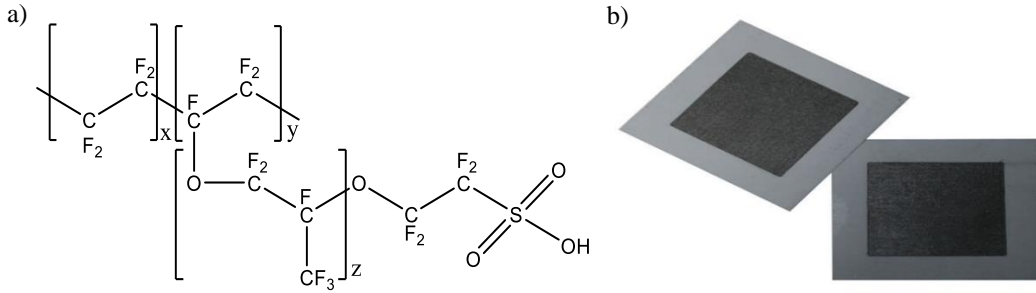
Destek tabakaları (Şekil 2.16), biri anotta diğeri ise katotta olmak üzere katalizör tabakası ile akış alanı plakası arasında bulunmaktadır. Anottan çıkışta ve katoda girişte elektronları geçirebilen, karbon gibi bir malzemeden yapılmaktadırlar. DMFH'lerde, anot ve katot destek tabakası olarak gözenekli karbon ya da karbon kağıdı yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalınlıkları tipik olarak 100-300 mikron arasında olup kullanılan materyalin gözenekli yapısı, reaktant gazlarının katalizöre difüzyonunu sağlamaktadır. Destek tabakaları ayrıca yakıt hücresinin çalışması süresince suyun idaresini de desteklemektedir. Suyun miktarının oldukça düşük ya da oldukça yüksek olması sistemin çalışmasını durdurabileceğinden dolayı destek tabakası membran için gerekli miktarda su buharına izin vermeli ve böylece membranın nemliliğinin korunması sağlanmalıdır. Ek olarak katotta oluşan sıvı haldeki suyun hücre dışına atılmasını ve katotta taşkın oluşmamasını sağlamaktadır [70].



Şekil 2.16. Yakıt hücrelerinde kullanılan destek tabakası ve yapısı

2.6.3.3. Polimer elektrolit membran

Polimer elektrolit membran(Şekil 2.17b), anot ve katot katalizör tabakaları arasında bulunmaktadır. DMYH’de kullanılan membranların kimyasal ve mekaniksel stabilite, metanol geçirgenliğine izin vermemesi, proton geçirimine izin verip elektron geçimini engelleme gibi özelliklerine sahip olması gerekmektedir [11]. Bu özellikleri taşıyan materyaller arasında en yaygın olarak kullanılanı Nafion (DuPont)’dur (Şekil 2.17a).



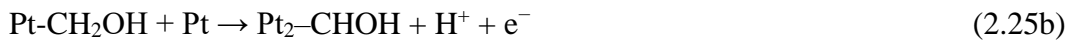
Şekil 2.17. Nafionun kimyasal yapısı (a) ve polimer elektrolit membran (b)

Kalınlığı 50-175 mikron arasında değişen bu materyal politetrafloroetilenin (Teflon) sülfonlanması sonucu oluşmaktadır. Sulu bölgelerde H^+ iyonları SO_3^- iyonları üzerinde taşınarak hareket edebilmektedir. İnce materyal kullanımı sayesinde proton geçişi kolaylaşmaktadır. Fakat sistemde istenmeyen metanol geçişi de aynı zamanda oluşmaktadır. Bunu önlemek amacıyla Nafion 117 kullanılmaktadır. Nafion 117 daha kalın olduğundan dolayı metanol geçişini önemli ölçüde engellemektedir. Bu durumda da proton geçişi zorlaşmaktadır. Bu durum ve Nafion’un yüksek maliyeti nedeniyle alternatif arayışları sürmektedir [70].

2.6.3.4. Katalizör tabakası

Katalizör tabakası anot ve katotta olmak üzere membran ile destek tabaka arasında bulunmaktadır. DMYH'lerde yakıt olarak metanol kullanıldığı için anot katalizör tabakasında metanolün oksidasyon reaksiyonu (MOR), katotta ise, oksijenin indirgeme reaksiyonu (ORR) meydana gelmektedir. Metanol kullanımının birçok avantajı olmasına karşı asidik ortamda zayıf elektrokimyasal aktivite sergilemektedir. Bu problemin çözümü için Pt ve Pt'nin diğer metallerle birlikte katalizör olarak kullanılması en yaygın çözümdür. Her elektrot küçük Pt parçacıkları ile bağlanmış olan gözenekli geçirgen karbon içermektedir ve reaktant gazları difüzyon ile elektrottan katalizöre ulaşmaktadır. Pt ve karbonun her ikisi de elektronları iyi iletmektedir ve böylece elektronlar elektrot boyunca serbestçe hareket edebilmektedir. Pt parçacıklarının boyutlarının küçük olması sebebiyle yüzey alanları oldukça geniştir. Bu geniş Pt yüzey alanı elektrot reaksiyonlarının gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır. Bu durum yakıt hücresinde elektron akışının sağlanmasında önemli bir etken olmaktadır [70].

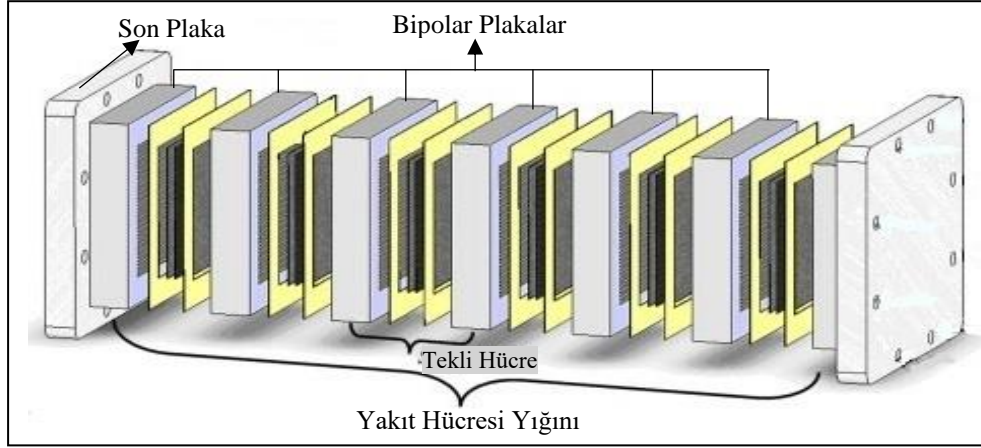
DMYH'lerde platin katalizörler aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü üzere CO zehirlenmesine uğrayabilmektedirler. Eş. 2.25'de görülen reaksiyonda görülen Pt-CO bileşeni sebebiyle Pt katalizör zehirlenmektedir. Bunu önlemek amacıyla kullanılan en yaygın yöntem katalizör olarak platin ile birlikte rutenyum kullanılmasıdır (Eş. 2.26) [10].



Bu durumda, Platin-Rutenyum (Pt-Ru) gibi karbon destekli veya desteklenmeyen bimetalik platin bazlı katalizörler, metanolün oksidasyonu için en umut verici materyal olarak düşünülmüştür. Buna rağmen bu katalizörlerin maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle alternatif arayışları devam etmektedir.

2.6.3.5. Yakıt hücresi yığını

Yakıt hücreleri seri ya da paralel olarak bağlanabilmektedirler. Seri bağlandığında daha yüksek voltaj üretirken, paralel bağlandığında ise daha yüksek akım oluşturmaktadırlar. Birbirlerine seri ya da paralel bağlı yakıt hücreleri yakıt hücresi yığını olarak isimlendirilmektedir. Bir yakıt hücresi yığınının şematik gösterimi Şekil 2.18’de verilmektedir.



Şekil 2.18. Bir yakıt hücresi yığınının şematik gösterimi

Tekli yakıt hücresinin çıkış gerilimi 1,16 V'tan daha azdır. Pek çok uygulamada bu değerden daha yüksek değerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin ticari bir elektrik motoru 200-300 V'a ihtiyaç duymaktadır ve gerekli olan bu gerilim değeri yakıt hücrelerinin birbirine seri olarak bağlanması ile elde edilebilmektedir.

Yığının tüm hacmini ve ağırlığını azaltmak için her hücrede bulunan iki adet akım kollektörü yerine bipolar plaka olarak adlandırılan materyal bulunmaktadır. Bipolar plakaların bir tarafı hücrenin anot kısmını diğer tarafı ise hücrenin katot kısmını oluşturmaktadır. Plakanın iki tarafında da yakıt ve oksitleyicinin düzgün dağılmasını ve akışını sağlamak için akış kanalları bulunmaktadır. Anot akış kanallarında hücrenin anot kısmında tepkimeye girecek metanol ve su karışımı taşınırken, katot akış kanallarında ise katot katalizör tabakasında tepkimeye girecek oksidant ve elektronlar taşınmaktadır. Dolayısıyla bipolar plakanın gaz geçirmez malzemeden yapılması gerekmektedir. Gaz ayrışımı olmazsa, elektronlar direkt olarak oksijenden hidrojene geçer ve elektronlar harici devreden dolaşmazlar. Ayrıca bipolar plakanın iyi bir iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Çünkü bipolar plakanın anot kısmındaki elektronlar, bipolar plakanın katot kısmına iletilmelidir. Bu sebeple plaka üretiminde grafit veya metaller

kullanılmaktadır. Dış kısmında ise elektrik iletkenliği yüksek olan altın veya gümüş kaplama kullanılabilir.

2.6.4. Doğrudan metanol yakıt hücreleri için katalizör sentezine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar

Erin ve ark. vulcan karbon karışımına derişik nitrik asit (HNO_3) ile ön işlem uygulayarak yüzeyinde fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamışlardır. Ardından PtCl_4 tuzu içeren etilen glikol ile karıştırılıp çözelti pH'ı 8 olana kadar 1,0 M sodyum hidroksit (NaOH) eklenmesinin ardından sodyum borhidrür (NaBH_4) ile Pt'nin indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan katalizör camsı karbon elektrot yüzeyine damlatılıp elektrodun kurutulması sağlanmıştır. Hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonuna yönelik davranışı 0,5 M metanol (CH_3OH) içeren 0,5 M sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içerisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri (DV) ile incelenmiştir. Ölçümlerden önce sistemden çözünmüş oksijenleri uzaklaştırmak için 30 dakika azot gazı geçirilmiştir. Hazırlanan katalizörün kristal yapısının karakterizasyonu X-Işını Difraktometresi (XRD) ile, nanopartiküllerin morfoloji ve boyut dağılımı Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Katalizörün katalitik performansı 0,5 M CH_3OH içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1000 s +0,49 V, +0,50 V ve +0,59 V potansiyellerinde kronoamperometrik ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar ile hazırlanan Pt@VC'nin ticari olarak temin edilebilen Pt/C'den daha yüksek katalitik aktiviteye ve yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum yakıt hücrelerinin gelişimi için karbon yapılarının işlevselleştirilmesinin önemini ortaya koymaktadır [71].

Yang ve ark. tarafından indirgenmiş grafen oksit üzerine paladyum (Pd), bakır (Cu) ve kobalt (Co) içeren üçlü metal katalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörden 2 mg alınıp 500 μL su, 500 μL etanol ve 40 μL %5'lik nafion çözeltisi içinde dağıtılmıştır. Hazırlanan karışımdan 5 μL alınıp camsı karbon elektrot yüzeyine damlatılıp kurutulmuştur. Hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonuna yönelik davranışı 1,0 M CH_3OH içeren 1,0 M KOH çözeltisi içerisinde -0,8 V ile +0,2 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında DV ile incelenmiştir. Ölçümlerden önce sistemden çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika azot gazı geçirilmiştir. Hazırlanan katalizörün kristal yapısı XRD ile, nanopartiküllerin boyut ve morfolojisi TEM ile analiz edilmiştir. Katalizörün katalitik performansı 1,0 M CH_3OH içeren 1,0 M KOH çözeltisi içerisinde

5000 s $-0,2V$ potansiyelinde kronoamperometrik ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, hazırlanan katalizörün metanol elektrooksidasyonuna karşı yüksek aktiviteye ve stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir [72].

Xu ve arkadaşları tarafından 1:1, 2:1 ve 1:2 oranlarında Paladyum-Rutenyum (PdRu) kompozitleri hazırlanmıştır. Sentezlenen materyallerden her biri için ayrı ayrı 10 μL alınıp camsı karbon elektrot yüzeyine uygulanmıştır. Elektrodun etüvde $65\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmasının ardından hazırlanan materyalin metanol oksidasyonuna yönelik davranışı 1,0 M CH_3OH içeren 1,0 M KOH çözeltisi içerisinde $-0,9\text{ V}$ ile $+0,3\text{ V}$ potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında DV ile incelenmiştir. Yüzey morfolojileri TEM ile, kristal yapı özellikleri XRD ile incelenmiştir. Katalizörün elektrokimyasal aktivitesini yorumlayabilmek adına elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplanmıştır. Son olarak katalizörün dayanıklılığı, $-0,4\text{ V}$ 'ta 3600 s gerçekleştirilen kronoamperometri ölçümleriyle test edilmiştir. Deneysel sonuçlar, elde edilen PdRu nanopartiküllerinin alkali ortamda Pd ve ticari Pd/C'den daha yüksek aktiviteye ve metanol elektrooksidasyona karşı yüksek stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir [73].

Mehek ve ark. tarafından hidrotermal yöntem ile kobalt metal organik kafes (Co-MOF) sentezlenmiştir ve ayrı olarak Hummer yöntemi ile sentezlenen grafen oksit ile DMF içerisinde karıştırılmıştır. Ardından çözelti Teflon kaplı otoklav içerisinde $120^{\circ}C$ 'de 36 saat boyunca ısıtılmıştır. Toplanan kristallerden 2 mg, 20 μL %5'lik nafion ve 100 μL etanol ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltinin 15 μL 'si camsı karbon elektrot yüzeyine uygulanmıştır. Hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonuna yönelik davranışı 3,0 M CH_3OH içeren 1,0 M KOH çözeltisi içerisinde $-0,4\text{ V}$ ile $+0,4\text{ V}$ potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri ile, hazırlanan katalizörün kristal yapısı XRD ile, yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Katalizörün katalitik performansı 4000 s $+0,1\text{ V}$ potansiyel uygulanarak kronoamperometrik ölçümlerle incelenmiştir. Sonuç olarak hidrotermal yöntem ile sentezlenen Co-MOF katalizör, Pt katalizör ile rekabet edememesine rağmen düşük maliyete ve kabul edilebilir bir katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [74].

Fan ve ark. tarafından Pt/TiO₂-C katalizörü hazırlanmıştır. Katalizörün hazırlanması için 2,5 mL titanyum izopropoksit, 5,0 mg üre içeren 50 mL %95'lik etanol çözeltisine damla damla ilave edilmesinin ardından reaksiyon karışımı gece boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım $80^{\circ}C$ 'de vakum altında kurutularak titanyum üre karışımı elde edilmiştir. Bu karışım 2 saat boyunca $900^{\circ}C$ 'de yüksek saflıkta Argon gazı

altında ısıtılmıştır. Hazırlanmış olan $\text{TiO}_2\text{-C}$ tozu 50 mL saf su içerisinde dağıtılmasının ardından 35 mM H_2PtCl_4 eklenerek bir saat karıştırılmıştır. İndirgeme işlemi 0,2 M 10 mL NaBH_4 ile gerçekleştirilmiştir ve son karışım sırasıyla süzülüp, yıkanıp, kurutulmuştur. Hazırlanan $\text{Pt/TiO}_2\text{-C}$ katalizörünün 5 mg'ı, 5 μL nafion içeren 1 mL saf su içerisinde dispers edilip 5 μL 'si camı karbon elektrot yüzeyine damlatılmıştır. Metanol oksidasyonuna yönelik davranışı 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında DV ile incelenmiştir. Karakterizasyon işlemleri ise XRD ve TEM ile gerçekleştirilmiştir [75].

2.7. Elektrokimya ve Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimya, maddelerin elektrik enerjisi ile etkileşime girmesi sonucu oluşan fiziksel ve kimyasal bütün değişimleri inceleyen bilim dalı olarak tanımlanmaktadır. Elektrokimyasal tepkimelerin temeli yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelere dayanmaktadır. Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde elektron alışverişi söz konusu olup elektron veren tür yükseltgenirken, elektron alan tür indirgenmektedir ve bu tepkimeler eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir.

Elektrokimyasal hücrede yükseltgenme anot yüzeyinde, indirgenme katot yüzeyinde gerçekleşmektedir. Benzer şekilde bir elektrotta indirgenme gerçekleşirken diğer elektrotta yükseltgenme gerçekleşmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal hücrede belirli bir miktarda elektron iletimi oluşmaktadır ve elektron iletimi sonucu elektrik akımı ortaya çıkmaktadır [76, 77].

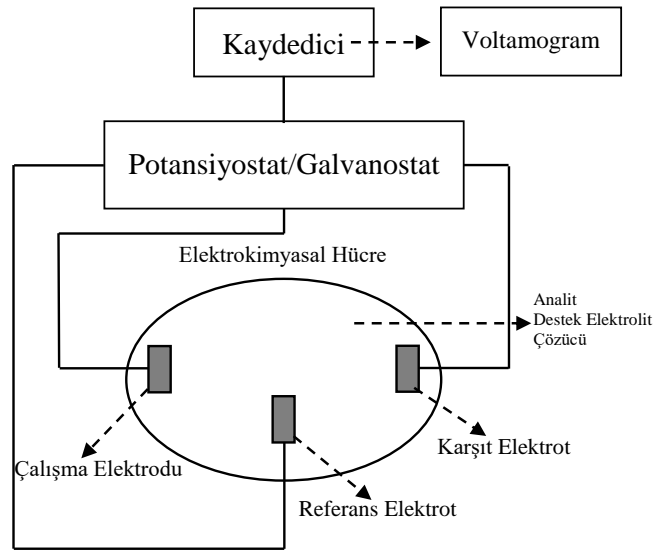
Elektroanalitik tekniklerin temeli çözelti-elektrot sistemine elektriksel bir etki uyguladığında sistemde meydana gelen değişimin ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler ve analiz ortamının tamamında gerçekleşen yöntemler olarak iki temel gruba ayrılmaktadır [78]. Bu tez çalışması kapsamında, katalizör ihtiva eden modifiye elektrotların hazırlanması ve elektrotların performanslarının test edilmesinde elektroanalitik yöntemlerden voltametri kullanılmıştır.

2.8. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımın ölçülmesi temeline dayanan bir elektroanalitik yöntemdir. 1922 yılında Çekoslovak bilim adamı Jaroslav Heyrovski

tarafından keşfedilmiştir. Heyrovski civayı elektrot olarak kullanmış ve civa yüzeyinde çeşitli türlerin yükseltgenme ve indirgenme davranışlarını incelemiştir. Voltametri; yükseltgenme ve indirgenme süreçleri, yüzeylerde adsorpsiyon olaylarının aydınlatılması, elektrot tepkime mekanizmalarının aydınlatılması, modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron transfer mekanizmalarının belirlenmesi gibi çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [79].

Voltametrik sistemler Şekil 2.19’da görüldüğü üzere elektrokimyasal hücre, potansiyostat/galvanostat ve kaydedici olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücre; ölçüm çözeltisi, çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot gibi sistem bileşenlerini içerirken; potansiyostat/galvanostat ise çalışma elektroduna gerilim ve akım uygulanması ve bunun sonucunda elektrot yüzeyinde oluşan değişimleri algılamak için kullanılmaktadır [78].



