

**NANO ÇUBUK SENTEZİ VE ELEKTRO-KATALİTİK
AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ**

Uldana ZHUMATAYEVA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2012
ANKARA**

**NANO ÇUBUK SENTEZİ VE ELEKTRO-KATALİTİK
AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ**

Uldana ZHUMATAYEVA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

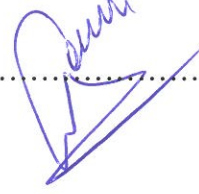
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2012
ANKARA**

Uldana ZHUMATAYEVA tarafından hazırlanan “NANO ÇUBUK SENTEZİ VE ELEKTRO-KATALİTİK AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

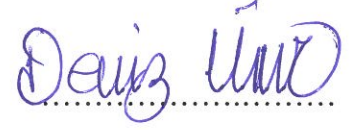
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



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

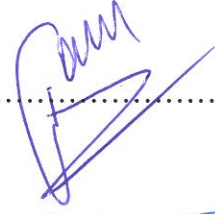
Prof. Dr. Deniz ÜNER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ



Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Ü.



Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Ü.



Tarih: 16/10/2012

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BİLDİRİMİ

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



Uldana ZHUMATAYEVA

NANO ÇUBUK SENTEZİ VE ELEKTRO-KATALİTİK AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Uldana ZHUMATAYEVA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 2012

ÖZET

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, doğrudan etanol yakıt hücresi için dayanıklı elektro-katalizör geliştirmek amacıyla, seryum oksit (CeO_2) destek maddesi araştırılmıştır. Seryum oksitin morfolojik yapısının hazırlama tekniği ile değiştiği ve bunun da elektro-katalitik mekanizmaları değiştirdiği bilindiğinden, bu çalışmada hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak seryum oksit nano çubuk elde edilmiştir. Hidrotermal metotla hazırlanmış seryum oksit ($\text{CeO}_2(\text{HT})$) katalizörünün, üç elektrotlu hücrede CO ve etanol electro-oksidasyonuna karşı aktiviteleri, amonyum seryum nitrat'ın doğrudan kalsinasyonu ile ($\text{CeO}_2(\text{K})$) hazırlanmış seryum oksit ile kıyaslanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, farklı yöntemler ile hazırlanan seryum oksit destek malzemesinin kullanıldığı kompozit elektro-katalizörler, ağırlıkça %5 ve %10 PtRu/C eklenerek ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. CeO_2 'nin etkisini kıyaslayabilmek amacıyla CeO_2 'nin yerine aktif karbon kullanılarak yine aynı PtRu/C ağırlık oranlarında ve yine ıslak emdirme tekniği ile katalizörler elde edilmiştir.

Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksitin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelendiğinde düzensiz yaklaşık $1\mu\text{m}$ boyutunda ve 200 nm çapında nano çubuk yapılar görülmektedir. Buna karşın

kalsinasyon yöntemi ile elde edilen ($\text{CeO}_2(\text{K})$) yaklaşık 400 nm boyutunda partiküler yapıya sahiptir. Enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi ile elde edilen sonuçlara göre $\text{CeO}_2(\text{HT})$, $\text{CeO}_2(\text{K})$ 'e göre oldukça yüksek oksijen stokiyometrisine sahiptir.

Yapılan tüm elektrokimyasal analiz sonuçlarına göre %10PtRuC/($\text{CeO}_2(\text{HT})$) üzerinde en yüksek CO ve etanol elektro-oksidasyon aktivitesi elde edilmiştir.

Bilim Kodu	: 912.1.080
Anahtar Kelimeler	: Seryum oksit, CeO_2, nano çubuk, elektro-katalitik, elektro-oksidasyon, etanol, karbon monoksit, CO.
Sayfa Adedi	: 82
Tez Yöneticisi	:Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

SYNTHESIS OF NANOROD AND DEFINING ELECTRO-CATALYST ACTIVITY

(M. Sc. Thesis)

Uldana ZHUMATAYEVA

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2012

ABSTRACT

In the first phase of the thesis, adjuvant substance cerium oxide (CeO_2) have been studied in order to develop stable electro-catalyzer for direct ethanol fuel cell. Because of that morphological structure of cerium oxide varies with preparation technique and that changes electro-catalytical mechanisms are known; in this study, cerium oxide nano has been obtained quickly by using hydrothermal synthesis method. Activities of cerium oxide catalyzer ($\text{CeO}_2(\text{HT})$), prepared using hydrothermal synthesis method, against CO and ethanol electro-oxidation in three-electrode cell, have been compared with cerium oxide prepared with direct calcination ($\text{CeO}_2(\text{K})$) of ammonium cerium nitrite.

In the second phase of study, composite electro-catalyzers in which adjuvant substance cerium oxide prepared with different methods has been used, has been prepared with wet padding process adding %5 and %10 PtRu/C percentage by weight. In order to compare the effect of CeO_2 , catalyzers have been obtained with wet padding process and the same PtRu/C percentage by weight using activated carbon instead of CeO_2 .