Şekil 2.19. Voltametrik ölçümlerin gerçekleştirildiği bir analiz sisteminin şematik görünümü

Elektrokimyasal ölçümlerde maddenin elektrot yüzeyine aktarımı elektriksel göç, karıştırma veya difüzyon yoluyla oluşmaktadır. Elektriksel göç, elektrotlar arasında gerilim uygulanmasının ardından anyonların anoda katyonların ise katoda hareket etmesi olarak tanımlanmaktadır. Karıştırma yöntemi ile maddenin elektrot yüzeyine aktarımı elektrot hareketinden ya da analiz ortamının mekanik yöntemlerle karıştırılması ile gerçekleşen kütle aktarım türüdür. Difüzyon ise derişim farklılıklarından dolayı gerçekleşen kütle aktarım yolu olarak karşımıza çıkmaktadır.

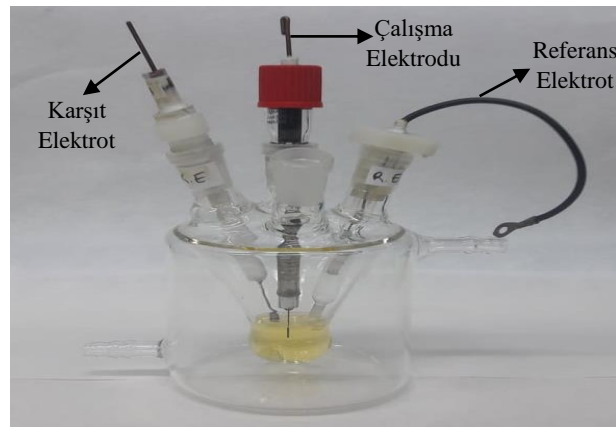
Ölçüm çözeltisinde atmosferdeki oksijen, çözünmüş olarak bulunabilmektedir ve bu çözünmüş oksijenin çalışma elektrodu yüzeyinde indirgenmesi ölçüm sonuçlarını etkilemektedir. Bu indirgenme olayı Eş. 2.27'de görüldüğü gibi iki basamakta gerçekleşmektedir.



Birinci basamakta hidrojen peroksit oluşumu (Eş. 2.27a) gözlenirken ikinci basamakta hidrojen peroksit indirgenerek su molekülünü oluşturmaktadır (Eş. 2.27b). Bu tepkimelerin referans elektroda karşı yarı dalga potansiyelleri yaklaşık olarak -0,1 V ve -0,9 V değerlerine karşılık gelmektedir ve dolayısıyla bu potansiyel değerlerinde olması gerekenden daha yüksek akım değerleri oluşmaktadır. Bu durumu önlemek amacıyla çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan oksijenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Uzaklaştırma işlemi için çözeltiden azot ve argon gibi inert bir gaz geçirilmelidir [80].

2.8.1. Voltametrik hücre bileşenleri

Elektrokimyasal hücreler iki ya da daha fazla elektrottan oluşan ve akım veya potansiyelin ölçüm ve kontrolünün yapıldığı elektronik devre sistemleridir. Voltametrik ölçümler söz konusu elektrokimyasal hücre adı verilen sistemler yardımıyla gerçekleştirilmektedir ve elektrokimyasal hücreler üç ya da beş boyunlu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede Şekil 2.20'de görüldüğü üzere referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot yer almaktadır.



Şekil 2.20. Voltametrik ölçümlerde kullanılan beş boyunlu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre

2.8.1.1. Destek elektrolit

Elektrokimyasal ölçüm çözeltisi yükseltgenebilen veya indirgenebilen bir madde, destek elektrolit ve çözücünden oluşmaktadır. Voltametik ölçümlerde ölçüm çözeltisine destek elektrolit adı verilen çözeltinin iletkenliğini arttırıcı kimyasallar ilave edilmektedir. Ölçüm çözeltisindeki destek elektrolit miktarı elektrokimyasal özelliği ölçülecek maddelerden en az 100 kat daha yüksek olmalıdır. Elektrokimyasal deneylerde en yaygın kullanılan destek elektrolitler alkali metal tuzlarıdır [81].

2.8.1.2. Çalışma elektrodu

Sistemde uygulanan gerilim sonucu oluşan yükseltgenme veya indirgenme olayları çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu elektrotlar farklı şekil ve boyutlarda hazırlanabilmektedir ve platin (Pt), altın (Au) veya gümüş (Ag) gibi metallerin ya da camsı karbon, grafit ve bor katkılı elmas gibi karbon malzemelerin küçük diskler halinde bir yalıtkan polimer içerisine gömülmesi ile elde edilmektedir.

Ölçümler sırasında oluşan elektrokimyasal reaksiyon ürünleri sebebiyle çalışma elektrodu kirlenebilmekte ve ayrıca üzerinde yükseltgenme sonucu oksit tabakası oluşabilmektedir. Bu durum ölçümlerinin tekrarlanabilirliğini etkilemektedir. Oluşan sorunun önüne geçebilmek için her ölçüm sonrası çalışma elektrodunun yüzeyi temizlenmelidir ya da elektrotlar tek kullanımlık olmalıdır. Düşük maliyeti, kolay bulunabilmesi, tekrarlanabilirliğinin yüksek olması, düşük arka plan akımına sahip olması ve modifikasyonunun kolay olması sebebiyle kalem ucu grafit elektrot tek kullanımlık elektrot olarak ön plana çıkmaktadır [82].

2.8.1.3. Referans elektrot

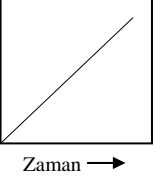
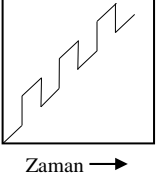
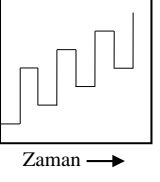
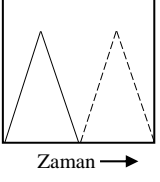
Akım veya gerilim ölçümlerinde referans olarak kullanılmaktadır. Bu elektrotlar tersinir bir yarı tepkime içermektedir ve yarı hücre gerilimi çözelti derişiminden bağımsız olup üzerinden küçük akımlar geçmesi durumunda bile gerilimleri değişmemektedir. Bu elektrotlara ideal olarak polarize edilemeyen elektrotlar denir ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) ve doğun kalomel elektrot (SCE) en çok kullanılan referans elektrotlardır [82].

2.8.1.4. Karşıt elektrot

Voltametrik ölçümlerde karşıt elektrot, referans elektrodu korumak amacıyla kullanılmaktadır ve hücre içerisinde herhangi bir reaksiyon oluşturmamaktadır. Karşıt elektrot, çalışma elektrodu üzerinde oluşan akım akışını sağlayarak referans elektrot yüzeyinden akım geçişini önlemektedir. Yüzeyinden akım geçtiği için soy metaller karşıt elektrot olarak kullanılabilirler ve en yaygın kullanılanı ise platin teldir [82].

2.8.2. Voltametrik sistemlerde uyarma sinyalleri

Voltametrde, uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen cevap eğrilerine voltamogram denilmektedir. Voltamogramların şekli genel olarak uygulanan potansiyele bağlıdır. Voltametrde uygulanan potansiyel uyarma sinyali olarak adlandırılmaktadır. Voltametrik yöntemler kullanılan uyarma sinyalinin türüne göre Şekil 2.21'deki gibi farklı gruplara ayrılmaktadır [83]. Deneysel çalışmalarda yer alan yöntemlerden dönüşümlü voltametri kullanılmıştır.

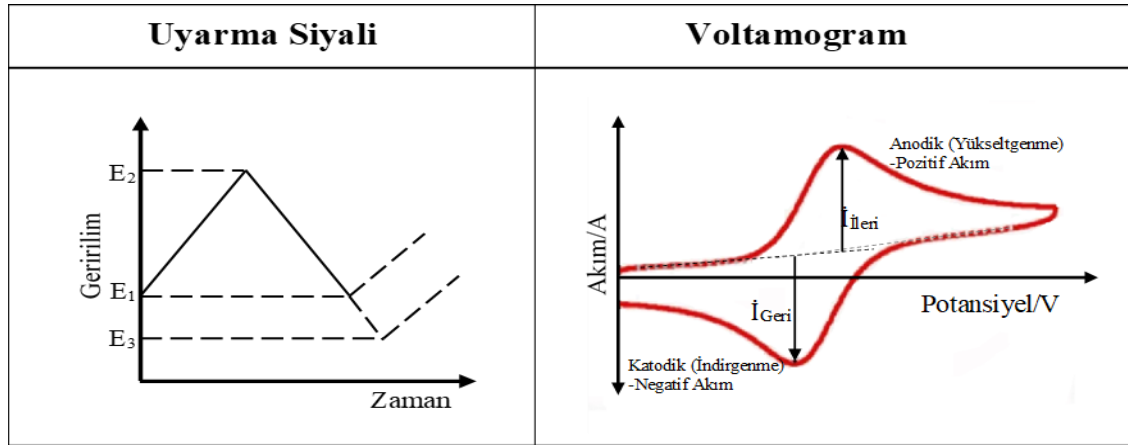
| İsim | Dalga Şekli | Voltametrinin Tipi | İsim | Dalga Şekli | Voltametrinin Tipi |
|-------------------|---|--|-------------------|--|---------------------------------|
| Doğrusal Taramalı |  | Polarografi Hidrokinamik Voltametri | Diferansiyel Puls |  | Diferansiyel Puls Polarografisi |
| Kare Dalga |  | Kare Dalga Voltametri | Üçgen |  | Dönüşümlü Voltametri |

Şekil 2.21. Voltametrik yöntemlerde kullanılan uyarma sinyallerine göre sınıflandırılan voltametri tipleri

2.8.2.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (DV), elektrodun akım cevabının üçgen dalga şeklinde potansiyel ile uyarılması sonucu akımın ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde potansiyel zamana bağlıdır ve doğrusal olarak değişmektedir [84].

Şekil 2.22’de tersinir bir elektrot tepkimesine ait dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Potansiyel taraması şekilde görüldüğü gibi bir potansiyel aralık içerisinde yapıp tekrar başlangıç potansiyeline geri döndürülebilir ya da farklı bir potansiyelde sonlanması sağlanabilir. Bu döngü işlemi istenilen sayıda tekrarlı olarak gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 2.22. Dönüşümlü voltametri yöntemine ait uyarma sinyali ve tersinir bir tepkime için voltamogram

Dönüşümlü voltametri, kantitatif çalışmalarda nadiren kullanılırken; redoks reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon mekanizmaları hakkında bilgi edinmede, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin özelliklerinin ve kararlılıklarının belirlenmesinde, modifiye elektrotların hazırlanmasında ve modifiye edilmiş yüzeylerin karakterize edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [84].

2.8.3. Elektrokimyasal ön işlem

Karbon yapıları elektrotların elektrokimyasal davranışları, temelde sahip oldukları yüzey işlevselliğine ve elektron transferinin ne kadar iyi gerçekleştiğine bağlıdır. Elektrokimyasal aktivitenin istenilen bir şekilde değiştirilebilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden birisi ise elektrokimyasal ön işlemdir. Elektrokimyasal ön işlemin özellikle KUG elektrotlara uygulanmasıyla elektrodun yüzey alanı, morfolojisi ve elektrokimyasal aktivitesi önemli oranda değiştirilebilmektedir [85]. Bunların yanı sıra, bu işlem ile elektrot yüzeyinde fonksiyonel grupların oluşması ve sayısının artması sağlanabilir. Ayrıca, elektrokimyasal ön işlem temin edilen KUG elektrotların üretim aşamasında meydana gelebilecek safsızlıkların uzaklaştırılmasına da yardımcı olmaktadır. Potansiyel aralık, destek elektrolit, tarama miktarı ve hızı gibi parametrelerin

önemli olduğu elektrokimyasal ön işlem, belirli potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile uygulanabildiği gibi sabit potansiyel uygulanarak da gerçekleştirilebilmektedir [86]. Söz konusu özellikleri nedeniyle tez çalışması kapsamında elektrokimyasal ön işlem, hazırlanan modifiye elektrotların performansını arttırmak için kullanılmıştır.

2.8.4. Elektrokimyasal kaplama

Elektrokimyasal kaplama, iletken materyallerin yüzeyinde katı birikintilerin hazırlanmasına izin veren bir elektrokimyasal işlemdir. İtalyan Profesör Luigi V. Brugnatelli tarafından 1805'te, altını metalik bir yüzeyde biriktirmeye yönelik yapılan çalışmalar sonucu ortaya konulmuştur. Elektrokimyasal kaplama için kullanılan elektrolitler genellikle, metal tuzlarının çözülmesiyle hazırlanan pozitif ve negatif iyonları içeren sulu çözeltilerdir. Bir dış gerilim kaynağı varlığında yüklü türlerin göç ve difüzyon yoluyla polarize elektrot yüzeyine doğru hareket etmesi ve elektrot yüzeyinde iyonik türe ait elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesi temeline dayanmaktadır. Elektrokimyasal kaplama, endüstriyel kullanımlarının yanı sıra elektrokimyasal süreçlerde modifiye elektrot hazırlama işlemleri için de sıklıkla kullanılmaktadır [87]. Tez çalışması kapsamında, DMYH'lerde kullanılmak üzere tasarlanan modifiye elektrotların üretilmesinde elektrokimyasal kaplama kullanılmıştır.

2.9. Platin Bazlı Katalizörlerin Sentezine Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar

Katalizörler, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. DMYH'lerde metanolün zayıf anot kinetiği sebebiyle katalizör kullanım gerekliliği bulunmaktadır ve bu katalizörler arasında metanole karşı yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip platinin (Pt) kullanımı oldukça yaygındır. Pt bazlı katalizörlerin hazırlanması için literatürde pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Li ve ark. gerçekleştirdikleri bir çalışmada, gliserolün alkali ortamda elektrooksidasyonu için PtAu/C içeren bir katalizör hazırlamışlardır. Katalizör, H_2PtCl_6 ve $HAuCl_4$ maddelerinin karbon siyahı üzerine 0,01 M $NaBH_4$ yardımıyla indirgenmesi ile hazırlanmıştır. [88].

Xu ve ark. polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere Pt/CeO₂/C katalizörü hazırlamışlardır. Sentez işlemi için H₂PtCl₆·6H₂O etilen glikol içerisinde çözülmüş, içerisine Ce(NO₃)₃·H₂O ve aktif karbon eklenmesinin ardından 30 dakika boyunca hızlıca karıştırılmıştır. Ardından 1,0 M NaOH ile pH değeri 13 olacak şekilde ayarlanmıştır. Son olarak geri soğutucu altında 3 saat 130 ° C'de ısıtma uygulayarak indirgeme işlemi sağlanmıştır. Hazırlanan katalizör soğutulup, süzülüp, kurutulmasının ardından Pt/CeO₂/C katalizör elde edilmiştir [89].

An ve ark. metanolün oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmak üzere kükürt ve fosfor katkılı grafen oksit destekli Pt nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Sentez işlemi için mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Önceden hazırlanmış kükürt ve fosfor katkılı grafen oksit, izopropil alkol ve etilen glikol karışımı içerisinde dağıtılmıştır. Karışıma H₂PtCl₆ eklenmiş ve pH değeri 1,0 M NaOH çözeltisi ile 11 olacak şekilde ayarlanmıştır. Pt'nin indirgenmesi, elde edilen son karışımın azot atmosferi altında mikrodalga ile ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Son olarak karışım 1,0 M HNO₃ çözeltisi ile pH değeri 2'den az olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım süzölmüş, yıkanmış ve kurutulmuş katalizörün son halini alması sağlanmıştır [90].

Zhan ve ark. metanolün oksidasyon reaksiyonu için, yüzeyinde elektrokimyasal polimerleştirme gerçekleştirilmiş camısı karbon elektroda Pt'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi yoluyla modifiye elektrot hazırlamışlardır. Bunun için camısı karbon elektrot yüzeyine 0,85 V sabit potansiyelde anilin ve o-toluidinin polimerleşmesi sağlanmış ve ardından yüzeyinde elektrokimyasal polimerleşme gerçekleştirilen camısı karbon elektrot, H₂PtCl₆ içeren H₂SO₄ çözeltisi içerisine daldırılarak uygulanan -0,1 V sabit potansiyelde Pt'nin elektrot yüzeyinde indirgenmesi sağlanmıştır [91].

Li ve ark. metanolün oksidasyon reaksiyonu için gözenekli nikel destekli Pt katalizör hazırlamışlardır. Bunun için çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı geçirilmiş H₂SO₄ ortamında Pt karşıt ve pürüzsüz nikel levhanın çalışma elektrodu olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücrede -0,35 V ile -0,8 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri uygulanarak Pt'nin anodik çözünmeye uğrayarak çalışma elektrodu üzerine taşınması sağlanmıştır [92].

Sun ve ark. NO₃⁻ ve NO₂⁻'nin elektrokimyasal indirgenmesinde kullanılmak üzere elektrokatalitik aktivite göstermesi için indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde metal (Cu, Pd, Pt, Rh) nanopartikülleri hazırlamışlardır. Grafen oksit içeren Na₂HPO₄ çözeltisine (pH 9) K₂PtCl₄ eklenmiş ve ultrasonik banyoda 1 saat tutularak dispersiyonu sağlanmıştır.

İndirgeme işlemi -0,2 V ile -1.4 V potansiyel aralığında 25 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü gerilim taraması ile gerçekleştirilmiştir [93].

Tez çalışması kapsamında, DMYH'lerde kullanılmak üzere modifiye temelli elektrot sistemleri geliştirilmiştir. Pt bazlı modifiye KUG elektrot, elektrokimyasal ön işlem uygulanmasının ardından Pt'nin elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak indirgenmesi sağlanarak hazırlanmıştır. Tez çalışması kapsamında Pt bazlı katalizörün sentezinde kullanılan yöntem literatürde yer almamaktadır. Bu da gerçekleştirilen tez çalışmasının özgün değerini temsil etmektedir. Kullanılan katalizörün hazırlanma koşullarının optimizasyonu çalışmaları yapılmış ve metanol oksidasyonuna yönelik davranışları incelenmiştir. İndirgenmesi negatif potansiyel aralığında gerçekleşen Pt'nin KUG elektrot yüzeyine daha geniş bir potansiyel aralıkta kaplanması ve ayrıca KUG elektrodun elektrokimyasal ön işleme tabi tutulması hazırlanan elektrodun daha yüksek metanol aktivasyonu göstermesini sağlamıştır. Ayrıca, hazırlanan Pt bazlı katalizör modifiye KUG elektrot, hazırlanma sürecinin hızlı ve kolay uygulanabilir olması ve hazırlanması için kimyasal yöntemlere kıyasla daha az kimyasal madde kullanımı gerektirmesi gibi avantajlara da sahiptir.

3. METARYAL VE YÖNTEM

3.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

| Kimyasal adı | Markası | Kimyasal adı | Markası |
|----------------------------|----------------|---|----------------|
| Platin(IV) klorür (%99,99) | Sigma-Aldrich | Fosforik asit (%85) | Riedel-de Haën |
| Metanol (%99,9) | Sigma-Aldrich | Asetik asit (%100) | Riedel-de Haën |
| Lityum perklorat (%99) | Sigma-Aldrich | Sodyum klorür (%99,5) | Merck |
| Hidroklorik asit (%37) | Riedel-de Haën | Potasyum ferrisiyanür (%99) | Riedel-de Haën |
| Nitrik asit (%69) | Riedel-de Haën | Potasyum ferrosiyanür trihidrat (%99,5) | Riedel-de Haën |
| Sülfürik asit (%95-97) | Sigma-Aldrich | Potasyum klorür (%99) | Sigma- Aldrich |

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

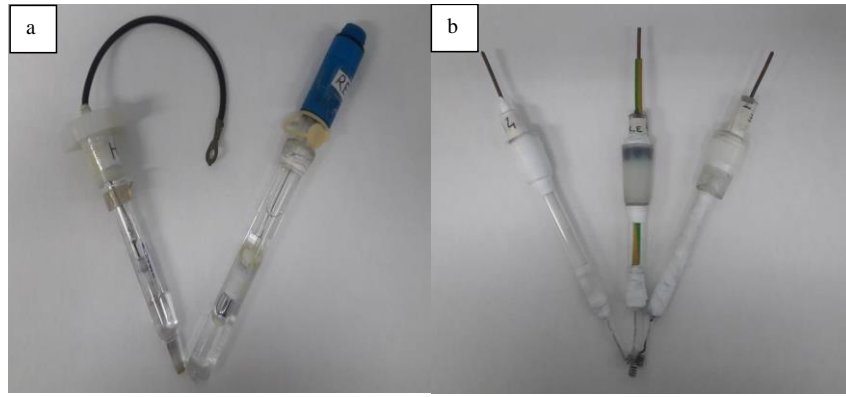
Tez çalışması kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. Tez çalışması kapsamında kullanılan cihazların adı, marka-modeli ve kullanım amaçları

| Cihaz Adı | Marka ve Model | Kullanım Amacı |
|---------------------------|---|---|
| Potansiyostat/Galvanostat | Autolab PGSTAT 101 | Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır. |
| Potansiyostat/Galvanostat | CHI 440B | Kalem ucu grafit elektrotların ön işlem çalışmalarında kullanılmıştır. |
| Potansiyostat/Galvanostat | CHI 660D | Elektrokimyasal empedans ölçümlerinde kullanılmıştır. |
| Potansiyostat/Galvanostat | VoltaLab PGZ402 | Platin kaplanmış kalem ucu grafit elektrotların hazırlanmasında kullanılmıştır. |
| ULTRAFE-SEM | ZeissUltraplus | Modifiye elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. |
| Ultra Saf Su Cihazı | Sartorius (SartoriusArium Comfort I-1-UV-T) | Ultra-saf su temin edilmesinde kullanılmıştır. |
| Ultrasonik Banyo | ISOLAB | Çözünürleştirme işlemlerinde kullanılmıştır. |
| Manyetik Karıştırıcı | Velp Scientifica | Karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır. |
| Analitik Terazî | OHAUS | Tartım işlemlerinde kullanılmıştır. |

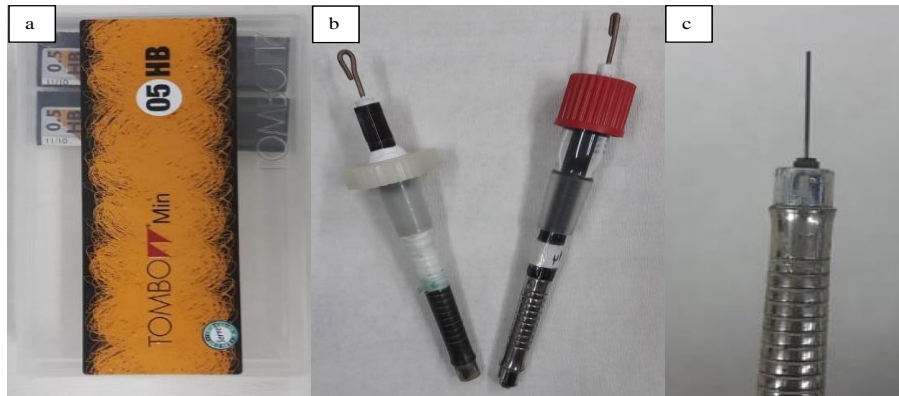
3.3. Kullanılan Hücre ve Elektrotlar

Tez çalışması kapsamında DMYH'lerde kullanılmak üzere, metanol oksidasyonuna yönelik aktiviteye sahip Pt bazlı modifiye KUG elektrot geliştirilmiştir. Modifiye elektrot, elektrokimyasal ön işlem (EÖ) ve elektrokimyasal Pt kaplama (EPK) olmak üzere iki basamakta hazırlanmıştır. Modifiye elektrodun hazırlanması ve deneysel ölçümler 5 boyunlu bir elektrokimyasal hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Gammry marka (Gammry Instruments, ABD) doygun kalomel elektrot (SCE) (Şekil 3.1a) ve karşıt elektrot olarak platin tel (Şekil 3.1b) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Referans elektrot olarak kullanılan doygun kalomel elektrot (a) ve karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel (b)

Yapılan çalışmalarda çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit temelli kalem uçları (Çap: 0,5 mm, HB, Tombow) yerel kırtasiyelerden temin edilmiştir (Şekil 3.2a). Çalışma elektrodunu elektrokimyasal hücrede kullanılabilmesi için kullanılan Holder (Tutucu) isimli aparat (Şekil 3.2b ve Şekil 3.2c) laboratuvar ortamında üretilmiştir.



Şekil 3.2. Tombow marka grafit temelli kalem ucu (a), elektrotların elektrokimyasal hücrede görev alabilmesi için kullanılan Holder (b) ve Holder'a tutturulmuş kalem ucu grafit elektrot (c)

3.4. Modifiye Elektrodun Hazırlanması

Modifiye KUG elektrotların hazırlanma süreci elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal ön işlem, KUG elektrotların 0,1 M lityum perklorat (LP) içeren 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogramları alınarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri uygulaması; -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 5 döngü gerilim taraması ile gerçekleştirilmiştir. Böylece KUG elektrot yüzeyinin ön modifikasyonu sağlanmıştır. EÖ uygulanmış KUG elektrotlar EÖKUG olarak isimlendirilmiştir.

EPK işlemi ise, 0,1 M LP içeren 15 mM PtCl₄ çözeltisi içerisinde KUG elektroda veya EÖ işlemi uygulanmış KUG elektroda dönüşümlü voltametri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan DV işlemi; +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 25 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü gerilim taraması ile gerçekleştirilmiştir ve Pt'nin indirgenerek ön işlem yapılmış KUG elektroda kaplanması sağlanmıştır. EÖ işlemi ve sonrasında EPK işlemi uygulanan KUG elektrotlar Pt@EÖKUG olarak isimlendirilmiştir.

3.5. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu

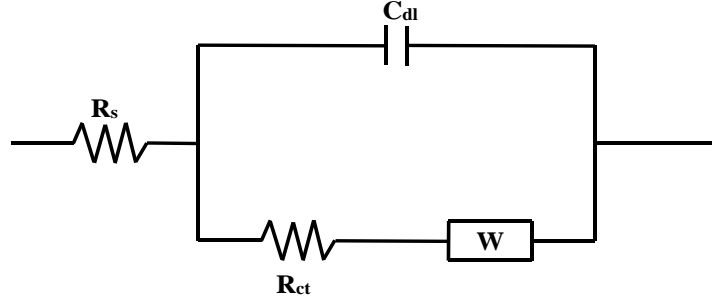
Modifiye edilmiş KUG elektrotların (Pt@EÖKUG) karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri (DV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri: KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotların elektron aktarım karakteristiklerinin incelenmesi amacıyla DV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. DV ölçümleri; 10,0 mM Fe(CN)₆^{4-/3-} redoks çifti içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde -0,3 V ile +0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi: Empedans, elektrot karakterizasyon çalışmalarında elektron transferi, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılan hassas bir yöntemdir. EIS sonuçlarının doğruluğu, benzer olduğu düşünülen bir elektrik devresi yardımıyla kontrol edilmiştir.

Randles devresi, EIS'de en yaygın kullanılan elektrik devresidir. Şekil 3.3'de görülen Randles devresinde çözelti direnci (R_s), yük-transfer direnci (R_{ct}), warburg

elemanı (W) ve sabit faz elemanı (C_{dl}) içeren elektriksel devre modeli kullanılarak, empedans ölçümleri sonucu elde edilen veriler fit edilmektedir. Nyquist eğrisinden R_{ct} değeri kolaylıkla elde edilebilmektedir ve bu bilgi elektrot-elektrolit arasındaki elektron aktarım hızı hakkında önemli bilgiler vermektedir [94].



Şekil 3.3. Randles devresi

Tez çalışması kapsamında KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotların elektron aktarım hızları +0,17 V gerilim değerinde 10,0 mM $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak belirlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskopisi: Tez kapsamında taramalı elektron mikroskopisi analizleri; KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotların ve Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonu sonrasında değişen yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır.

3.6. Modifikasyon Koşullarının Optimizasyonu

EÖ ve EPK olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilen Pt@EÖKUG elektrodun modifikasyon işleminin optimum koşullarının belirlenmesi için farklı koşullarda hazırlanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik aktiviteleri (MOA) baz alınmıştır (Tablo 3.3). Optimizasyon koşulları için MOA 15 dk azot gazı geçirilmiş 0,5 M CH_3OH varlığında 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 0,0V ile 1,0 V potansiyel aralığında $50 mVs^{-1}$ tarama hızında dönüşümlü voltametri ölçümleriyle incelenmiş ve ilk döngüye ait pozitif yöndeki taramada elde edilen yükseltgenme pikinin yüksekliği dikkate alınarak optimum koşullar belirlenmiştir.

Tablo 3.3. KUG elektrodun modifikasyonu için uygulanan elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama işlemlerinin optimizasyonu

| Optimizasyon İşlem Parametresi | Elektrokimyasal Ön İşlem Uygulaması | | | | Elektrokimyasal Pt Kaplama Uygulaması | | | | Belirlenen Optimum Koşul |
|--|--------------------------------------|-------------------|--------------|----------------------------------|---|-------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------|
| | Çözelti | Potansiyel Aralık | Döngü Sayısı | Tarama Hızı (mVs ⁻¹) | Çözelti | Potansiyel Aralık | Döngü Sayısı | Tarama Hızı (mVs ⁻¹) | |
| Elektrokimyasal Pt kaplama için uygun potansiyel aralığın belirlenmesi | - | - | - | - | 5,0 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (0,0V) – (-1,0V) | 10 | 50 | (2,0V) – (-1,0V) |
| | | | | | | (0,5V) – (-1,0V) | | | |
| | | | | | | (1,0V) – (-1,0V) | | | |
| | | | | | | (1,5V) – (-1,0V) | | | |
| | | | | | | (2,0V) – (-1,0V) | | | |
| Elektrokimyasal ön işlem için uygun destek elektrolitin belirlenmesi | 0,1 M HNO ₃ | (-1,0V) – (2,0V) | 10 | 50 | 5,0 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 10 | 50 | 0,1M HCl + 0,1M LP |
| | 0,1 M H ₂ SO ₄ | | | | | | | | |
| | 0,1 M H ₃ PO ₄ | | | | | | | | |
| | 0,1 M HCl, | | | | | | | | |
| | 0,1 M CH ₃ COOH | | | | | | | | |
| | 0,1 M NaCl | | | | | | | | |
| | 0,1 M LP | | | | | | | | |
| | 0,1M HCl + 0,1M LP | | | | | | | | |
| 0,1M H ₂ SO ₄ + 0,1 M LP | | | | | | | | | |
| Elektrokimyasal ön işlem için HCl derişim optimizasyonu | 0,05 M HCl+ 0,1 M LP | (-1,0V) – (2,0V) | 10 | 50 | 5,0 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 10 | 50 | 0,1 M HCl |
| | 0,1 M HCl+ 0,1 M LP | | | | | | | | |
| | 1,0 M HCl + 0,1 M LP | | | | | | | | |
| | 5,0 M HCl + 0,1 M LP | | | | | | | | |

Tablo 3.3. (devamı) KUG elektrodun modifikasyonu için uygulanan elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama işlemlerinin optimizasyonu

| Optimizasyon İşlem Parametresi | Elektrokimyasal Ön İşlem Uygulaması | | | | Elektrokimyasal Pt Kaplama Uygulaması | | | | Belirlenen Optimum Koşul |
|---|-------------------------------------|-------------------|--------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------|
| | Çözelti | Potansiyel Aralık | Döngü Sayısı | Tarama Hızı (mVs ⁻¹) | Çözelti | Potansiyel Aralık | Döngü Sayısı | Tarama Hızı (mVs ⁻¹) | |
| Elektrokimyasal ön işlem için PtCl ₄ derişim optimizasyonu | 0,1 M HCl + 0,1 M LP | (-1,0V) – (2,0V) | 10 | 50 | 1,0 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 10 | 50 | 15 mM PtCl ₄ |
| | | | | | 2,5 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | | | | |
| | | | | | 5,0 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | | | | |
| | | | | | 7,5 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | | | | |
| | | | | | 10 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | | | | |
| | | | | | 15 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | | | | |
| Elektrokimyasal ön işlem için tarama hızı optimizasyonu | 0,1 M HCl + 0,1 M LP | (-1,0V) – (2,0V) | 10 | 25 | 2,5 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 10 | 50 | 50 mVs ⁻¹ |
| | | | | 50 | | | | | |
| | | | | 100 | | | | | |
| Elektrokimyasal Pt kaplama işlemleri için tarama hızı optimizasyonu | 0,1 M HCl + 0,1 M LP | (-1,0V) – (2,0V) | 10 | 50 | 2,5 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 10 | 25 | 25 mVs ⁻¹ |
| | | | | | | | | 50 | |
| | | | | | | | | 100 | |

Tablo 3.3. (devamı) KUG elektrodun modifikasyonu için uygulanan elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal Pt kaplama işlemlerinin optimizasyonu

| Optimizasyon İşlem Parametresi | Elektrokimyasal Ön İşlem Uygulaması | | | | Elektrokimyasal Pt Kaplama Uygulaması | | | | Belirlenen Optimum Koşul |
|---|-------------------------------------|-------------------|--------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------|
| | Çözelti | Potansiyel Aralık | Döngü Sayısı | Tarama Hızı (mVs ⁻¹) | Çözelti | Potansiyel Aralık | Döngü Sayısı | Tarama Hızı (mVs ⁻¹) | |
| Elektrokimyasal ön işlem için döngü sayısı optimizasyonu | 0,1 M HCl + 0,1 M LP | (-1,0V) – (2,0V) | 3 | 50 | 2,5 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 10 | 25 | 5 Döngü |
| | | | 5 | | | | | | |
| | | | 7 | | | | | | |
| | | | 10 | | | | | | |
| | | | 20 | | | | | | |
| Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için döngü sayısı optimizasyonu | 0,1 M HCl + 0,1 M LP | (-1,0V) – (2,0V) | 5 | 50 | 2,5 mM PtCl ₄ + 0,1 M LP | (2,0V) – (-1,0V) | 5 | 25 | 10 Döngü |
| | | | | | | | 7 | | |
| | | | | | | | 10 | | |
| | | | | | | | 15 | | |
| | | | | | | | 20 | | |

3.7. Modifiye Elektrodun Metanol Oksidasyonuna Yönelik Aktivitesinin İncelenmesi

Modifiye Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik davranışları dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri ile incelenmiştir. Ayrıca, Pt@EÖKUG elektrodun elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) hesaplanmıştır.

Dönüşümlü voltametri: Dönüşümlü voltametri ile modifiye Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik aktivitesi ve kararlılığı incelenmiştir. Bunun için Pt@EÖKUG elektroda 15 dk azot gazı geçirilmiş 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 500 döngü gerilim taraması uygulanmıştır. Pt@EÖKUG elektrodun; ilk döngüye ait pozitif yönde tarama ile oluşan yükseltgenme pik yüksekliği ile aktivitesi, döngü sayısı ile azalan pik yükseklikleri ile kararlılığı incelenmiştir.

Kronoamperometri: Modifiye Pt@EÖKUG elektrodun 15 dk azot geçirilmiş 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde +0,7 V potansiyelinde 3500 s kronoamperometrik ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanması: ECSA'nın hesaplanması için modifiye Pt@EÖKUG elektrodun, 15 dk azot gazı geçirilmiş 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde -0,36 V ile +1,2 V potansiyel aralığında 20 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramdan Pt yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu boyunca değişen yük miktarları (Q_H), ve ardından modifiye Pt@EÖKUG elektrodun yüzeyindeki Pt miktarı belirlenmiştir. Son olarak KUG elektrodun geometrik yüzey alanının hesaplanmasının ardından elde edilen değerler Eş. 3.1'de yerlerine konularak hesaplanmıştır.

$$ECSA = \frac{Q_H}{210 \times 0,77 \times [A] \times [Pt]} \quad (4.1)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMYH) kullanılmak üzere Pt bazlı modifiye elektrot sistemleri geliştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen ölçümler sonucu elde edilen veriler aşağıda sırasıyla tartışılmıştır.

4.1. DMYH'lerde Kullanılmak Üzere Modifiye Elektrot Hazırlanması Ve Modifiye Elektrodun Metanol Oksidasyonuna Yönelik Aktivitesinin DV İle İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında DMYH'lerde kullanılmak üzere Pt içeren modifiye elektrot sistemlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. DMYH'lerde katalizör içeren elektrotların aktiviteleri, metanolün yükseltgenmesindeki etkinlikleriyle ölçülmektedir. Bu amaçla genellikle hazırlanan elektrotların asidik ya da bazik ortamda metanol varlığında ve yokluğunda dönüşümlü voltametri (DV) ölçümleri gerçekleştirilmektedir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan metanole ait yükseltgenme pikinin şiddeti dikkate alınarak değerlendirme yapılmaktadır. Bu kapsamda, hazırlanan modifiye elektrotların metanol oksidasyon aktiviteleri (MOA) aşağıdaki gibi incelenmiştir.