After surface analysis of ($\text{CeO}_2(\text{HT})$) by scanning electron microscopy, non-uniform nano-rods with approximately $1\mu\text{m}$ length and 200 nm radius were

observed. On the other hand, cerium oxide prepared by calcination has a particle structure in 400 nm size approximately. According to results obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy, CeO₂(HT) has substantially higher oxygen stoichiometry than CeO₂(K).

After electrochemical analysis, it was seen that %10PtRuC/(CeO₂(HT)) has the highest CO and ethanol electro-oxidation activity.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Cerium oxide, CeO₂, nano rod, electro-catalytic, electro-oxidation, ethanol, carbon monoxide, CO.

Page Number : 82

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyerek bu tezin hazırlanmasında çok fazla emeği olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, hoşgörüsü ile yol gösteren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşım Ekin GÖKKAYA'ya teşekkürü borç bilirim.

Beni bu kadar çok sevdiği ve akademik kariyeri seçmem konusunda beni hep teşvik ettiği için canım annem SERİKGÜL'e; hayata onunla başlayıp onsuz devam etmek zorunda kaldığım, özlemi hiç dinmeyecek olan babam NAYATULLA'ya; Ayrıca, bana olan güvenlerini ve bana duydukları sevgiyi her daim hissettiren, zorluklar karşısında durmayı öğreten, tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da benden desteğini esirgemeyen, bana daima güç veren, her şeyden çok sevdiğim canım KARDEŞLERİME ve bu tez çalışması boyunca benden çok uzakta olmasına rağmen her anımda yanımda olan ve manevi desteğini benden esirgemeyen, hayatımda çok önemli bir yere sahip olan Azamat ASATAYEV'a, bugünlere gelmemde emeği geçen herkese, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, her türlü yardımları ve desteklerinden dolayı kinetik laboratuvarı çalışma hocalarıma, sonsuz sevgiler, saygılar, teşekkürler...

Bu çalışma, BAP 06-2011-1 nolu proje ve TÜBİTAK 111M474 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezi, babam Niyazbek oğlu Nayatulla'ya ithaf ediyorum...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. NANO YAPILARIN ELEKTRO-KATALİTİK ÖZELLİKLERİ VE PEM YAKIT HÜCRELERİNDEKİ YERİ	4
2.1. Nano Teknoloji Tanımı ve Tarihçesi	4
2.2. Nano Yapıların Özellikleri ve Etkileri	6
2.2.1. Özgül yüzey alanı (m^2/g)	8
2.2.2. Kimyasal özellikler	9
2.2.3. Diğer özellikler	10
2.3. Nanomalzemelerin Sentezi ve Prosesi	11
2.3.1. Üretim metotları ve nano parçacık hazırlama prosesleri	11
2.3.2. Nano parçacıkların fonksiyonelleştirilmesi	16
2.3.3. Nano parçacıkların nano kompozitlere eklenmesi (inkorporasyonu) ...	17
2.3.4. Diğer yöntemler	18
3. YAKIT HÜCRESİ	19
3.1. Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri	19

Sayfa

3.2. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları	20
3.3. Yakıt Hücresi Türleri ve Karşılaştırılması	22
3.4. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) ve Çeşitleri	24
3.5. Doğrudan Etanol Yakıt Hücresi (DEYH)	26
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	28
4.1. Seryum Oksit ve Seryum Oksit Temelli Yapılar Üzerine Yapılan Çalışmalar	28
4.2. PEM Yakıt Hücrelerinde Anot Materyalleri İçin CeO ₂ Destek Malzemelerin Kullanılmasına Dair Yapılan Çalışmalar	30
5. MATERYAL VE METOT	34
5.1. Katalizör Hazırlanması	34
5.1.1. Seryum oksit ve seryum nano çubuk sentezi	34
5.1.2. PtRu/C içeren katalizörlerin destek yüzeye tutunması	37
6. DENEYSEL	39
6.1. Spektroskopik Çalışmalar	39
6.1.1. SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi	39
6.1.2. EDS (enerji dağılım x-ışınları spektroskopisi) analizi	39
6.2. Elektrokimyasal Deneyler	39
6.3. Döngülü Voltametrik (CV) ve Kronoamperometrik (CA) Analiz	40
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	42
7.1. Spektroskopik Çalışmalar	42
7.1.1. SEM (taramalı elektron mikroskopisi) analiz sonuçları	42
7.1.2. EDS (enerji dağılım x-ışınları spektroskopisi) analizi sonuçları	43

Sayfa

7.2. Döngülü Voltametrik (CV) ve Kronoamperometrik (CA) Analiz	
Sonuçları	44
8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	57
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	63
EK-1. Seryum elementinin yapısal özellikleri	64
EK-2. Seryum oksidin yapısal özellikleri	66
EK-3. CeO_x-O_2 sistemi faz geçişleri	70
EK-4. Islak emdirme (wet impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli destek maddesi için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplamalar	73
EK-5. Islak emdirme (wet impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli CeO_2 ve aktif karbon destek maddesi için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplamalar	74
EK-6. 0,5M 200mL Sülfürik Asit (H_2SO_4) çözeltisinin hazırlanışı	75
EK-7. 0,5M 200mL Etanol (C_2H_5OH) çözeltisinin hazırlanışı	76
EK-8. Yapılan deneylerde elde edilen verilerin ekran görüntüleri	77
EK-9. Bipotentiostat cihazı	78
EK-10.EDS analizi sonrası hidrotermal ve kalsinasyon yöntem ile hazırlanan seryum okside ait O/Ce oranının hesaplanması	79
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Makro ölçekli teknolojiler ile nano ölçekli teknolojilerin kıyaslanması	6
Çizelge 2.2. Nano yapıtaşlarının güncel ve gelişmekte olan uygulamaları	8
Çizelge 3.1. Yakıt hücresi türleri ve karşılaştırılması	23
Çizelge 3.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi çeşitlerinin karşılaştırılması ve anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimeleri	25
Çizelge 4.1. Katalizör sentezi için seçilen çalışmalar	33
Çizelge 7.1. Farklı yöntemler ile hazırlanan CeO_2 destek maddesinin 1,3V'daki akım yoğunluk değerlerinin kıyaslanması	49
Çizelge 7.2. Farklı ağırlık yüzdelerindeki $\text{PtRuC/CeO}_2(\text{HT})$, PtRuC/C ve $\text{PtRuC/CeO}_2(\text{K})$ elektro-katalizörlerinin 1,3V'daki akım yoğunluk değerlerinin kıyaslanması	50
Çizelge 7.3. 0,5M H_2SO_4 +0,5M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki $\text{PtRuC/CeO}_2(\text{HT})$, PtRuC/C ve $\text{PtRuC/CeO}_2(\text{K})$ elektro-katalizörlerinin yüzeyde ve yığında CO varken 1,3V'daki akım yoğunluk değerlerinin kıyaslanması	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Nano parçacıklar/Nano kompozitler “Değer zinciri”	10
Şekil 3.1. Tipik bir PEM yakıt hücresi	20
Şekil 3.2. Doğrudan etanol yakıt hücresinin anodunda gerçekleşen etanol elektro-oksidasyonunun aşamaları	27
Şekil 5.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan CeO ₂ nano çubuk sentezinin şematik gösterimi	36
Şekil 5.2. Kalsinasyon ile hazırlanan CeO ₂ sentezinin şematik gösterimi	37
Şekil 5.3. Islak emdirme yöntemi ile hazırlanan PtRu-C/(CeO ₂) sentezinin şematik gösterimi	38
Şekil 6.1. Deney sisteminin şematik gösterimi	40
Şekil 7.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksidin (CeO ₂ (HT)) SEM görüntüsü: a) 24 000 büyütme, b) 8 000 büyütme	42
Şekil 7.2. Kalsine edilmiş seryum oksidin (CeO ₂ (K)) SEM görüntüsü: a) 20 000 büyütme, b) 8 000 büyütme	43
Şekil 7.3. Şekil 7.1’de gösterilen numunenin (CeO ₂ (HT)) EDS spektrumu	43
Şekil 7.4. Şekil 7.2’de gösterilen numunenin (CeO ₂ (K)) EDS spektrumu	44
Şekil 7.5. 0,5M H ₂ SO ₄ içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) elektro-katalizörlerin 0,3V’da, 3 dakika CO adsorpsiyon sonrasında CO Toleranslarının karşılaştırılması (CO sıyırma deneyleri). Tarama hızı: 50mV/sn	45
Şekil 7.6. 0,5M H ₂ SO ₄ içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) elektro-katalizörlerin 0,3V’da, 3 dakika CO adsorpsiyonu öncesi alınan döngülü voltametrik sonuçlar Tarama hızı: 50mV/sn	46
Şekil 7.7. Katalizörlerin 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 0,3 V’da CO adsorpsiyonu sırasında edilen akım yoğunluğu – zaman eğrileri	46

Şekil	Sayfa
Şekil 7.8. 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,5M C ₂ H ₅ OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) katalizörlerinin etanol elektro-oksidasyon aktivitelerinin karşılaştırılması Tarama hızı: 50mV/sn	47
Şekil 7.9. 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,5M C ₂ H ₅ OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) elektro-katalizörlerinin 0,3V, 3 dakika CO adsorpsyonu ardından etanol elektro-oksidasyon aktivitelerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 50mV/sn	48
Şekil 7.10. Kompozit elektro-katalizör üzerinde olası etanol oksidasyon mekanizması. (a) Pt üzerinde etanolün parçalanması, (b) CeO ₂ üzerinde etanolün parçalanması	51
Şekil 7.11. 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) katalizörlerinin 0,3V, 3 dakika CO adsorpsyonu ardından elektrolite CO enjekte ederken elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 50mV/sn	52
Şekil 7.12. 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) temiz yüzey katalizör üzerine CO enjekte ederken elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 50mV/sn	52
Şekil 7.13. 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH içeren elektrolit ortamında CeO ₂ (HT) ve CeO ₂ (K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyonundan sonra döngüsel voltamogramları	54
Şekil 7.14. 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH içeren elektrolit ortamında %10 ağırlık yüzdesinde PtRuC/CeO ₂ (HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO ₂ (K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyonundan sonra döngüsel voltamogramları	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
CeO ₂	Seryum dioksit
CV	Döngülü Voltametri
CA	Kronoamperometri
C ₂ H ₅ OH	Etanol
E	Gerilim (V)
e ⁻	Elektron
I	Akım yoğunluğu (A/mg)
M	Molarite (mol/L)
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
O ₂	Oksijen molekülü
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
Sn	Saniye
T	Sıcaklık (K, °C)
H ₂ O	Su molekülü
H ₂	Hidrojen molekülü
H ⁺	Hidrojen iyonu ya da proton