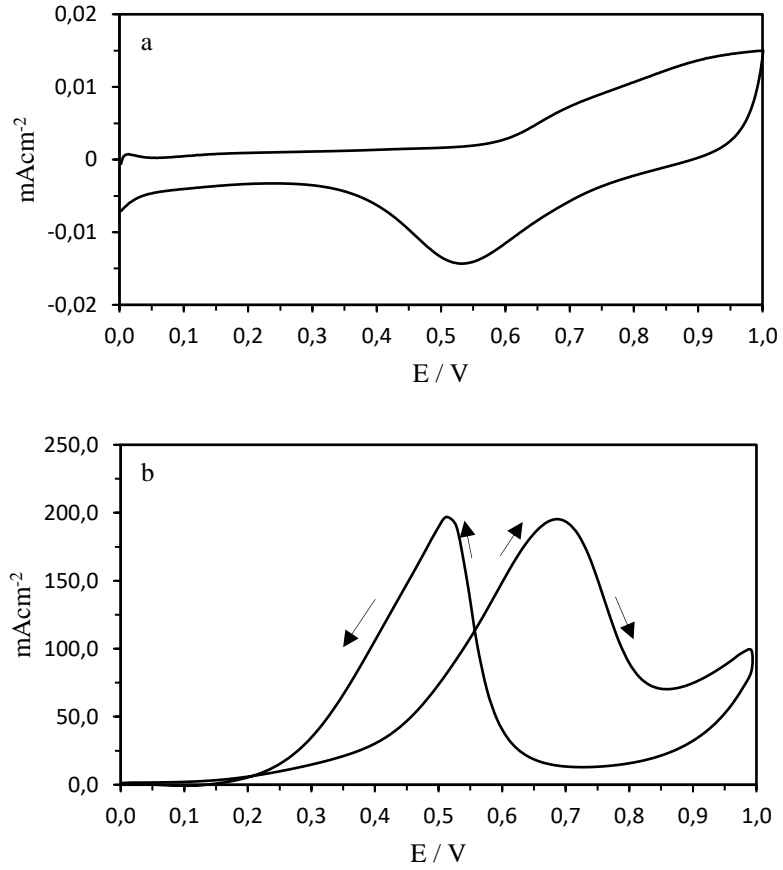
Modifiye KUG elektrotlar elektrokimyasal ön işlem (EÖ) ve elektrokimyasal Pt kaplama (EPK) olmak üzere iki aşamada hazırlanmıştır. Optimum şartlar olarak belirlenen 0,1 M HCl ve 0,1 M LP karşımı içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 5 döngü gerilim taraması ile KUG elektroda elektrokimyasal ön işlem uygulanmış, daha sonra 15 mM PtCl₄ içeren 0,1 M LP çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 25 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü gerilim taraması ile elektrokimyasal Pt kaplaması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrot Pt@EÖKUG olarak isimlendirilmiştir. Pt@EÖKUG elektrodun MOA'ya yönelik aktivitesi 15 dk azot gazı geçirilmiş 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 0,5 M CH₃OH varlığında ve yokluğunda 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alınarak incelenmiştir. Şekil 4.1a'da Pt@EÖKUG elektrodun 0,25 M H₂SO₄ çözelti içerisinde ve Şekil 4.1b'de 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekil 4.1a incelendiğinde 0,06 V potansiyel değeri öncesinde oluşan indirgenme ve yükseltgenme pikleri, sırasıyla Pt yüzeyinde oluşan H-adsorpsiyonu ve H-desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Daha düşük potansiyel değerlerine gidildikçe bu piklerin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. İki yönde gerçekleştirilen potansiyel taramasında +0,60 V değerinde gözlenen yayvan pik Pt'nin yükseltgenerek PtO

oluşturmasına karşılık gelmektedir. Negatif yöndeki taramada elde edilen +0,54 V değerindeki indirgenme piki PtO'dan yeniden Pt oluşumuna karşılık gelmektedir. Elde edilen bu pikler KUG elektrot yüzeyinde Pt varlığını kanıtlamaktadır. Şekil 4.1b'ye bakıldığında pozitif yönde yapılan gerilim taramasında +0,7 V potansiyel değerinde ve negatif yönde yapılan gerilim taramasında ise +0,5 V potansiyel değerinde belirgin bir şekilde oluşan iki ayrı yükseltgenme piki bulunmaktadır. +0,7 V potansiyel değerinde gözlenen pik, metanolün yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Bu nedenle bu pikin şiddeti elektrodun metanol oksidasyon aktivitesini göstermektedir. Yükseltgenme süreci Eş. 4.1'de verildiği gibi oldukça karmaşık bir süreçtir. Buna karşın net tepkime, Eş. 4.11'da görüldüğü gibidir. +0,5 V potansiyel değerinde oluşan pik ise pozitif yönde uygulanan gerilim taraması sonucu oluşan CO ve artık karbon türlerin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine aittir [87].



Toplam Reaksiyon





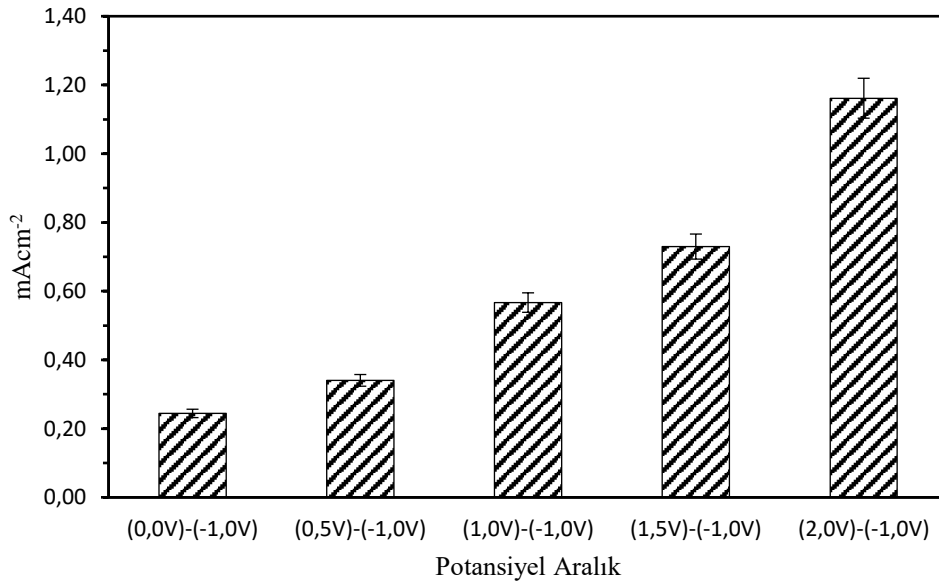
Şekil 4.1. *Pt@EÖKUG* modifiye elektrodun $0,25\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (a) ve $0,5\text{ M CH}_3\text{OH}$ içeren $0,25\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) çözeltileri içerisinde $0,0\text{ V}$ ile $1,0\text{ V}$ potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

4.2. Hazırlanan modifiye elektrodun optimizasyon çalışmaları

KUG elektrodun modifikasyon işlemi EÖ ve EPK olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi için farklı koşullarda hazırlanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik aktiviteleri (MOA) incelenmiştir. Hazırlanan elektrotların MOA'larının incelenmesi için $0,5\text{ M CH}_3\text{OH}$ içeren $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde $0,0\text{ V}$ ile $1,0\text{ V}$ potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması uygulanmış ve ilk döngünün pozitif yönde taraması sonucu elde edilen yükseltgenme pikinin yüksekliği baz alınarak optimum koşullar belirlenmiştir. MOA'ya yönelik ölçümlerden önce çözünmüş halde bulunan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla çözeltilerden 15 dk azot gazı geçirilmiştir.

4.2.1. Elektrokimyasal Pt kaplama için uygun potansiyel aralığın belirlenmesi

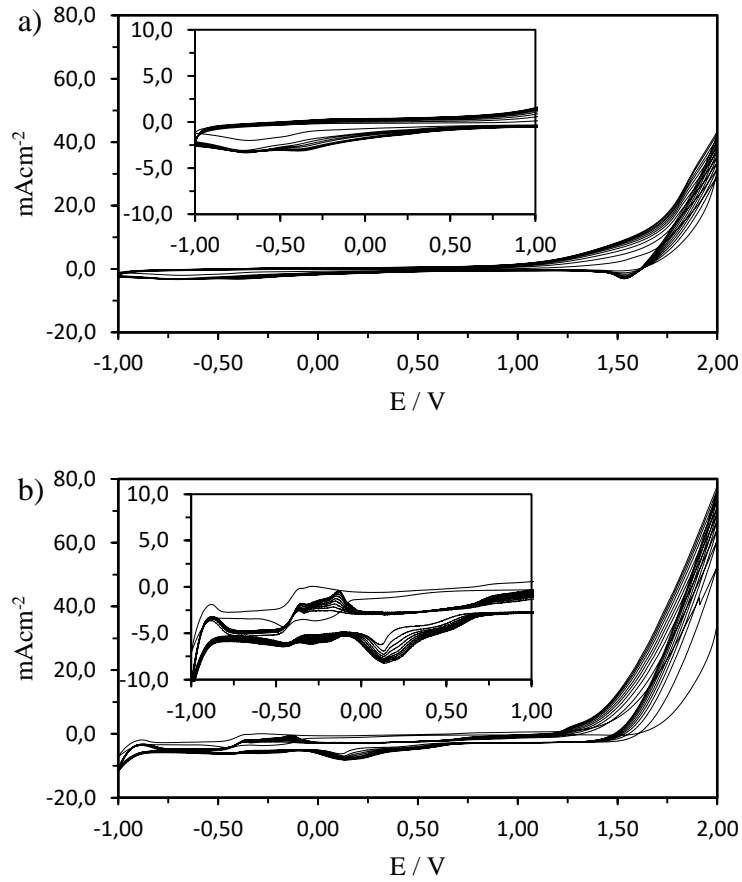
Uygulanan potansiyel aralığın metanol oksidasyonuna yönelik pik yüksekliklerine etkisi: EPK işleminde uygulanan potansiyel aralığının belirlenmesi için KUG elektrotlar; 0,0 V ile -1,0 V, +0,5 V ile -1,0 V, +1,0 V ile -1,0 V, +1,5 V ile -1,0 V ve +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralıklarında 0,1 M LP içeren 5,0 mM PtCl₄ çözeltisi içerisinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü gerilim taraması ile Pt kaplanmıştır. Ardından Pt kaplaması yapılan bu KUG elektrotların MOA'ları incelenmiş ve elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere uygulanan potansiyel aralık genişledikçe elde edilen akım değerleri önemli oranda artmıştır. +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında uygulanan Pt kaplama işlemi sonucu MOA'ya ait pik yüksekliği, Pt'nin indirgenmesinin gerçekleştiği negatif bölgede yapılan kaplama işlemi ile kıyaslandığında 4,8 katlık bir artış olduğu görülmektedir. Potansiyel aralığının genişletilmesi ile ortaya çıkan bu durumun nedeni, potansiyel tarama aralığının bir ucu pozitif değerlere kaydıkça elektrot yüzeyinin eş zamanlı olarak yükseltgenmesi sonucunda elektrodun iletkenliğinde, yüzey alanında ve yüzeyinde yer alan fonksiyonel grup miktarında bir artış meydana gelmesidir. Bahsi geçen bu artışlar, elektrot yüzeyine kaplanan Pt miktarını arttırmış olması ve daha fazla oluşan Pt kaplaması sonucu ise daha iyi bir aktivite elde edilmesine neden olması ile açıklanabilir. Bu sebeple EPK işlemi için optimum potansiyel aralık olarak +2,0 V ile -1,0 V seçilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı potansiyel aralıklarda Pt kaplanması sonucu elde edilen KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

PtCl₄ varlığında oluşan piklerin belirlenmesi: Şekil 4.3'te 0,1 M LP ve 5mM PtCl₄ içeren 0,1 M LP çözeltileri içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında KUG elektroda ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. PtCl₄ varlığı dışında tüm koşullar aynı tutularak elde edilen bu dönüşümlü voltamogramlarda farklı olarak oluşan pikler Pt varlığından kaynaklanan ait piklerdir. Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b birlikte incelendiğinde -0,3 V potansiyel değerinde oluşan indirgenme pikinin her iki voltamogramda da oluştuğu görülmektedir. Pozitif yönde yapılan gerilim taramasında +1,2 V potansiyelinden itibaren KUG elektroda ait bir yükseltgenme piki oluştuğu ve bu pik yüksekliğinin PtCl₄ varlığında arttığı görülmektedir.

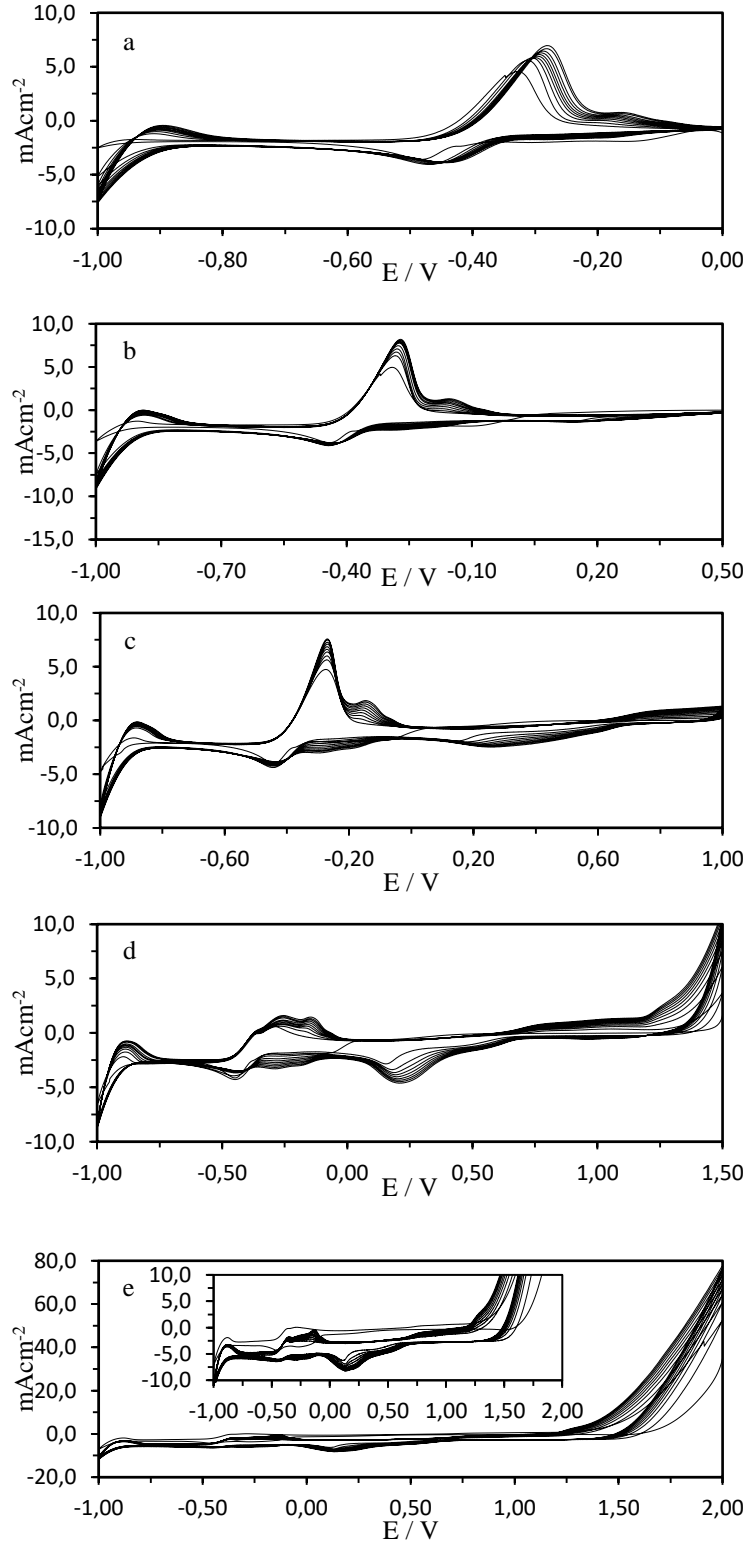
Şekil 4.3b'de ise negatif yönde yapılan gerilim taramasında +0,18 V ve -0,45 V potansiyel değerlerinde iki adet indirgenme piki ve bu indirgenme piklerine karşı pozitif yönde yapılan gerilim taramasında -0,32 V ve -0,16 V potansiyel değerlerinde iki adet yükseltgenme piki görülmektedir. Ayrıca negatif yönde yapılan gerilim taramasında -0,8 V potansiyelinden itibaren akımın negatif yönde önemli oranda artışı ve geri döngüde -0,9 V potansiyel değerinde bir yükseltgenme piki görülmektedir. Burada gözlenen pikler sırasıyla Pt elektrotlar için klasik bir davranış olan H-adsorpsiyonuna ve H-desorpsiyonuna karşılık gelmektedir [95]. Bu da KUG elektrodun yüzeyinde Pt kaplamasının oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen bu indirgenme ve yükseltgenme piklerinin Şekil 4.3a'da verilmiş olan H-adsorpsiyonu ve H-desorpsiyonuna ait piklerin dönüşümlü voltamogramda bulunmaması da elektrot yüzeyine Pt kaplandığını desteklemektedir.



Şekil 4.3. 0,1 M lityum perklorat (a) ve 5 mM $PtCl_4$ içeren 0,1 M lityum perklorat (b) çözeltileri içerisinde KUG elektrotların +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Uygulanan potansiyel aralığın $PtCl_4$ varlığında oluşan piklere etkisi: Şekil 4.4'te 5 mM $PtCl_4$ içeren 0,1 M LP çözeltisi içerisinde 0,0 V ile -1,0 V, +0,5 V ile -1,0 V, +1,0 V ile -1,0 V, +1,5 V ile -1,0 V ve +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralıklarında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile elde edilen KUG elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlardan görüldüğü üzere -0,45 V potansiyelinde oluşan indirgenme pikinde ve -0,32 V potansiyelinde oluşan yükseltgenme pikinde EPK için uygulanan potansiyel aralık arttıkça kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Fakat -0,16 V potansiyelinde oluşan yükseltgenme piki, EPK işlemi için uygulanan potansiyel aralık genişledikçe artmıştır. Ayrıca 0,0 V ile -1,0 V, 0,5 V ile -1,0 V ve 1,0 V ile -1,0 V potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlarda +0,18 V potansiyelinde herhangi bir indirgenme piki gözlenmez iken 1,5 V ile -1,0 V ve 2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığının uygulanmasıyla elde edilen voltamogramlarda gözle görülür bir indirgenme piki oluşmuştur ve potansiyel aralık genişledikçe indirgenme

pikinin yüksekliği artmıştır. Ayrıca, Pt elektrotlar için klasik bir davranış olan ve -0,8 ve -0,9 V'de gözlenen H-adsorpsiyonuna ve H-desorpsiyonuna ait piklerin şiddeti de potansiyel tarama aralığı arttıkça artmıştır. Bu da KUG elektrot yüzeyinde kaplanan Pt miktarının arttığını göstermektedir. Son olarak 0,0 V ile -1,0 V ve 0,5 V ile -1,0 V potansiyel uygulamalarında -0,26 V potansiyelinde herhangi bir pik gözlenmez iken 1,0 V ile -1,0 V potansiyel uygulamasından itibaren bir indirgenme piki oluşmuştur. Piklerde oluşan bu değişimlerin sebebi +1,2 V potansiyelinden itibaren oluşmaya başlayan yükseltgenme piki olarak düşünülebilir. +1,2 V potansiyelinde oluşan bu yükseltgenme piki sebebiyle kaplama sırasında KUG elektrot yüzeyinde aynı zamanda değişim meydana gelmiştir. Bu değişim özellikle +0,18 V ve -0,26 V potansiyellerinde indirgenme piklerinin oluşmasına ve uygulanan potansiyel aralık genişledikçe pik yüksekliklerinin artmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla KUG elektrot yüzeyinde daha fazla Pt kaplaması sağlanmıştır. Bu durum +0,2 V ile -1,0 V potansiyel aralığında uygulanan EPK işlemi ile metanol oksidasyon reaksiyonuna yönelik en yüksek aktivitenin oluşma sebebini ağıklamaktadır.



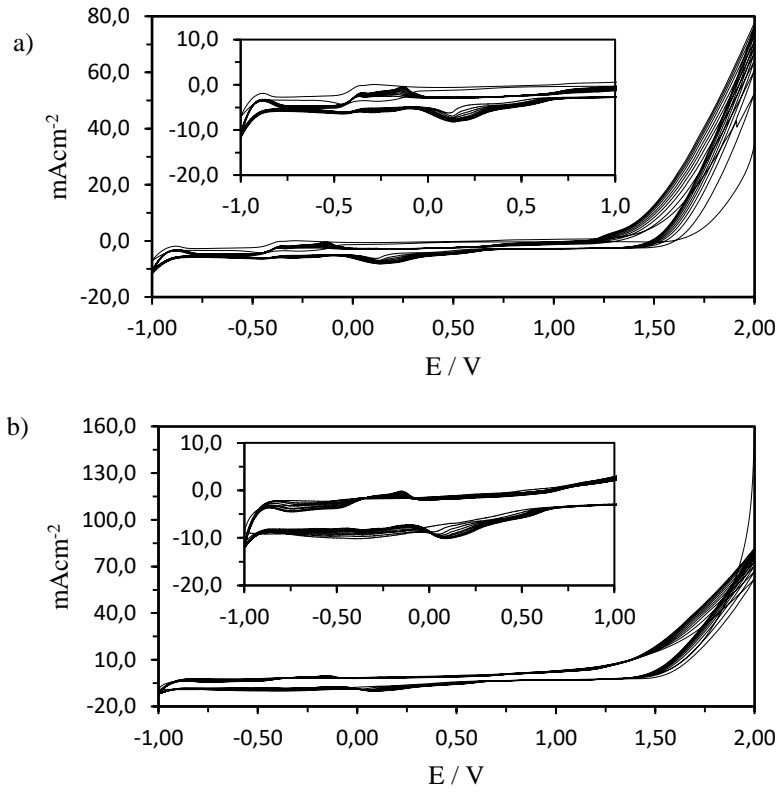
Şekil 4.4. KUG elektrotların 5 mM $PtCl_4$ içeren 0,1 M lityum perklorat çözeltisi içerisinde 0,0 V ile -1,0 V (a), +0,5 V ile -1,0 V (b), +1,0 V ile -1,0 V (c), +1,5 V ile -1,0 V (d), +2,0 V ile -1,0 V (e) potansiyel aralıklarında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü gerilim taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları

4.2.2. Elektrokimyasal ön işlemin modifiye elektrodun metanol oksidasyon aktivitesine etkisi

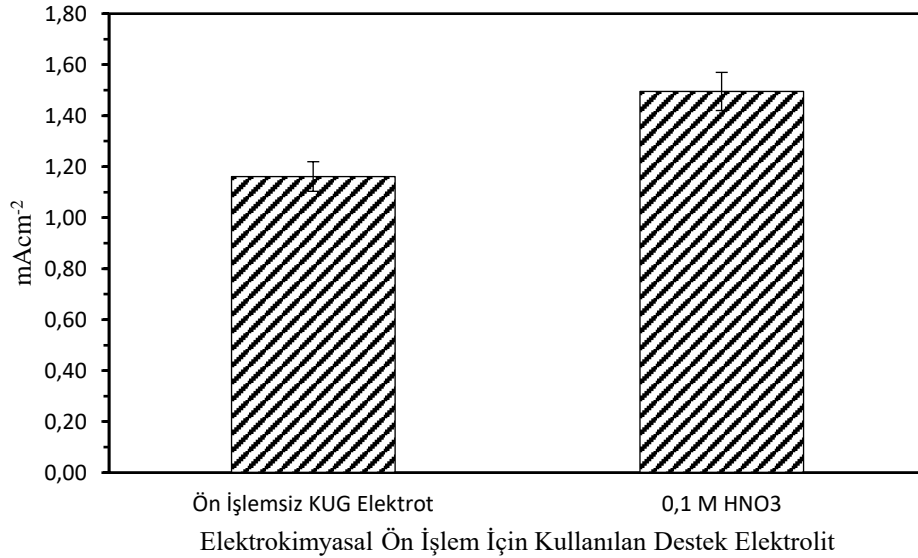
Elektrokimyasal ön işlem ile KUG elektrodun yüzey alanı, morfolojisi ve elektrokimyasal aktivitesi önemli oranlarda değiştirilebilmektedir. Gerçekleştirilen bu değişimler sayesinde modifikasyon işleminin parametresi olan kaplama için daha uygun bir yüzey ortamı oluşturulabilir ve dolayısıyla kaplama miktarının artması sağlanabilmektedir. Bu nedenle, KUG elektrotlar Pt kaplama işleminden önce bir elektrokimyasal ön işleme tabi tutulmuştur.

Elektrokimyasal ön işlem 0,1 M nitrik asit (HNO₃) çözeltisi içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması uygulaması ile gerçekleştirilmiştir. Ardından ön işlem yapılmış KUG elektroda ve işlem görmemiş KUG elektroda 5 mM PtCl₄ içeren 0,1 M LP çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile Pt kaplanmış ve MOA'ları incelenmiştir. Şekil 4.5a'da KUG elektrodun, Şekil 4.5b'de ise 0,1 M HNO₃ ile elektrokimyasal ön işlem uygulanmış KUG elektrodun 5 mM PtCl₄ içeren 0,1 M LP çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Şekil 4.5a'da KUG elektrodun yükseltgenme piki +1,2 V potansiyel değerinden itibaren, Şekil 4.5b'de ise +0,67 V potansiyel değerinden itibaren oluşmaya başlamıştır ve elektrokimyasal ön işlem uygulanan KUG elektroda ait voltamogramda daha yüksek yükseltgenme pik şiddeti görülmektedir. Bu durum KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal Pt kaplama ile eş zamanlı olarak gerçekleşen değişimin arttığını ortaya koymaktadır. KUG elektrot yüzeyinde eş zamanlı olarak gerçekleşen değişimin artması ile daha önce Pt'ye ait oldukları belirlenen +0,18 V potansiyel değerinde bulunan indirgenme ve -0,16 V potansiyel değerinde bulunan yükseltgenme pik yüksekliklerinin az da olsa arttığı görülmektedir. Bu durum KUG elektrot yüzeyine kaplanan Pt miktarının arttığını ortaya koymaktadır.

Şekil 4.6'da elektrokimyasal ön işlem uygulanmamış ve 0,1 M HNO₃ ile elektrokimyasal ön işlem uygulanmış KUG elektrotların elektrokimyasal Pt kaplanmasının ardından MOA'ya yönelik elde edilen pik yükseklikleri görülmektedir. Pik yükseklikleri kıyaslandığında uygulanan elektrokimyasal ön işlem ile metanol aktivitesinin 1,3 katlık bir artış belirlenmiştir. Bu durum uygulanan elektrokimyasal ön işlem ile KUG elektrot yüzeyine kaplanan Pt miktarının arttırılabileceği yönündeki düşüncüyü desteklemektedir.



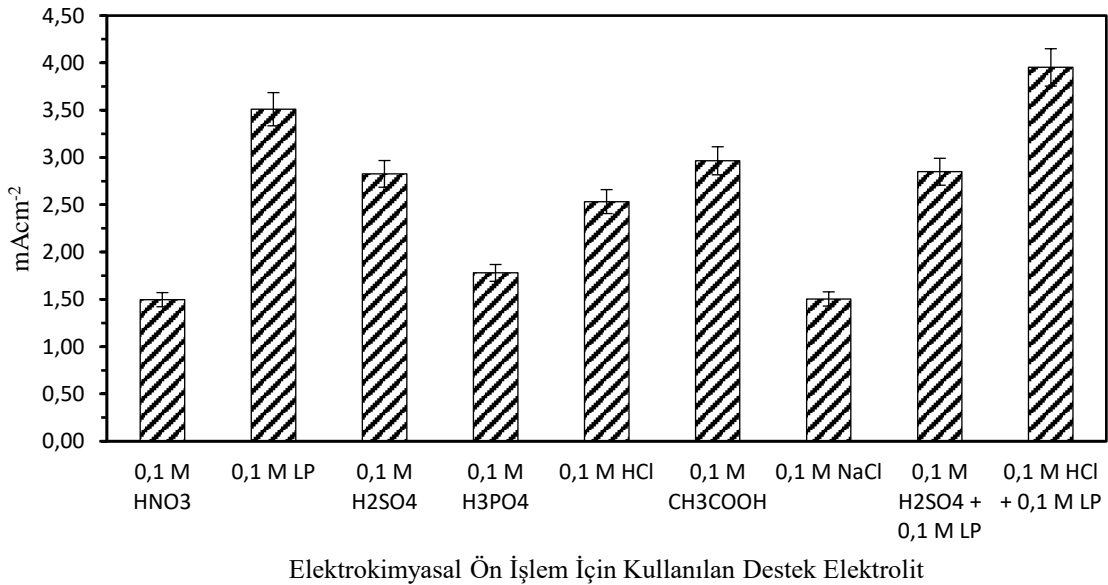
Şekil 4.5. Ön işlem yapılmamış (a) ve 0,1 M HNO₃ ile elektrokimyasal ön işlem uygulanmış (b) KUG elektrotların 5mM PtCl₄ içeren 0,1 MLP çözeltisi içerisinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları



Şekil 4.6. Elektrokimyasal ön işlem yapılmayan ve 0,1 M HNO₃ ile elektrokimyasal ön işlem yapılan KUG elektroda Pt kaplanması ardından elde edilen metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.3. Elektrokimyasal ön işlem için uygun destek elektrolitin belirlenmesi

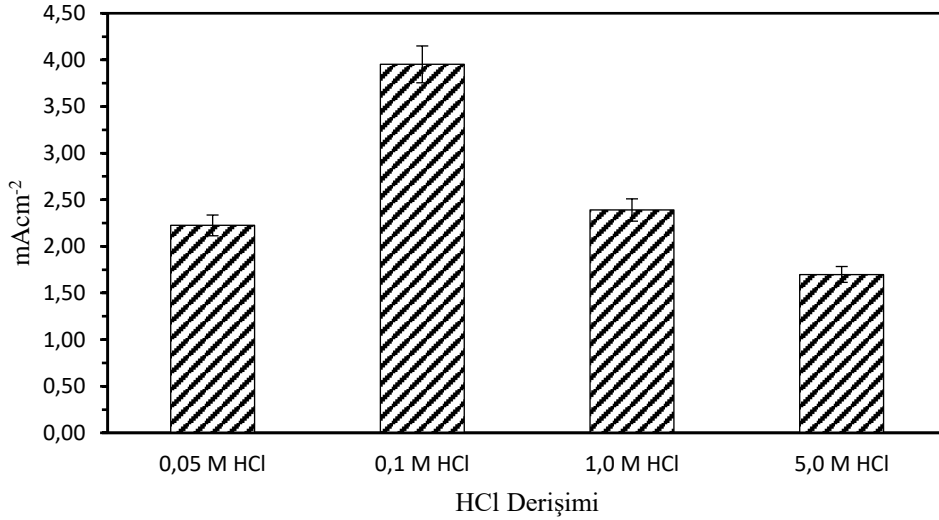
KUG elektrotlara Pt kaplanmadan önce elektrokimyasal ön işlem uygulanması sonucunda elde edilen elektrodun MOA'ya yönelik aktivitesinin 1,3 kat artması, elektrokimyasal ön işlemin optimize edildiğinde elektrot performansını daha da arttırabileceği fikrini oluşturmuştur. Bu noktadan yola çıkarak elektrokimyasal ön işlemin parametreleri sırasıyla optimize edilmiştir. İlk olarak aynı derişimde sülfürik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4), hidroklorik asit (HCl), asetik asit (CH_3COOH), sodyum klorür (NaCl), lityum perklorat (LP) ve yine aynı derişimde H_2SO_4 ile LP ve HCl ile LP karışımları diğer tüm koşullar aynı tutulup ön işlem çözeltileri olarak denenmiş ve ardından aynı koşullarda EPK işlemi uygulanmıştır. MOA'larının incelenmesi ile elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Yüksek pik akım değerleri 0,1 M LP, 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M HCl ile yapılan EÖ işlemi sonrası EPK işlemi uygulanan KUG elektrotlarla elde edilmiştir. 0,1 M LP ve 0,1 M H_2SO_4 karışımı ile uygulanan EÖ işlemi, 0,1 M LP ile uygulanan EÖ işlemi ile elde edilen pik yüksekliğini düşürürken 0,1 M HCl ile 0,1 M LP karışımı ile uygulanan EÖ işlemi sonrası EPK uygulanan KUG elektrotların MOA'ya yönelik pik yükseklikleri en yüksek seviyeye ulaşmıştır ve optimum ön işlem reaktif karışımı olarak belirlenmiştir. Böylece 0,1 M HNO_3 ile uygulanan elektrokimyasal ön işlem sonucu MOA'ya yönelik 1,3 kat oranında elde edilen artış miktarı 0,1 M HCl ve 0,1 M LP karışımı kullanıldığında 3,4 kata çıkmıştır.



Şekil 4.7. KUG elektrotlara, farklı destek elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal ön işlem yapılmasının ardından Pt kaplanması sonucu elde edilen modifiye KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.4. Elektrokimyasal ön işlem için HCl derişim optimizasyonu

EÖ işleminde kullanılan HCl'in derişim optimizasyonu için KUG elektrotlara 0,1 M LP içeren 0,05 M, 0,1 M, 1,0 M ve 5,0 M HCl çözeltileri içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile DV uygulanmıştır ve EÖ uygulanan KUG elektrotlara, 5mM PtCl_4 içeren 0,1 M LP çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü gerilim taraması ile Pt'nin elektrokimyasal olarak kaplanması sağlanmıştır. Hazırlanan KUG elektrotların MOA'ları incelenmiş ve elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde 0,1 M HCl derişiminde en yüksek aktivite elde edilmiş ve optimum HCl derişimi olarak belirlenmiştir.



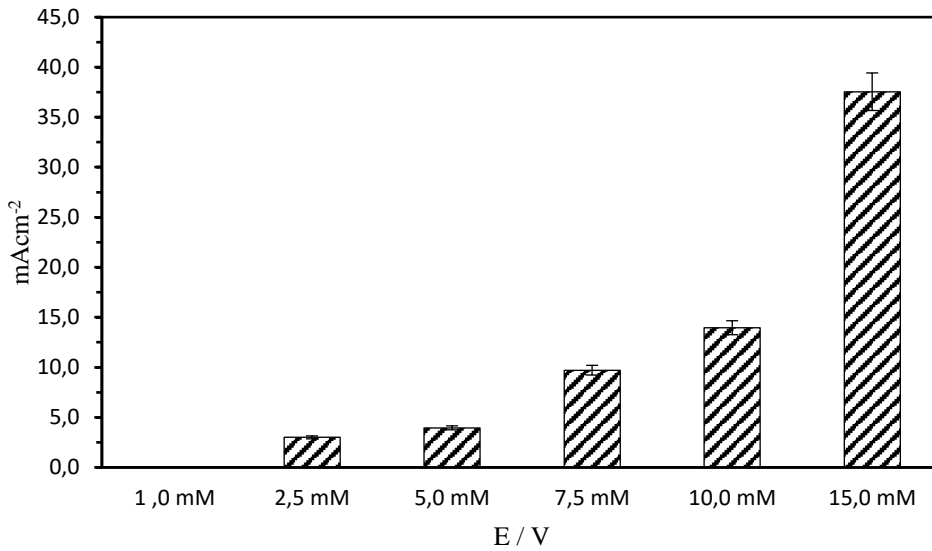
Şekil 4.8. Elektrokimyasal ön işlem sürecinde farklı derişimlerde HCl kullanılmasıın ardından Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.5. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için PtCl_4 derişim optimizasyonu

EPK işleminde kullanılan PtCl_4 'ün optimum derişiminin belirlenmesi için 0,1 M LP içeren 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile EÖ uygulanan KUG elektrotlara 1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10,0 mM ve 15 mM PtCl_4 içeren 0,1 M LP çözeltileri içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile DV uygulanarak elektrokimyasal Pt kaplanması sağlanmıştır. Hazırlanan Pt kaplı KUG elektrotların MOA'ları incelenmiş ve elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde PtCl_4 derişimi ile

aktivitenin doğru oranda arttığı görülmüştür. Bu sebeple de uygulanan en yüksek derişim değeri olan 15 mM PtCl₄ derişimi optimum olarak belirlenmiştir.

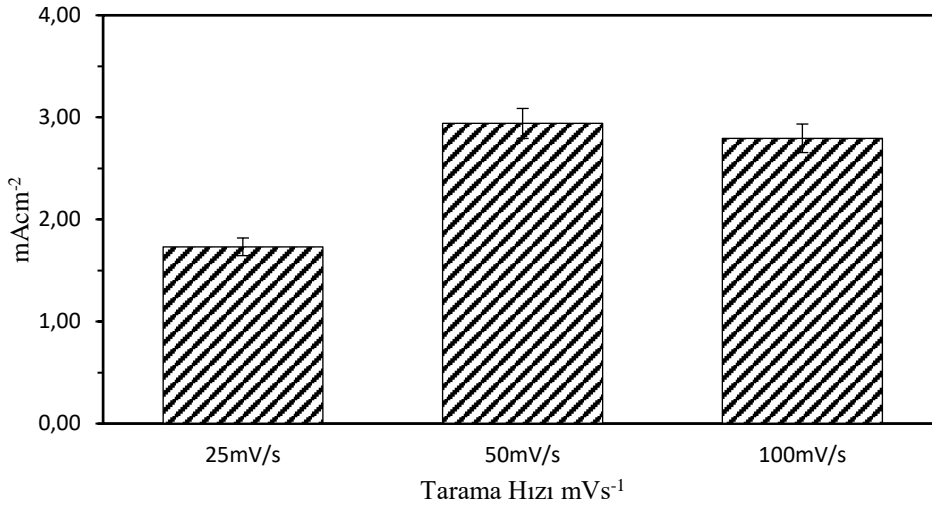
1,0 mM PtCl₄ derişiminde MOA için elde edilen pik yüksekliği 0,044 mAcm⁻², 2,5 mM PtCl₄ derişiminde ise 2,998 mAcm⁻² olarak elde edilmiştir. MOA deneylerinde 15 mM PtCl₄ derişiminde en yüksek aktivite (37,545 mAcm⁻²) elde edilmesinde karşın, PtCl₄'ün maliyetinin yüksek olması nedeniyle optimizasyon çalışmalarında kullanılabilir pik yüksekliğine sahip en küçük derişim değeri olan 2,5 mM kullanılmıştır.