Kısaltmalar**DEYH****DMYH****EDS****PEMYH****SEM****SHE****XPS****Açıklama**

Doğrudan etanol yakıt hücresi

Doğrudan metanol yakıt hücresi

Enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi

Proton değişim membran yakıt hücreleri

Taramalı elektron mikroskobu

Standart hidrojen elektrodu

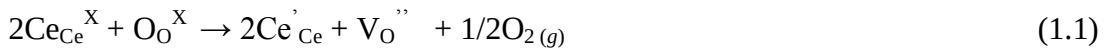
X ışını foto elektron spektrometresi

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların sürekli olarak tükenmesi ve çevresel kaygılar yakıt hücrelerinde uygulama imkânı bulan etanol, metanol, H₂ gibi alternatif ve çevreci enerji kaynaklarına büyük bir talep yaratmıştır. Bu enerji dönüştürücülerde ana sorunlardan bir tanesi, elektrotlarda kullanılan katalizörlerin gerek reformasyon ürünü olan karbon monoksit (CO) veya alkolün parçalanma ürünleri tarafından zehirlenmesi ve yakıt hücresi performansını düşürmesidir.

Bu problemi gidermek için bir yöntem, zehirleyici ürünleri katalizör yüzeyine tutunmuş su molekülü ile CO₂'ye dönüştürmektir. Bu noktada elektro-katalitik işlem sırasında su molekülünün rolünü anlamak çok büyük önem taşır. Birçok çalışmada suyun rolünün oksit destek üzerinde hidroksil grupları oluşturmak ve zehirleyici ürünleri ortadan kaldırmak olduğu rapor edilmiştir. Bundan ötürü suyun oksit yüzeyi üzerindeki parçalanma mekanizmasının aynı zamanda hidroksil gruplarının kompozisyona ve oksit yapıya bağlı elektro-katalitik aktivitesinin bilinmesi gerekir.

Elektro-katalitik aktiviteyi arttırmak için kullanılan aynı zamanda oksijen depolama özelliği ile birçok heterojen katalitik işlemde eşsiz özellikler gösteren oksit yapılardan bir tanesi de seryum oksittir. Seryum oksidin katalitik özellikleri, Eşitlik (1.1) ve (1.2)'de gösterildiği gibi yapısındaki Ce⁺⁴ ile Ce⁺³ arasındaki tersinir geçiş ile bağlantılıdır.



Yukarıdaki denklemlerde, Ce_{Ce}^X, CeO₂'nin seryum kafesini, O_O^X, CeO₂'nin oksijen kafesini, Ce_{Ce}['] ise Ce⁴⁺'ün dönüşümünden dolayı oluşan Ce³⁺ iyonunu ifade eder. V_O['] ise O₂ salınışıyla oluşan oksijen boşluğunu temsil eder [1].

Seryum tabanlı nano materyaller hidrotermal, solvotermal ya da çöktürme gibi birçok yöntemle hazırlanabilir. Bunlar içinden hidrotermal sentez, tek basamaklı olması, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesi, kompozisyonun ve morfolojinin kolaylıkla kontrol edilebilmesinden dolayı çok tercih edilen bir yöntemdir. Aynı zamanda bu metotla sentez parametreleri değiştirilerek farklı şekillerde nano partiküller hazırlanabilir. Bu geometrilerden CeO_2 nano çubukları CO oksidasyonuna karşı diğer geometrilere nazaran daha aktiftir. Yüksek reaktif sitelerinin bu geometride daha çok olmasının sebebi (001) ve (110) kristal düzlemlerinin daha çok olmasıdır [1].

Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma incelendiğinde, doğrudan etanol yakıt hücresinde anotta etanolün oksidasyon verimini arttırarak, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesini sağlayan katalizör Pt-Ru karışımı olmuştur. Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü ve yüksek verimli olması aynı zamanda maliyetin düşürülebilmesi için optimum miktarda kullanılması gerekmektedir. Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün etanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt hücresinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir. Bu yüzden çalışmaların büyük bir kısmı anot yüzeyinde kullanılan katalizörleri geliştirmeye ayrılmış durumdadır ve Pt-Ru katalizörüne alternatif olarak, bilim adamları diğer platin alaşımları veya metal oksitler gibi değişik katalitik malzemeler üzerinde çalışmalarına devam etmektedir yani günümüzdeki çalışmaların büyük kısmı seryum oksit destek materyallerinin, anot materyallerindeki ikili metal alaşımlarında Ru gibi ikinci metallere alternatif olarak kullanılmasına dair çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalara bir örnek, Pt- CeO_2 elektro-katalizörünün doğrudan metanol yakıt hücresi çalışmalarında kullanılmasıdır. Pt- CeO_2/C döngülü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak metanol elektro-oksidasyon aktivitesi açısından Pt/C (E-TEK) ile kıyaslandığında Pt- CeO_2/C 'nin Pt/C'ye (E-TEK) göre daha düşük başlangıç potansiyeli, daha yüksek tepe akımı ve daha iyi kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bunun yanında döngülü voltametrik çalışmalar doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) için kullanılan Pt- CeO_2 'nin PtRu bi-metalik katalizöre göre daha üstün özellikleri olduğunu göstermiştir. Bu üstün özellik, Pt- CeO_2 katalizör modeli

üzerindeki yüzey tepkimelerinin Pt'den hidrojen saçılması ve seryum üzerinden de Pt'e oksijen saçılması ile ilişkilendirilmiştir [2]. Doğrudan metanol yakıt hücreleri için de alaşımlanan geçiş metalleri kadar destek yüzeyde önem taşımaktadır. Örneğin etanolün PtSn/CeO₂-C üzerindeki oksidasyonu SnO₂ ile CeO₂ arasındaki ikili mekanizmaya dayanmaktadır. Bu ikili mekanizmada CeO₂'nin oksijen depolama özelliği, Sn üzerine oksijen saçılması olarak kendini gösterir ve bu şekilde yüzeye tutunmuş ürünler elimine edilmiş olur [3].

Yukarıdaki örneklerde bahsedildiği gibi anot katalizörlerinde seryum oksitin destekleyici özelliği açıkça gösterilmektedir. Seryum oksitin morfolojik yapısının hazırlama tekniği ile değiştiği ve bunun da elektro-katalitik mekanizmaları değiştirdiği bilindiğinden, bu çalışmada hidrotermal sentez (HT) ve kalsinasyon (K) gibi farklı yöntemlerle elde edilen (CeO₂(HT)) ve (CeO₂(K))'in yüzey morfolojileri ve oksijen kapasiteleri incelenecektir. Bu destek materyaller üzerine, farklı ağırlık yüzdelerindeki ticari PtRuC (ağırlıkça %20 Pt %10Ru) katalizörü ıslak emdirme tekniği ile yerleştirilerek CO ve etanol elektro-oksidasyon aktiviteleri belirlenecektir.

Çalışma kapsamında yürütülen deneyler, “DENEYSEL ÇALIŞMALAR”, malzemelerin karakterizasyonu ve elektro-katalitik test sonuçları ise “ DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

2. NANO YAPILARIN ELEKTRO-KATALİTİK ÖZELLİKLERİ VE PEM YAKIT HÜCRESİNDEKİ YERİ

2.1. Nanoteknoloji Tanımı ve Tarihçesi

“Nano” Yunanca’dan gelen bir sözcük olup, “cüce” anlamına gelmektedir. Nano sözcüğü ile bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri ifade edilmiş olunur ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$, $1\text{ns}=10^{-9}\text{ s}$). İnsan saç telinin çapı yaklaşık 100 000 nm kadardır. Daha açık ifade edersek, 1nm içerisine ancak 2-3 atom dizilebilirken, yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesne oluşturabilir [4].

Nanoteknoloji ise; nanometre ölçeğindeki malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve bu malzemelerle cihaz ve sistemlerin tasarlanması ve üretimini konu alan bir teknolojidir [5]. Bu teknoloji, bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim duymaktadır [6]. Bu durum ise bize atomların tek tek seçilip, taşınarak bir yerde birleştirilmesi ile istenilen herhangi bir maddeyi ve sistemi yapmaya olanak sağlamaktadır. Böylelikle de büyük boyutlara sahip malzemeler ve cihazlar inanılmaz ölçüde küçültülebilecektir.

Nanoteknoloji; tıp, fizik, elektrik, malzeme, kimya mühendisliği gibi birçok disiplinler arası araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin bir arada yapılmasını gerektirmektedir [7].

Nano boyutta bir dünya olduğunu ilk defa ünlü Amerikalı fizikçi Richard Feynman (1918-1988) ortaya atmıştır. Feynman 1959 yılında bir konferansta “There is plenty of room at the bottom” (Aşağıda daha çok yer var) başlıklı konuşmasında ilk defa nano boyutlardaki gizeme değinmiştir. Feynman eğer atom ve molekül büyüklüklerde imalat yapılabilirse birçok yeni keşiflerin ortaya çıkacağını bildirmiştir [8].