Şekil 4.9. 0,1 M HCl ile elektrokimyasal ön işlem yapılmasının ardından farklı derişimlerde PtCl₄ kullanılarak Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.6. Elektrokimyasal ön işlem için tarama hızı optimizasyonu

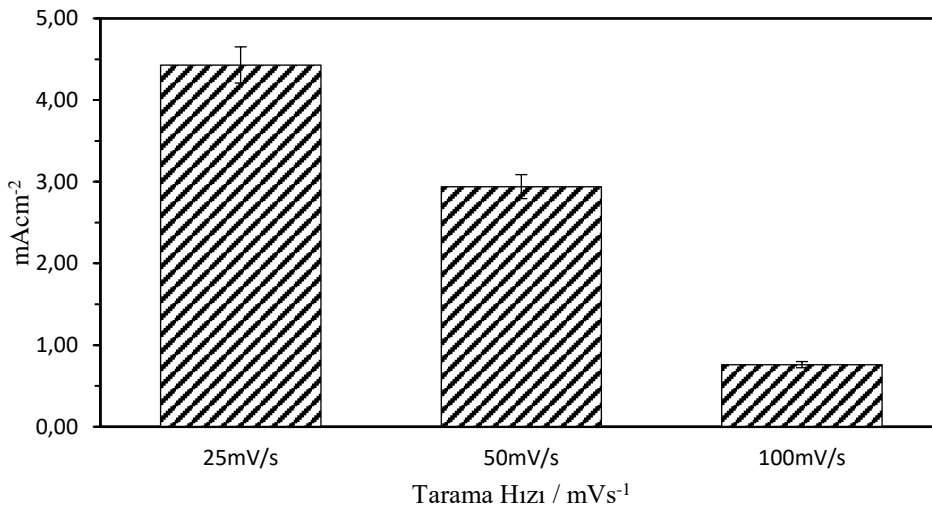
EÖ işleminde uygulanan DV'nin tarama hızı optimizasyonu için 0,1 M LP içeren 0,1 M HCl içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 25 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında 10 döngü potansiyel taraması ile DV uygulanmıştır. EÖ işlemi uygulanan bu KUG elektrotlara 0,1 M LP içeren 2,5 mM PtCl₄ çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile DV uygulanarak elektrokimyasal Pt kaplanması sağlanmıştır ve MOA'ları incelenmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere en yüksek aktivite, 50 mVs⁻¹ tarama hızı ile ön işlem yapıldığında elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı tarama hızlarında uygulanan elektrokimyasal ön işlem sonrası Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.7. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için tarama hızı optimizasyonu

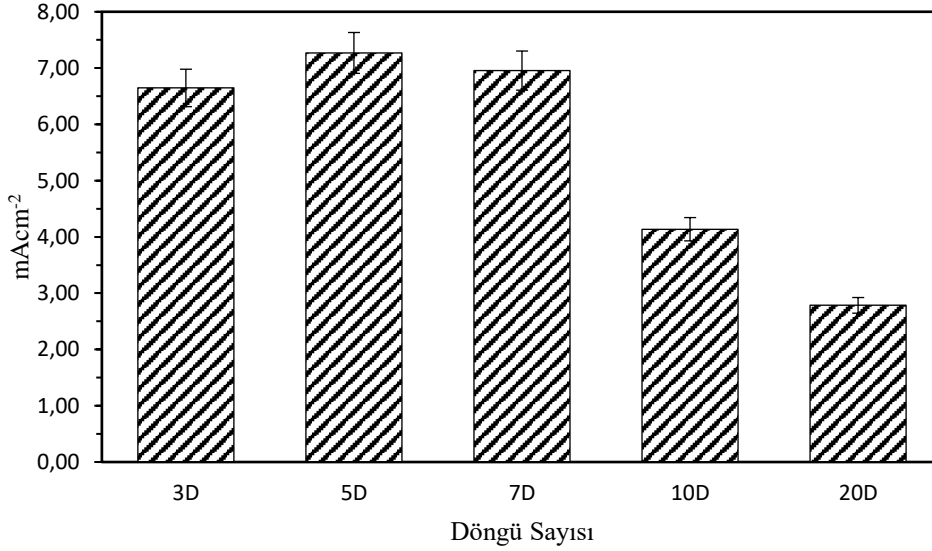
EPK işleminde optimum tarama hızının belirlenmesi için 0,1 M LP içeren 0,1 M HCl içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile EÖ uygulanan KUG elektrotlara 0,1 M LP içeren 2,5 mM PtCl₄ çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 25 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında 10 döngü potansiyel taraması ile EPK işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen Pt kaplı KUG elektrotların MOA'ları incelenmiştir. Elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.11'de verilmiş olup şekilde görüldüğü üzere en yüksek aktivite, 25 mVs⁻¹ tarama hızı ile kaplama yapılması ile elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Elektrokimyasal ön işlem ardından farklı tarama hızlarında elektrokimyasal Pt kaplanması sonucu oluşan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.8. Elektrokimyasal ön işlem için döngü sayısı optimizasyonu

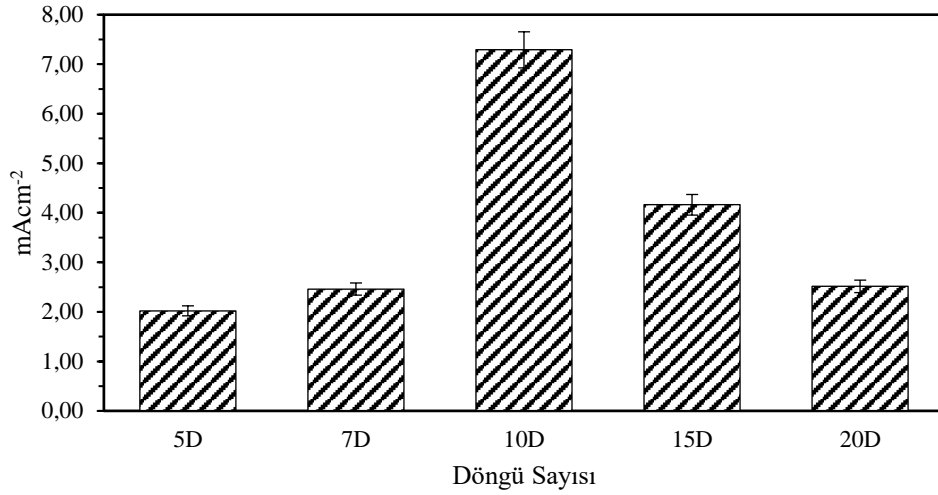
EÖ prosesinde uygulanan DV işleminin döngü sayısı optimizasyonu için 0,1 M LP içeren 0,1 M HCl içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 3, 5, 7, 10 ve 20 döngü potansiyel taraması uygulanmıştır. Farklı döngü sayılarıyla EÖ işlemi uygulanan bu KUG elektrotlara 0,1 M LP içeren 2,5 mM PtCl_4 çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 25 mVs^{-1} tarama hızında 10 döngü potansiyel taraması ile DV uygulanarak elektrokimyasal Pt kaplanması sağlanmıştır. Ardından MOA'ları incelenmiştir ve MOA'ya ait pik yükseklikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. En yüksek aktivite, 5 döngü potansiyel taraması ile elektrokimyasal ön işlem yapılması sonucu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Farklı döngü sayılarıyla uygulanan elektrokimyasal ön işlem sonrası Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.9. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için döngü sayısı optimizasyonu

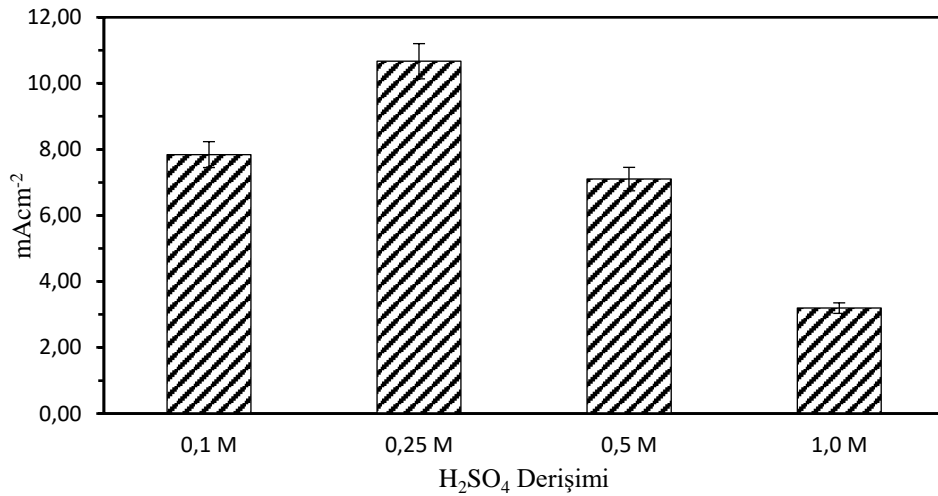
EPK işleminde optimum döngü sayısının belirlenmesi için 0,1 M LP içeren 0,1 M HCl içerisinde -1,0 V ile +2,0 V potansiyel aralığında 50 mVs^{-1} tarama hızında 5 döngü potansiyel taraması ile DV uygulanarak ön işlem yapılan KUG elektrotların; 0,1 M LP içeren 2,5 mM PtCl_4 çözeltisi içerisinde +2,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında 25 mVs^{-1} tarama hızında 5, 7, 10, 15, 20 döngü potansiyel taramaları ile DV uygulanarak elektrokimyasal Pt kaplanması sağlanmıştır ve MOA'ları incelenmiştir. Elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.13'te verilmiştir ve en yüksek aktivite, 10 döngü potansiyel taraması ile elektrokimyasal kaplama yapılması sonucu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Elektrokimyasal ön işlem ardından farklı döngü sayılarıyla Pt kaplanan KUG elektrotların metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.2.10. Ölçüm çözeltisinde kullanılan H₂SO₄'ün derişim optimizasyonu

Son olarak, optimum koşullarda hazırlanan modifiye Pt@EÖKUG elektrot kullanılarak ölçümlerde kullanılan H₂SO₄'ün derişim optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda 2,5 mM PtCl₄ derişimi ile hazırlanan Pt@EÖKUG elektrotlarının MOA'ları 0,5 M CH₃OH içeren 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M ve 1,0 M H₂SO₄ çözeltileri içerisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında DV ile incelenmiştir ve pozitif yönde ilk döngü taraması ile elde edilen pik yükseklikleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde en yüksek aktivite 0,25 M H₂SO₄ ortamında gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.14. Optimum koşullarda 2,5 mM PtCl₄ ile hazırlanmış KUG elektrodun farklı derişimlerde H₂SO₄ içerisinde metanol oksidasyonuna yönelik pik yükseklikleri

4.3. Optimizasyon Çalışmalarının Modifiye Elektrodun Metanol Oksidasyon Aktivitesine Etkisi

Pt'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi literatürde 0,0 V ile -1,0 V ve -0,8 V ile 0,6 V potansiyel aralığında gerçekleştiği verilmektedir [93, 96]. Tez çalışması kapsamında uygulanan potansiyel aralığın genişletilmesi sonucu elde edilen KUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik aktivitesi, negatif bölgede uygulanan kaplama sonucu elde edilen KUG elektrot ile kıyaslandığında 4,8 kat oranında bir artış belirlenmiştir. Ayrıca tez çalışmasının bir diğer önemli parametresi olan elektrokimyasal ön işlem ile de KUG elektrot yüzeyine kaplanan Pt miktarı arttırılmış ve 0,1 M HCl ile 0,1 M LP karışımı ile uygulanan elektrokimyasal ön işlem ile 3,4 kat oranında bir artış belirlenmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan Pt@EÖKUG elektrot ile 0,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında elektrokimyasal Pt kaplaması uygulanan KUG elektrot kıyaslandığında ise ortaya çıkan artış miktarı 57,7 kat olarak hesaplanmıştır. Bu durum elektrokimyasal ön işlem uygulaması ve elektrokimyasal Pt kaplama işleminde geniş potansiyel aralığın kullanılması ile hazırlanan modifiye elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik aktivitesinin önemli oranda arttırıldığını göstermektedir.

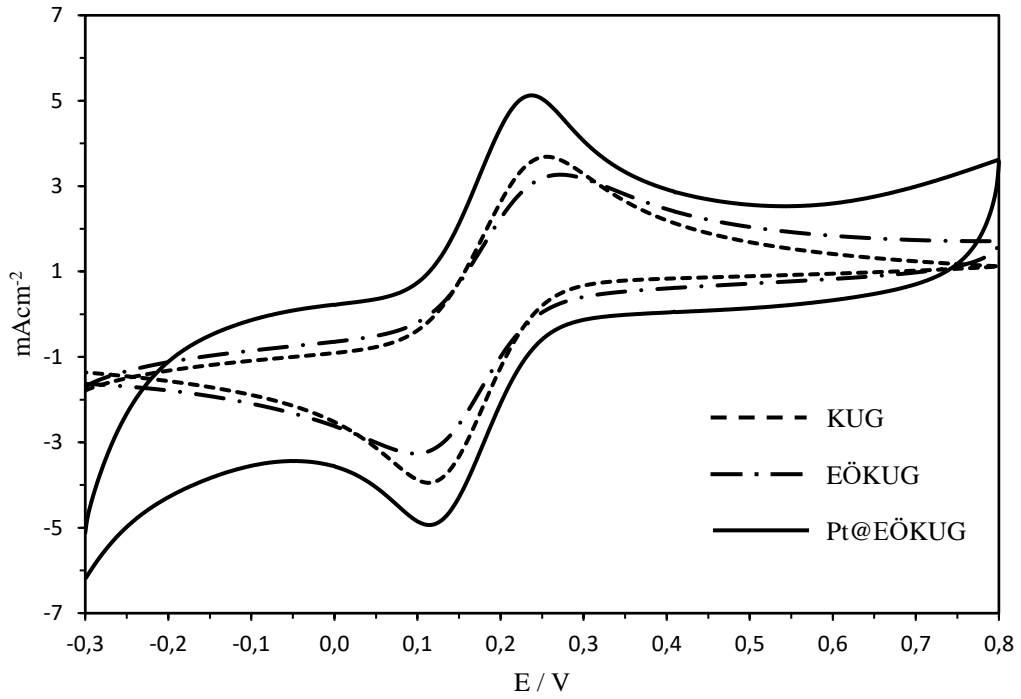
4.4. Hazırlanan Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu

KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlarının karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopu analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

4.4.1. Modifiye elektrodun dönüşümlü voltametri ölçümleri

DMYH'lerde kullanılmak üzere hazırlanan modifiye elektrodun elektrokimyasal davranışı -0,3 V ve +0,8 V gerilim aralığında 10,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ redoks türlerini içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri (DV) yöntemiyle incelenmiştir. KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlar ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 'nin yükseltgenmesi KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlar için sırasıyla +0,254 V, +0,269 V ve +0,236 V gerilim değerlerinde meydana gelmiştir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'nin indirgenmesi ise KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlar için sırasıyla +0,117 V, +0,103 V ve +0,121 V

gerilim değeri gözlenmiştir. Ayrıca KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlar ile gerçekleştirilen ölçüm sonucunda $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ redoks çifti için yükseltgenme ve indirgenme pik gerilimleri arasındaki fark ΔE_P değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde KUG elektrot için 0,137 V olan ΔE_P değerinin KUG elektrodun modifiye edilmesiyle elde edilen Pt@EÖKUG elektrotta 0,115 V değerine düştüğü görülmektedir. ΔE_P değerinin düşmesi, modifiye elektrotta elektron transferinin KUG elektroda göre daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Pik akımlarına bakıldığında EÖKUG elektrotta KUG elektroda göre kısmi bir artış meydana gelmesine karşın, Pt@EÖKUG elektrotta belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu da, EÖ ve Pt kaplama proseslerinin KUG elektrodun yüzey alanını önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir.



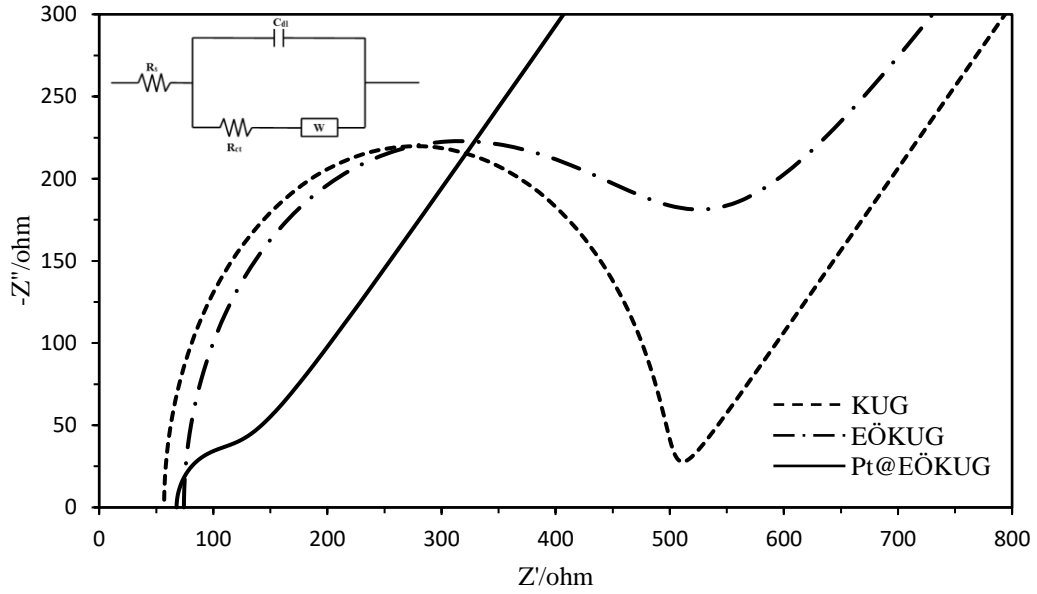
Şekil 4.15. KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlara ait 10,0 mM $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 50 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Tablo 4.1. KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotların 10,0 mM $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile elde edilen gerilim değerleri

| Elektrot | Gerilim (E_p) | Gerilim (E_k) | Gerilim Farkı ($\Delta E_P = E_a - E_k$) |
|----------|-------------------|-------------------|--|
| KUG | 0,254 | 0,117 | 0,137 |
| EÖKUG | 0,269 | 0,103 | 0,166 |
| Pt@EÖKUG | 0,236 | 0,121 | 0,115 |

4.4.2. Modifiye elektrodun elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri

Empedans ölçümleri; KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotların elektron aktarım hızlarını karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans ölçümleri 10,0 mM $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ redoks türleri içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir ve elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.16'da görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçları; çözelti direnci (R_s), yük-transfer direnci (R_{ct}), Warburg elemanı (W) ve sabit faz elemanını (C_{dl}) içeren Randles devre modeli kullanılarak fit edilmiş ve elektriksel devre bileşenlerinin hesaplanan değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Uygulanan EÖ işlemi sonrasında KUG elektroda ait yük-transfer direnci 437 Ω 'dan 373,8 Ω 'a ve ardından EPK uygulanması sonrasında ise 47,64 Ω 'a düşmüştür. Bu durum EÖ sonrasında elektron aktarım hızında önemli bir artış olmamasına karşın, EPK ile elektron aktarım hızının önemli oranda arttığını göstermektedir.



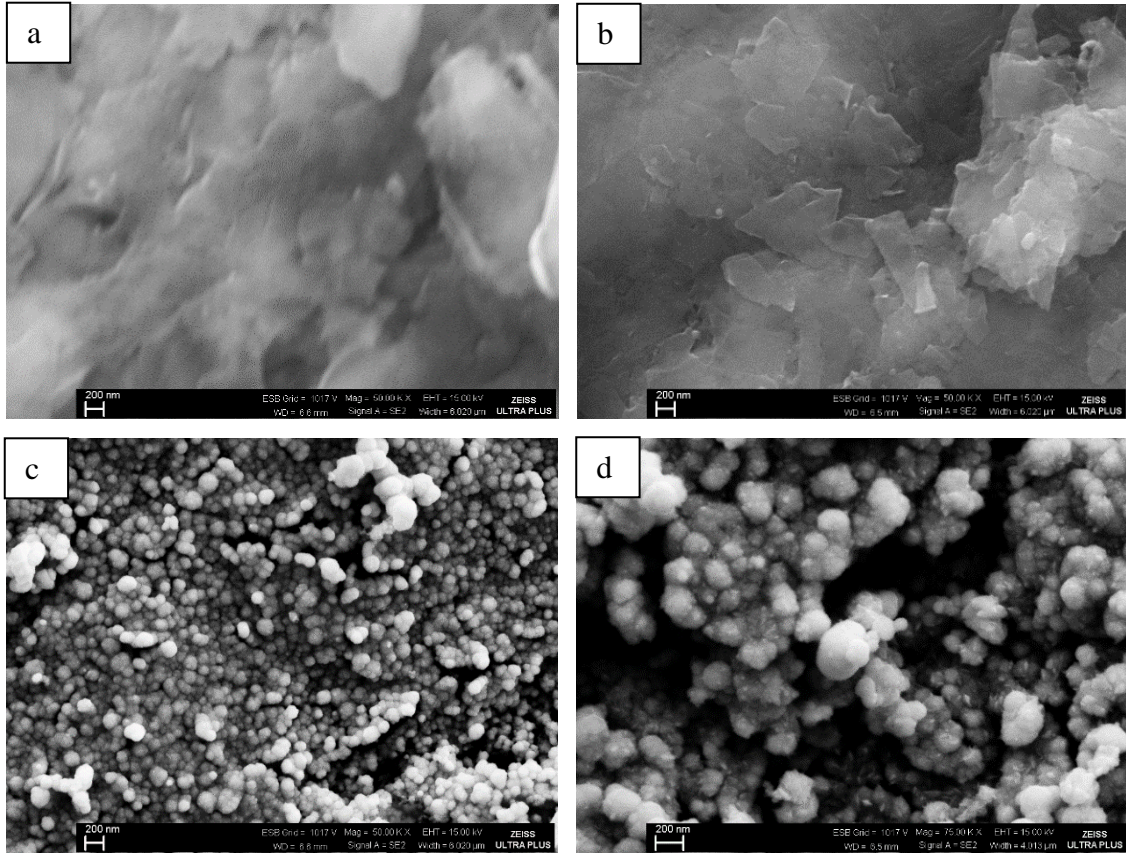
Şekil 4.16. KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlarının 10,0 mM $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist diyagramları

Tablo 4.2. Elektrotlar için empedans devre elamanlarının eş değer devreye fit edilmiş değerleri

| Elektrot | R_s (Ω) | R_{ct} (Ω) | C_{dl} (F) | W |
|----------|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| KUG | 56,9 | 437 | $4,272 \cdot 10^{-7}$ | 0,003727 |
| EÖKUG | 77,41 | 373,8 | $5,353 \cdot 10^{-5}$ | 0,002868 |
| Pt@EÖKUG | 67,8 | 47,64 | $1,108 \cdot 10^{-4}$ | 0,004122 |

4.4.3. Modifiye elektrodun taramalı elektron mikroskopi analiz sonuçları

KUG, EÖKUG ve Pt@EÖKUG elektrotlarının yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi ile incelenmiştir ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.17’te verilmiştir. Şekil 4.17a ve Şekil 4.17b’ye bakıldığında yapılan elektrokimyasal ön işlem ile KUG elektrodun yüzeyinde belirgin bir morfolojik değişim görülmemektedir. Bunun yanı sıra, EÖ sırasında yüzeyden grafit tabakalarının ayrılmasıyla yüzeyin üretim aşamasında oluşan safsızlıklardan kurtularak daha keskin hatlara sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.17c ve Şekil 4.17d’ye bakıldığında ise Pt@EÖKUG elektroda ait SEM görüntüsü Pt’nin elektrokimyasal ön işlem yapılmış kalem ucuna nano boyutlarda ve homojen bir şekilde kaplandığını göstermektedir. KUG elektrot yüzeyinde, indirgenen Pt’nin yaklaşık 200 nm boyutunda nanoküreler olarak kaplandığı ve ayrıca homojen yayılımın yanı sıra gözenekli bir oluşuma sahip olduğu görülmektedir. Bu durum göz önüne alındığında modifiye Pt@EÖKUG elektrodun yüzey alanının, KUG ve EÖKUG elektrotların yüzey alanlarına kıyasla çok daha fazla olduğu söylenebilir.

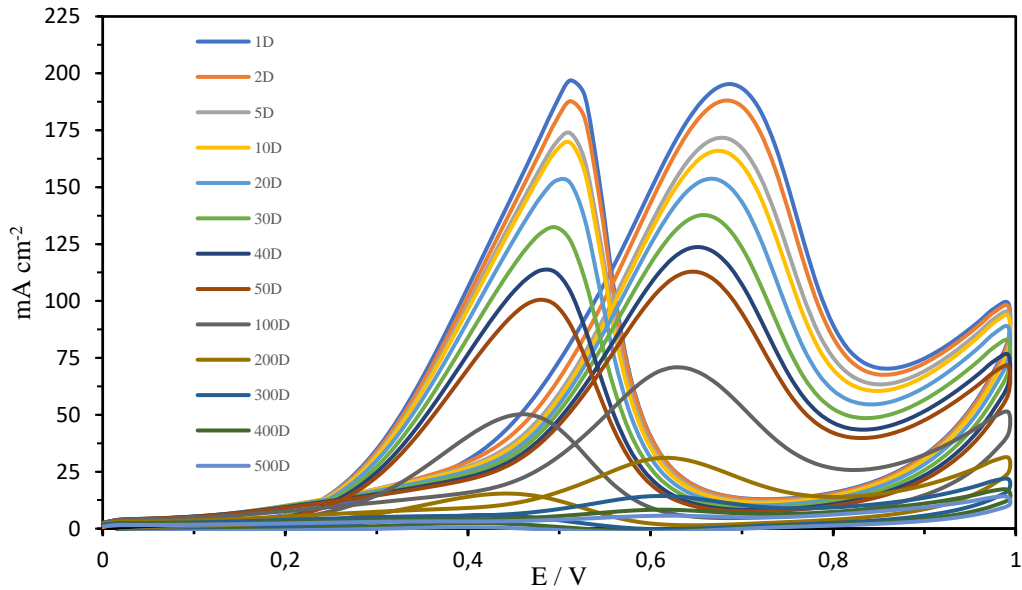


Şekil 4.17. KUG (a), EÖKUG (b) ve Pt@EÖKUG (c,d) elektrotlarının SEM görüntüleri

4.5. Modifiye elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik kararlılığının incelenmesi

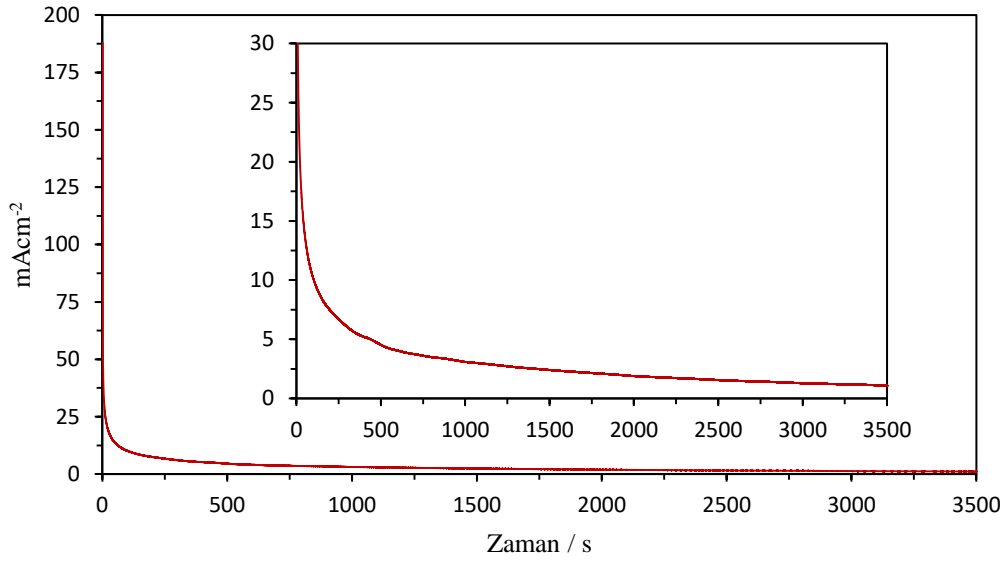
DMYH'lerde kullanılan katalizörler, metanol için iyi bir elektrokatalitik stabiliteye sahip olmalıdır. Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik kararlılığı, DV ve kronoamperometri ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca, Pt@EÖKUG elektrodun MOA'ya yönelik gerçekleştirilen ölçümlerden önce ve sonra SEM görüntüleri alınarak değişen yüzey morfolojileri tartışılmıştır.

MOA'ya yönelik kararlılığın DV ile incelenmesi: Optimum koşullarda hazırlanan Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik kararlılığı için 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ içerisinde 500 döngü gerilim taraması ile DV uygulanmıştır ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.18'de verilmiştir. Voltamogramların ileri yönde taramalarda elde edilen pik yükseklikleri göz önünde bulundurulduğunda 10 döngü gerilim taraması sonucu %15,28, 50 döngü gerilim taraması sonucu %40,97, 100 döngü gerilim taraması sonucu %63,89 ve 500 döngü gerilim taraması sonucu %95,83 aktivite kaybı görülmektedir. Aktivite kaybının yüksek olarak görülmesinin sebebi daha sonra kronoamperometrik ölçümlerde de belirtileceği üzere başlangıçta reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi sonucu ara ürünlerin yüzeye tutunmasıdır. Başlangıçta gerçekleşen hızlı aktivite kaybı sonrasında Pt@EÖKUG elektrotta yaşanan aktivite kaybı çok daha düşük oranlarda gerçekleşmektedir.



Şekil 4.18. Pt@EÖKUG modifiye elektrodun 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 500 döngü gerilim taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

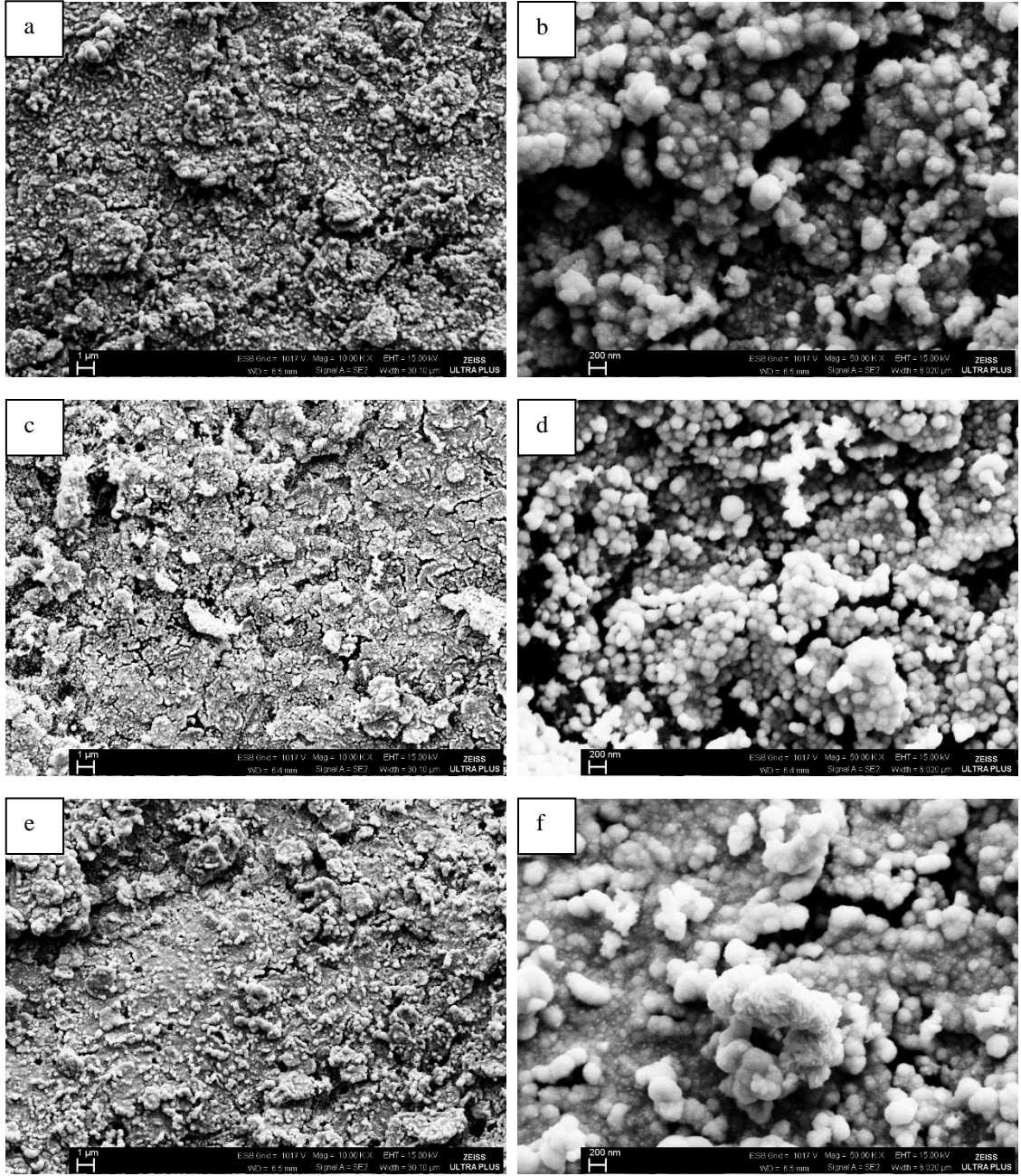
MOA'ya yönelik kararlılığın kronoamperometri ile incelenmesi: Optimum koşullarda hazırlanan Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik kararlılığı için ayrıca 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ içerisinde ileri yönde DV taraması ile elde edilen yükseltgenme pikinin potansiyel değeri olan +0,7 V potansiyelinde 3500 s kronoamperometrik ölçüm gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19). Başlangıçta kronoamperometrik eğrinin akım yoğunluğunda ani bir düşüş görülmektedir. Bu ani düşüşün sebebi, elektrot yüzeyinde reaksiyonun oldukça hızlı gerçekleşmesi ve reaksiyon ara ürünlerinin elektrot yüzeyine tutunarak aktiviteyi negatif yönde etkilemesidir. Fakat bu ani düşüşün ardından modifiye Pt@EÖKUG elektrodun aktivitesi yavaşça azalmıştır ve 3500 s sonrasında bile aktivite gözlenmektedir. Ticari olarak temin edilebilen Pt/C katalizörün aktivitesinin 1000 s içerisinde tamamen kaybolduğu literatürde verilmektedir [97]. Bu durumda modifiye Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik kararlılığı literatüre oranla daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.19. Pt@EÖKUG elektrodun 0,5 M CH₃OH içeren 0,25 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde +0,7 V potansiyelde 3500 s kronoamperometrik ölçüm grafiği

MOA'ya yönelik kararlılığın SEM ile incelenmesi: Şekil 4.20'de modifiye Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonundan önce, 10 döngü gerilim taraması ve 500 döngü gerilim taraması sonrası değişen yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde 10 döngü gerilim taraması sonrasında Pt@EÖKUG elektrot yüzeyindeki gözenekli yapıda bir azalma ve 500 döngü gerilim

taraması sonrasında ise gözenekli yapının oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum yüzey alanının azalmasına sebep olmakta ve dolayısıyla aktivasyon kayıplarına neden olmaktadır. Yüzey morfolojisinin bu şekilde değişmesinin sebebi, DMYH'lerde ağırlıklı olarak kullanılan Pt katalizörlere başta CO olmak üzere metanol oksidasyon reaksiyonunun ara ürünlerinin tutunması olarak gösterilebilir. Ara ürünlerin yüzeye tutunması ise Pt katalizörün zehirlenmesi olarak tanımlanmaktadır ve aktivasyon kaybının en önemli sebebi olarak karşımıza çıkmaktadır [98].



Şekil 4.20. Pt@EÖKUG modifiye elektrodun DV uygulanmadan önce (a,b), 10 döngü (c,d) ve 500 döngü (e,f) gerilim taraması ile DV uygulanmasının ardından elde edilen SEM görüntüleri

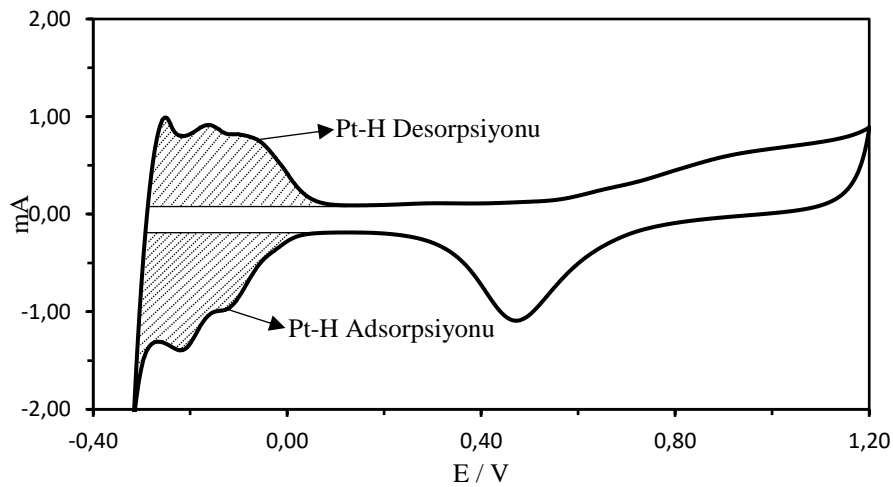
4.6. Modifiye elektrodun elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanması

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon hızı kullanılan materyallerin yüzeyi ile orantılıdır. Tez çalışması kapsamında, metanolün oksidasyonu için kullanılan Pt@EÖKUG elektrodun yüzeyinde kaplı olarak bulunan indirgenmiş Pt nano boyutlarda olduğu için elektrodun aktif yüzey alanı geometrik boyutundan farklıdır. Bu sebeple modifiye elektrodun ECSA'sının hesaplanması gerekmektedir. ECSA eşitlik 4.1'de verilen formülden m^2g^{-1} cinsinden hesaplanmaktadır.

$$ECSA = \frac{Q_H}{210 \times 0,77 \times [A] \times [Pt]} \quad (4.1)$$

Q_H (μC), Pt yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon boyunca değişen yük miktarıdır. Q_H değerini μC cinsinden belirlemek için 15 dakika azot geçirilmiş 0,25 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde -0,36 V ile 1,2 V potansiyel aralığında $20 mVs^{-1}$ tarama hızında DV alınmıştır. Şekil 4.21'de verilen voltamogramda belirtilen H adsorpsiyon ve H desorpsiyon pik alanlarının ortalaması μA cinsinden alınıp elde edilen değer Vs^{-1} cinsinden tarama hızına bölünmüştür. $210 \mu Ccm^{-2}$, Pt yüzeyinde hidrojenin tek bir atomik tabakasının okside olabilmesi için gereken yük miktarıdır. [A] (cm^2), elektrodun geometrik yüzey alanı ($0,1590 cm^2$), [Pt] (gcm^{-2}) ise elektrot üzerindeki Pt miktarıdır ($9,998 gcm^{-2}$) [99, 100].

Elde edilen değerler formülde yerlerine konularak modifiye Pt@EÖKUG elektrodun ECSA'sı $39,46 m^2g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, ticari Pt/C'nin elektrokimyasal yüzey alanı ($24,8 m^2g^{-1}$) ile kıyaslandığında %59 oranında bir artış elde edilmiştir. [97].



Şekil 4.21. Pt@EÖKUG modifiye elektrodun 0,25 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde -0,36 V ile +1,2 V potansiyel aralığında $20 mVs^{-1}$ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı

5. SONUÇLAR

Dünyanın sanayileşmesiyle her geçen gün daha da artan enerji ihtiyacını karşılayan fosil kaynaklı yakıtların, pek çok dezavantajı bulunması sebebiyle alternatif enerji kaynağı arayışı ortaya çıkmıştır. Doğrudan metanol yakıt hücreleri, bu alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt hücrelerinin bir çeşididir. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir ve çalışma prensibi, yakıt olarak kullanılan metanolün karbondioksit oluşturmak üzere bir katalizör tabakası üzerinde yükseltgenmesine dayanmaktadır. Fakat metanolün zayıf anot kinetiği sebebiyle katalizör kullanım gerekliliği bulunmaktadır ve Pt bazlı katalizörler metanol oksidasyonuna yönelik yüksek elektrokatalik aktiviteleri sebebiyle yaygın olarak araştırılmaktadır. Başta CO olmak üzere metanol oksidasyonunun ara ürünleri Pt yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olabilmekte ve dolayısıyla katalizör zehirlenmesine sebep olabilmektedir. Bunun yanında, Pt'nin maliyetinin de yüksek olması katalizör sentezine yönelik çalışmaları arttırmıştır. Bu tez çalışmasında DMYH'lerde kullanılmak üzere Pt bazlı modifiye KUG elektrot hazırlanması araştırılmıştır. Pt bazlı modifiye KUG elektrot, elektrokimyasal ön işlem ve elektrokimyasal kaplama olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ön işlem ile KUG elektrodun yüzey morfolojisi değiştirilmiş ve bir sonraki aşama olan elektrokimyasal Pt kaplama işlemi için daha uygun bir yüzey oluşması sağlanmıştır. Elektrokimyasal Pt kaplama işlemi ise Pt'nin indirgenmesinin gerçekleştiği negatif potansiyel aralığından daha geniş bir potansiyel aralıkta gerçekleştirilmiş ve uygulanan pozitif gerilim değerlerinde elektrot yüzeyinin eş zamanlı olarak yükseltgenmesi ile iletkenlik, yüzey alanı ve oluşan fonksiyonel grup miktarında artış oluşumu sağlanarak daha iyi bir kaplama gerçekleşmesi sağlanmıştır. Pt kaplama prosesinin geniş potansiyel aralıkta (+2,0V:-1,0V) gerçekleştirilmesiyle Pt'nin klasik sentez yöntemine göre metanol oksidasyon aktivitesinde 4,8, 0,1 M HCl ve 0,1 M LP karışımı ile elektrokimyasal ön işlem uygulanması ile 3,4 katlık bir artış elde edilmiştir. Ardından hazırlanma koşullarının optimizasyon çalışmaları yapılmış ve optimum Pt@EÖKUG elektrot ile aktivitede toplamda 57,7 katlık bir artış elde edilmiştir. Geliştirilen modifiye Pt@EÖKUG elektrodun karakterizasyon çalışmaları DV, EIS ve SEM yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Son olarak Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik davranışları incelenmiştir. Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik aktivitesi DV ile incelenmiş ve pozitif yönde tarama ile elde edilen ilk döngüye ait pik yüksekliği $144,62 \text{ mAcm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Kararlılık

çalışmaları ise DV ve kronoamperometrik ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. Elektrolizin başında oluşan hızlı aktivite kaybına rağmen ilerleyen zaman diliminde elektrodun aktivitesini koruduğu gözlenmiştir. Ayrıca Pt@EÖKUG elektrodun kararlılığı literatüre oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elektrodun metanol çözeltisinde 500 döngü DV alındıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri elektrot yüzeyinde ara ürünlerden kaynaklı bir değişim meydana geldiğini göstermiştir. Son olarak modifiye Pt@EÖKUG elektrodun elektrokimyasal yüzey alanı $39,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, literatürde $24,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak belirtilen Pt/C katalizörün elektrokimyasal yüzey alanı ile kıyaslandığında %59 oranında bir artış elde edilmiştir.