Nano teknolojinin başlangıcı olarak kabul edilen bu konuşmada nano boyutlarda uğraşların olabilmesi için, öncelikle nano ölçekte ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Feynman'ın ön gördüğü düşünceler ışığında 1980'li yılların başında nano yapıların bazı fiziksel büyüklüklerini ölçmek ve nano ölçekte üretim yapmak amacıyla bazı optik cihazlar ve buna uygun yöntemler üzerinde çalışılmaya başlandı. Bu çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkarmak, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemize imkân sağlamak içindi. Nitekim birçok yeni bilgiler ve keşifler bu çalışmalarla beraber açığa çıktı. Yine bu çabaların sonucu olarak en önemli gelişme, karbon nano toprak ve ardından karbon nano tüplerin keşfedilmesi oldu ve bu başarılar nano teknoloji dönemini aktif olarak başlatmış oldu [9].

Bütün bu gelişmelerle beraber eskiden olduğu gibi yapılacak araştırmalar artık bizzat laboratuvar ortamında yapılmak zorunda değildi. Atomsal ve moleküler boyutlarda deneyler yapmaktaki güçlükleri aşmak için geliştirilen bilgisayar (benzetim) simülasyon programları ile yapılmak istenen deneyin veya uygulamanın gerçek ortamdaymış gibi önce simülasyonu yapılmaya başlandı. Bu sayede gerçekçi deneyler hızlı bir şekilde yapılmakta ve uygulanan prosesler sağlıklı bir şekilde gözlemlenmektedirler.

Nano bilimin ve nano teknolojinin gelişmesinde en önemli etmen; nano ölçekte ölçme ve inceleme yapabilen mikroskoplar ve bu boyutlarda işlemler yapabilmek için oluşturulan yöntemlerdir. Bunlar:

- Saçılma Yöntemleri
- Taramalı Elektron Mikroskobu
- Transmission Elektron Mikroskobu
- Taramalı Sonda Mikroskobu
- Taramalı Tünellemeli Mikroskop

- Atomik Kuvvet Mikroskobu
- Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop, gibi yöntemlerdir [9].

Günümüzde tüm dünya ülkeleri Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama planlamalarını yapmışlar ve çalışmalara başlamışlardır. Her ülkenin kamu ve özel sektörü kendisi için en uygun öncelikli alanları saptamışlardır. Başta ABD olmak üzere Japonya, Almanya, Rusya ve birçok Avrupa ülkesi nano teknoloji araştırmalarına büyük kaynak aktarmaktadırlar [10].

2.2. Nano Yapıların Özellikleri ve Etkileri

Nano teknolojiye ait tanımlar her zaman açık değildir ya da bunlarla ilgili gerçek bir anlaşma sağlanabilmiş değildir. Ayrıca nano teknoloji birçok durumda, teknolojiden çok öncelikle temel araştırma boyutundadır. Nano teknolojinin önemli bir yönü, nanometre ölçeğinde, malzeme özelliklerinde ve fiziksel olgularda önemli değişikliklerin meydana gelmesidir. Aşağıdaki tablo, nano teknolojiyle kıyaslandığında, geleneksel makro-ölçekteki teknolojilerde meydana gelen değişiklikleri özetlemektedir [12].

Çizelge 2.1. Makro ölçekli teknolojiler ile nano ölçekli teknolojilerin kıyaslanması

Makro-ölçekli teknolojiler	Nano-ölçekli teknolojiler
Klasik sürekli fizik	Kuantum fiziği
Katı faz özellikleri	Bağlanma özellikleri
Baskın kütleli özellikler	Baskın yüzeysel özellikler
Geleneksel malzemeler/karışımlar	Yeni bileşikler ve karışımlar
Klasik, yukardan-aşağıya yaklaşımı	Kendiliğinden düzenlenerek birleşme
İstatistikî topluluklar	Tek tek parçacıklar
Elverişli yüksek enerji aralıkları	Termal dalgalanmalı enerji aralıkları
Orta derecede alan kuvveti	Aşırı derecede yüksek alan kuvveti

Kütlesel malzemedeki daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldığında, nano parçacıklar tamamen yeni ya da gelişmiş, belirli özelliklere (boyut, dağılım, morfoloji, faz vs.) dayalı olan niteliklere sahiptirler.

Yapılan araştırmalar bir malzemenin boyutu küçüldükçe malzemeye ait yeni özelliklerin ortaya çıktığını göstermektedir. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hal almaktadır. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken rol oynamaktadır. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğin, nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir [11]. Bu nedenle son yıllarda yapılan araştırmalar, kuantum kuyuları, kuantum noktaları, kuantum teller gibi düşük boyutlu yapılar elde etmek ve bunların özelliklerini incelemek üzerine yapılmaktadır. Özellikle nano tel, nano tüp, nano çubuk, gibi yapılar elektronik, mekanik, optik göstergelerinde geniş uygulama alanına sahiptir [7]. Çizelge 2.2' de nano parçacıkların farklı endüstriyel alandaki olası uygulamaları özetlenmektedir.

Çizelge 2.2. Nano yapıtaşlarının güncel ve gelişmekte olan uygulamaları [12].