Tez çalışmasında hazırlanan modifiye Pt@EÖKUG elektrodun metanol oksidasyonuna yönelik yüksek aktiviteye sahip olması, 3500 s'ye kadar uygulanan kronoamperometrik ölçümlerde aktivitelerini tamamen kaybetmemesi ve yüksek elektrokimyasal yüzey alanına sahip olması nedeniyle Pt@EÖKUG elektrodun, DMYH'lerde kullanılmak üzere son derece uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca Pt'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi, kimyasal olarak indirgenmesi ile kıyaslandığında harici kimyasal kullanım gerekliliğinin oldukça az olması sebebiyle katalizör hazırlama maliyetinin azaltılması için alternatif bir yöntem olarak göz önünde bulundurulabileceği düşünülmektedir. Elde edilen verilerden, önerilen modifikasyon işleminin doğrudan metanol yakıt hücrelerinde ağırlıklı olarak kullanılan Pt bazlı katalizörler için hızlı ve kolay uygulanabilir alternatif bir katalizör hazırlama yöntemi olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Fayaz, H., Saidur, R., Razali, N., Anuar, F.S., Saleman, A.R. and Islam, M.R., (2012). An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (8), 5511-5528.
- [2] Balat, M. (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (15), 4013-4029.
- [3] Zheng, C., Xiao, Z., Peng, Y., Li, C. and Du, Z. (2018). Rezoning global offshore wind energy resources. *Renewable Energy*. 129, 1-11.
- [4] Masip, M. (2018). High energy neutrinos from the sun. *Astroparticle Physics*. 97, 63-68.
- [5] Hardman, S. and G. Tal. (2018). Who are the early adopters of fuel cell vehicles? *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (37), 17857-17866.
- [6] Gonzatti, F., Miotto, M. and Farret, F.A. (2017). Proposal for Automation and Control of a PEM Fuel Cell Stack. *Journal of Control, Automation and Electrical Systems*. 28 (4), 493-501.
- [7] Ahmed S. (2001). Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 26, 291–301.
- [8] EG&G. Technical Services. (2004). *Fuel Cell Handbook*. (Seventh Edition). West Virginia
- [9] Khaligh, A. and Zhihao, L. (2010). Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*. 59 (6), 2806-2814.
- [10] Gong, L., Yang, Z., Li, K., Xing, W., Liu, C. and Ge, J. (2018). Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell. *Journal of Energy Chemistry*. 1-11
- [11] Andrew, L. and Dicks, D.A.J.R. (2018). *Fuel Cell Systems Explained*. (Third Edition). England.
- [12] Anitha, V.C., Zazpe, R., Krbal, M., Yoo, J., Sopha, H., Prikryl, J., Cha, G., Slang, S., Schmuki, P. and Macak, J.M. (2018). Anodic TiO₂ nanotubes decorated by Pt nanoparticles using ALD: An efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*. 365, 86-93.

- [13] Soleimani-Lashkenari, M., Rezaei, S., Fallah, J. and Rostami, H. (2018). Electrocatalytic performance of Pd/PANI/TiO₂ nanocomposites for methanol electrooxidation in alkaline media. *Synthetic Metals*. 235, 71-79.
- [14] Kwan, T.H., Wu, X. and Yao, Q. (2018). Bidirectional operation of the thermoelectric device for active temperature control of fuel cells. *Applied Energy*. 222, 410-422.
- [15] Zhao, X., Xu, L., Li, J., Fang, C. and Ouyang, M. (2017). Faults diagnosis for PEM fuel cell system based on multi-sensor signals and principle component analysis method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (29), 18524-18531.
- [16] Wang, M., Chen, M., Yang, Z., Wang, Y., Wang, Y., Liu, G., Lee, J.K. and Wang, X. (2018). A study on fuel additive of methanol for room temperature direct methanol fuel cells. *Energy Conversion and Management*. 168, 270-275.
- [17] Haseli, Y. (2018). Maximum conversion efficiency of hydrogen fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (18), 9015-9021.
- [18] Zhao, L., Wang, Z., Li, J., Zhang, J., Sui, X. and Zhang, L. (2016). Hybrid of carbon-supported Pt nanoparticles and three dimensional graphene aerogel as high stable electrocatalyst for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 189, 175-183.
- [19] Grimes, P.G. (2000). Historical Pathways for Fuel Cell The New Electric Century. *IEEE AES Systems Magazine*.
- [20] Kreuter W. (1999). Electrolysis: The Important Energy Transformer In A World Of Sustainable Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 23 (8), 661-666.
- [21] Andu, J.M., F.S, Jar. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13. 2309–2322.
- [22] Perry, M. L., T.F.F. (2002). A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. *Journal ofThe Electrochemical Society*. 149 (7), 59-67.
- [23] Stone, C., A.E.M. (2002). From curiosity to “power to change the worldR”. *Solid State Ionics*. (152–153), 1–13.
- [24] Stone, C., Morrison, A.E. From curiosity to “power to change the world”. (2002). *Solid State Ionics*. (152–153), 1 –13

- [25] Von, H.R. and Eberle, U. (2007). Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources*. 165 (2), 833-843.
- [26] Eapen, D.E., Suseendiran, S.R. and Rengaswamy, R. (2016). Phosphoric acid fuel cells. *Compendium of Hydrogen Energy*. 57-70.
- [27] Viswanathan, B., Fuel Cells, *Energy Sources*. (2017). 329-356.
- [28] Garland, N.L., Papageorgopoulos, D.C. and Stanford, J.M.. (2012). Hydrogen and Fuel Cell Technology: Progress, Challenges, and Future Directions. *Energy Procedia*. 28, 2-11.
- [29] Reitz, W. (2007). Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger (editors). *Materials and Manufacturing Processes*. 22 (6), 789-789.
- [30] Aslanbay, H. (2010). Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere K_2NiF_4 Yapısında Elektrot Madde Sentezleri ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu *Kimya Anabilim Dali*. Isparta.
- [31] Álvarez F.R., Corbera C.S., Beltrán C.F. and Lozano, J.A. (2018). Fuel optimization strategy for hydrogen fuel cell range extender vehicles applying genetic algorithms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81, 655-668.
- [32] Sengodan, S., Lan, R., Humphreys, J., Du, D., Xu, W., Wang, H. and Tao, S. (2018). Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82, 761-780.
- [33] Pregger, T., Graf, D., Krewitt, W., Sattler, C., Roeb, M. and Möller, S. (2009). Prospects of solar thermal hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (10), 4256-4267.
- [34] Çetin, A.İ. (2003). Yakıt Hücreleri Teknolojisinde Bor Uygulamaları. *Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2, 257-264
- [35] Ursua, A., Gandia, L.M. and Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*. 100 (2), 410-426.
- [36] Pan, H. (2016). Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 57, 584-601.

- [37] Boretta, A. (2010). Comparison of fuel economies of high efficiency diesel and hydrogen engines powering a compact car with a flywheel based kinetic energy recovery systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (16), 8417-8424.
- [38] Alavi, F., Park Lee, E., van de Wouw, N. B., Schutter D. and Lukszo, Z. (2017). Fuel cell cars in a microgrid for synergies between hydrogen and electricity networks. *Applied Energy*. 192, 296-304.
- [39] Wilberforce, T., El-Hassan, Z., Khatib, F.N., Al M.A., Baroutaji, A., Carton, J.G. and Olabi, A.G. (2017). Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (40), 25695-25734.
- [40] López, A.A., Rubio, J.C., Suárez, C.M. and Pardo-Ferreira, M.C. (2015). Comparative risk assessment of vehicle maintenance activities: Hybrid, battery electric, and hydrogen fuel cell cars. *International Journal of Industrial Ergonomics*. 47, 53-60.
- [41] Kahraman, N. and Albayrak, B. (2007). İçten Yanmalı Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen Kullanılması. *Mühendis ve Makina*. 48 (569), 9-15.
- [42] Yan, X.H., Gao, P., Zhao, G., Shi, L., Xu, J.B. and Zhao, T.S. (2017). Transport of highly concentrated fuel in direct methanol fuel cells. *Applied Thermal Engineering*. 126, 290-295.
- [43] Eftekhari, A. and Fang, B. (2017). Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (40), 25143-25165.
- [44] Joan M.O. and. Kreutz, T.G. (1999). A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development. *Journal of Power Sources*. 79, 43–168.
- [45] Ito, H. (2017). Economic and environmental assessment of phosphoric acid fuel cell-based combined heat and power system for an apartment complex. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (23), 15449-15463.
- [46] Açikkalp, E. and Ahmadi, M.H. (2018). Parametric Investigation of Phosphoric Acid Fuel Cell - Thermally Regenerative Electro Chemical Hybrid System. *Journal of Cleaner Production*. 203, 585-600.
- [47] Mehmeti, A., Santoni, F., Della Pietra, M. and McPhail, S.J. (2016). Life cycle assessment of molten carbonate fuel cells: State of the art and strategies for the future. *Journal of Power Sources*. 308, 97-108.

- [48] Antolini, E. (2011). The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied Energy*. 88 (12), 4274-4293.
- [49] Wee, J.H. (2014). Carbon dioxide emission reduction using molten carbonate fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 32, 178-191.
- [50] Frangini, S. and Masi, A. (2016). Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part II. Review of recent literature. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (42), 18971-18994.
- [51] Dumaisnil, K., Fasquelle, D., Mascot, M., Rolle, A., Roussel, P., Minaud, Duponchel, S.B., Vannier, R.N. and Carru, J.C. (2014). Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ films for solid oxide fuel cell cathodes. *Thin Solid Films*. 553, 89-92.
- [52] Ormerod, R.M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*. 32 (1), 17-28.
- [53] Merle, G., Wessling, M. and Nijmeijer, K. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*. 377 (1-2), 1-35.
- [54] Pan, Z.F., Chen, R., An, L. and Li, Y.S. (2017). Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals. *Journal of Power Sources*. 365, 430-445.
- [55] Pan, Z.F., An, L., Zhao, T.S. and Tang, Z.K. (2018). Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*. 66, 141-175.
- [56] Daud, W.R.W., Rosli, R.E., Majlan, E.H., Hamid, S.A.A., Mohamed, R. and Husaini, T. (2017). PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*. 113, 620-638.
- [57] Wu, J., Yuan, X.Z., Martin, J.J., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S. and Merida, W. (2008). A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*. 184 (1), 104-119.
- [58] Bayrakçeken Y.A. and Daş, E. (2018). Chemically synthesized reduced graphene oxide-carbon black based hybrid catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (48), 18691-18707.
- [59] Öztürk, A. and Yurtcan, A.B.. (2018). Synthesis of polypyrrole (PPy) based porous N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) as catalyst support for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (40), 18559-18571.

- [60] Ong, B.C., Kamarudin, S.K. and Basri, S. (2017). Direct liquid fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (15), 10142-10157.
- [61] Kamaruddin, M.Z.F., Kamarudin, S.K., Daud, W.R.W. and Masdar, M.S. (2013). An overview of fuel management in direct methanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 24, 557-565.
- [62] Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M. and Basile, A. (2018). Methanol Production and Applications: An Overview. *Methanol*. 3-28.
- [63] Larminie, A.D. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*. (Second Edition).
- [64] Wee, J.H. (2007). A feasibility study on direct methanol fuel cells for laptop computers based on a cost comparison with lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 173 (1), 424-436.
- [65] UltraCell fuel cells and methanol logistics pass NZ military trials. *Fuel Cells Bulletin*. 2013 (8), 5-6.
- [66] Toshiba unveils smallest methanol fuel cell. *Focus on Catalysts*. 2004 (8), 6-7.
- [67] Toshiba, Hitachi DMFCs feature in prototype audio players, cell phones. *Fuel Cells Bulletin*. 2005 (11).
- [68] Toshiba launches Dynario power source for mobile devices, but only in Japan. 2009
- [69] Antig, Toshiba unveil fuel cell notebook PCs. *Fuel Cells Bulletin*. 2005 (5).
- [70] Basri, S. and Kamarudin, S.K. (2011). Process system engineering in direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36 (10), 6219-6236.
- [71] Eris, S., Daşdelen, Z., and Sen, F. (2018). Investigation of electrocatalytic activity and stability of Pt@ f -VC catalyst prepared by in-situ synthesis for Methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (1), 385-390.
- [72] Yang, F., Zhang, B., Dong, S., Wang, C., Feng, A., Fan, X. and Li, Y. (2018). Reduced graphene oxide supported Pd-Cu-Co trimetallic catalyst: synthesis, characterization and methanol electrooxidation properties. *Journal of Energy Chemistry*. 29, 72-78.
- [73] Xu, H., Yan, B., Zhang, K., Wang, J., Li, S., Wang, C., Shiraishi, Y., Du, Y. and Yang, P. (2017). Facile fabrication of novel PdRu nanoflowers as highly active catalysts for the electrooxidation of methanol. *J Colloid Interface Sci*. 505, 1-8.

- [74] Mehek, R., Iqbal, N., Noor, T., Nasir, H., Mehmood, Y. and Ahmed, S.. (2017). Novel Co-MOF/Graphene Oxide Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Electrochimica Acta*. 255, 195-204.
- [75] Fan, Y., Yang, Z., Huang, P., Zhang, X. and Liu, Y.M. (2013). Pt/TiO₂-C with hetero interfaces as enhanced catalyst for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 105, 157-161.
- [76] Scholz, F. (2010). *Books on Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques*, in *Electroanalytical Methods*.
- [77] O'Mullane, A.P. (2013). *Electrochemistry*, in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*.
- [78] Settle, F.A. (1997) *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*.
- [79] Faulkner, A.J.L.R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*.
- [80] Glazer, B.T., Marsh, A.G., Stierhoff, K. and Luther, G.W. (2004). The dynamic response of optical oxygen sensors and voltammetric electrodes to temporal changes in dissolved oxygen concentrations. *Analytica Chimica Acta*. 518 (1-2), 93-100.
- [81] Christopher P. Smith, H.S.W. (1993). Theory of the Voltammetric Response of Electrodes of Submicron Dimensions, Violation of Electroneutrality in the Presence of Excess Supporting Electrolyte. *Analytical Chemistry*. 65, 3343-3353.
- [82] Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T. and Dempsey, J.L. (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 95 (2), 197-206.
- [83] Douglas A. Skoog, D.M.W., F. James Holler and Stanley R.C. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (Ninth Edition). Brooks/Cole
- [84] Allen J., Bard, L.R.F. (2000). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (Second Edition).
- [85] Ozcan, A. and Y. Sahin. (2011). A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-p-benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode. *Anal Chim Acta*. 685 (1), 9-14.

- [86] Alipour, E., Majidi, M.R., Saadatirad, A., Golabi, S.M. and Alizadeh, A.M. (2013). Simultaneous determination of dopamine and uric acid in biological samples on the pretreated pencil graphite electrode. *Electrochimica Acta*. 91, 36-42.
- [87] Guirong L.T., Cheng, H., Li F., Liu, X., Lu, J. (2018). Different interesting enhanced influence from polyaniline and poly(o-toluidine) on electrocatalytic activities of Pt on them toward electrooxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (33), 16049-16060.
- [88] Li, N., Xia, W.Y., Xu, C.W. and Chen, S. (2017). Pt/C and Pd/C catalysts promoted by Au for glycerol and CO electrooxidation in alkaline medium. *Journal of the Energy Institute*. 90 (5), 725-733.
- [89] Xu, F., Cheng, K., Yu, Y. and Mu, S. (2017). One-pot synthesis of Pt/CeO₂ /C catalyst for enhancing the SO₂ electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 229, 253-260.
- [90] An, M., Du, L., Du, C., Sun, Y., Wang, Y., Yin, G. and Gao, Y. (2018). Pt nanoparticles supported by sulfur and phosphorus co-doped graphene as highly active catalyst for acidic methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 285, 202-213.
- [91] Zhang, G., Tan, L., Cheng, H., Li, F., Liu, X. and Lu, J. (2018). Different interesting enhanced influence from polyaniline and poly(o-toluidine) on electrocatalytic activities of Pt on them toward electrooxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (33), 16049-16060.
- [92] Li, X.T., Lei, H., Yang, C. and Zhang, Q.B. (2018). Electrochemical fabrication of ultra-low loading Pt decorated porous nickel frameworks as efficient catalysts for methanol electrooxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*. 396, 64-72.
- [93] Sun C., Hao, F.L., Li, Z., Alan, M.B., Jie, Z. (2018). Facile electrochemical co-deposition of metal (Cu, Pd, Pt, Rh) nanoparticles on reduced graphene oxide for electrocatalytic reduction of nitrate/nitrite. *Electrochimica Acta*. 269, 733-741.
- [94] Evgenij, B., J.R.M. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment And Applications*. (Second Edition).

- [95] Lee, J., Yoo, J.K., Kim, J., Sohn, Y. and Rhee, C.K.. (2018). Conical multiple-layered Pt deposits on Au and its adsorption stoichiometries of CO and hydrogen. *Electrochimica Acta*. 290, 244-254.
- [96] Shahram, S.R.H., Kazemi, Z. (2017). Electrochemical deposition of Pt-Ni on reduced graphene oxide as counter electrode material for dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 348, 263–268.
- [97] Yang, L., Ding, Y., Chen, L., Luo, S., Tang, Y. and Liu, C. (2017). Hierarchical reduced graphene oxide supported dealloyed platinum–copper nanoparticles for highly efficient methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (10), 6705-6712.
- [98] Seiler, T., Savinova, E.R., Friedrich, K.A. and Stimming, U. (2004). Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. *Electrochimica Acta*. 49 (22-23), 3927-3936.
- [99] Akaydin, B. (2011). *Pt ve Sn Bazlı İkili ve Üçlü Nano Boyutta Elektrokatalizörlerin PEM Yakıt Hücrelerinde Oksijenin İndirgenmesi İçin İncelenmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [100] Biologic Science Instruments. *Calculation of the platinum's active surface*. Application note 11, 1-3.