Yüzey Özellikleri	Uygulama Örnekleri
Mekanik özellikler (örneğin triboloji, sertlik, çizilmeye dayanıklılık)	Mekanizmaların ve ekipmanların yıpranmadan korunması, yumuşak malzemelerin (polimerler, ahşap, dokumalar vs.) mekanik korunması
Islanma özellikleri (örneğin anti-yapışkan, hidrofobik, hidrofilik)	Üzerine yazılamaz, buruşmaz, Lotus-etkisi (kir tutmama), tekstil ve seramikler için kendi kendini temizleyen yüzeyler vs.
Termal ve kimyasal özellikler (örneğin ısı dayanıklılığı ve yalıtkanlık, paslanmaya dayanıklılık)	Mekanizmalar ve ekipmanlar için paslanma korunması, türbinler ve motorlar için ısı dayanıklılığı, termal yalıtıp ekipmanı ve inşaat malzemeleri vs.
Biyolojik özellikler (biyo-uyumluluk, anti-infektif)	Biyo-uyumlu implantlar, abakteriyel tıbbi gereçler ve yara pansuman malzemeleri
Elektronik ve manyetik özellikler (örneğin manyeto-dayanıklılık, dielektrik)	Transistorlar, manyetizmaya dayanıklı sensorlar ve veri hafızası için olağanüstü ince yalıtkan maddeler

2.2.1. Özgül yüzey alanı (m^2/g)

Nano parçacıkların boyutları azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artar. Özgül yüzey alanı, yüzey alanının stabilizasyonu, nano partiküllerin topolojisi (pürüzsüzlük) ve destek malzemeye ara yüzey gibi özelliklerle ilgili olduğu gibi, asıl olarak katalitik reaktivite ve diğer benzer özelliklerle (örn. sensorlar) de ilgilidir. Buna verilebilecek iyi örnekler, özellikle son teknoloji katalizörlerin aktivitesiyle karşılaştırma yapıldığında, büyük yüzey alanı ve büyük destek porozitenin, üstün katalitik aktiviteye neden olduğu soy metallere dayalı katalizörlerdir. Bu özellikten

ayrıca metal oksit katalizörlerde de yararlanılmaktadır (örneğin otomotiv sektöründe kullanılan seryum oksit (CeO_2) katalizörleri gibi). Ayrıca, özgül yüzey alanındaki artış, metal nano parçacıklarının sinterleşme sıcaklığını da düşürmektedir.

2.2.2. Kimyasal özellikler

Reaktivite kataliz ve ilgili uygulamalar (sensorlar vb.) için en önemli özellik olarak kabul edilebilir. Reaktivite ve katalitik aktivitenin birleştirilmesiyle, yakıtlar (ve yakıt katkı maddeleri), yakıt pilleri ve patlayıcılar gibi bazı mühim uygulama alanları için kritiktir. Kataliz, büyük yüzey alanı/hacim oranı ve olası homojen nano parçacık dağılımıyla gelişmektedir. Bu da, genellikle kullanılmakta olan platin grubu, değerli metallerin (yakıt pilleri ve katalitik dönüştürücülerde fazlasıyla kullanılmaktadırlar) ihtiyaç duyulan miktarlarının azaltılmasında yardımcı olur ve yalnızca nano parçacık halindeyken etkili katalizör olabilen altının ve bunun gibi daha az kullanılan diğer metallerin de kullanımının önünü açar.

Polimer kompozitleri, kompleks oksit nano parçacıklarla toplamak, bu kompozitlerin yararlı özelliklerini, güçlü agresif bir ortama maruz bırakma esnasında dramatik bir şekilde iyileştirir. Yine (metallerde olduğu gibi), metal oksitlerin kimyasal, özellikle de katalitik özellikleri, en ilginç potansiyeli oluşturmaktadır. Foto katalitik kendi kendini temizleyen camlarda, geçirgenlik sıklıkla zorunlu olan bir ko-unsurdur (hatta koruyucu güneş kremlerinde olduğu gibi, kendi başına anahtar bir özellik de olabilir).

Nadir toprak oksitler, havadaki neme ve başka kirleticilere karşı hassastırlar. Bu nedenle de kimyasal reaktivite, yüzey özelliklerini – özellikle de yüzeydeki dopantların ışığı soğurması - önemli miktarda etkileyebilir. Ayrıca, büyük yüzey/hacim oranı bu etkiyi daha da artırır ve nanometre ölçekten yararlanmayı kritik hale getirir. Silikat nano parçacıkları, kolaylıkla iyon değişimine uğrayabilir ve bu özellik de bunların, düşük maliyette kompozit üretmek için birçok polimerle uyumlu (gelişmiş uyumluluk) olduklarını gösterir. Kimyasal direnç, inşaat endüstrisinde yararlanılabilecek bir özelliktir. Ayrıca sensör uygulamaları için de elverişlidir [13].

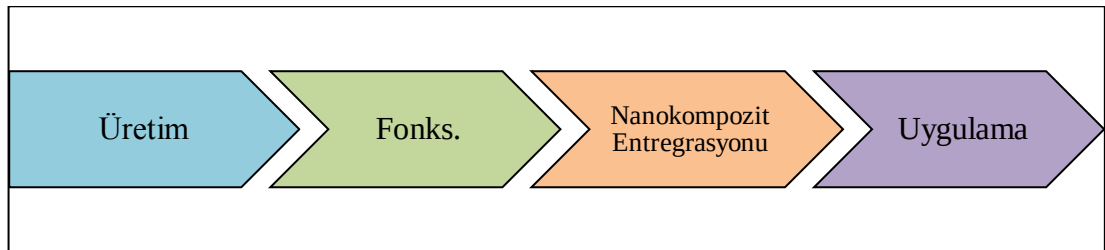
2.2.3. Diğer Özellikler

Nano parçacıkların, yüksek yoğunluklu veri depolama kapasitesi gibi diğer özellikleri de bulunmaktadır. Ancak bu, bir özellikten çok (daha çok manyetik davranıştan kaynaklanan) bir uygulama alanı olarak düşünülebilir. Yüksek anizotropi manyetik nano parçacıkların özel düzenlenmesinin kullanılmasıyla (soper-para-manyetik davranışları engellemek amacıyla), veri depolama yoğunluğunu artırmak için büyük bir potansiyel mevcuttur.

2.3. Nano Malzemelerin Sentezi ve Prosesi

Bu bölümde, nano parçacıklar değer zinciri için birkaç adım incelenmektedir: nano parçacıkların üretimi ve fonksiyonelleştirilmesi, (sonraki adım olarak olası) nano kompozitlere katma ve nihai uygulama (nano kompozitler gibi).

Yine de bu yaklaşımın, her zaman artarda gelen adımlardan oluşan lineer bir yaklaşım olmadığı belirtilmelidir. Birçok durumda, her farklı uygulamanın, en az miktarda para ve zamanda istenilen özellikleri elde etmek üzere, bir ya da birkaç özel üretim, saflaştırma ve fonksiyonelleştirilme yöntemi vardır. Örneğin, sol jel işlemi, parçacıkların meydana getirilmesiyle bunların matris malzemeye dispersiyonunu/entegrasyonunu birleştirebilir [13].



Şekil 2.1. Nano parçacıklar/Nano kompozitler “Değer zinciri” [13].

2.3.1. Üretim metotları ve nano parçacık hazırlama prosesleri

Nano malzemeler laboratuarda önce teoriyle, bir düşünceyle, çabayla, tesadüfen veya bunların bir karışımı sonucu bulunur. Bulunan malzeme üzerinde çeşitli testler yapılır, özellikleri ortaya çıkarılır ve prototip yapılır. Sonunda malzemenin üretilmesi uygun bulunduğu zaman üretim faaliyetleri başlar. Nano malzemelerin üretiminde iki yol vardır:

- Yukarıdan aşağıya doğru (top down)
- Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up)

Her iki modelin avantajları ve dezavantajları vardır. Bazı durumlarda her iki yöntem birbirine karışır, buna hibrid üretim diyebiliriz. Genel olarak yukarıdan aşağıya üretim ucuz değildir, zaman alıcıdır ve büyük miktar üretim için çok uygun değildir. Aşağıdan yukarıya üretim ise atom veya molekül seviyesinde başlayarak nano yapılara ulaşır. Üretim çok daha ucuzdur [14].

Yukarıdan aşağıya üretim yöntemi

Yukarıdan aşağıya üretim yöntemi oldukça çeşitlidir. Genel olarak fiziksel üretim yöntemleri yukarıdan aşağıya üretim grubuna girer. Bunlar mekanik, yüksek enerji, ısı (termik), kimyasal, litografi (baskı) ve doğal yöntemlere ayrılır. Bu yöntemlerin her birinde çeşitli uygulamalar vardır. Aşağıda en popüler olanlara yer verilmiştir.

Mekanik yöntem: Kesme, dövme, işleme, sıkıştırma, frezeleme ve püskürtme (atomizing) nano parçalar elde etmek için uygulanan belli başlı üretim yöntemidir. Mekanik üretim yönteminde fiziksel bir uygulama vardır, kimyasal değişim söz konusu değildir. Örneğin dövme asırlardır bilinen bir üretim yöntemidir.

Mekanik öğütme yöntemi: Bu yöntemle 20 nm' den küçük parçacıklar elde edilebilmektedir. Alaşımlar, metastable fazlar, yarı kristal fazlar ve kristal olmayan alaşımlar bu yöntemle üretilirler.

Sıkıştırma yöntemi: Öğütme işleminden sonra bakır ve demir cinsi malzemeler yüksek basınç ve sıcaklık altında sıkıştırılır. Sonuçta ortalama 40 nm boyunda tanelerden oluşan bir malzeme elde edilir. Bu malzemenin kopma mukavemeti daha iri taneli malzemenin 5 katı kadardır. Benzeri yöntemler seramik izolatör malzemelerine de uygulanmakta ve üstün özellikler elde edilmektedir.

Isıl (termal) yöntem: Eğer yukarıdan aşağı yönteminde sıcaklık uygulanırsa izlenen yöntem ısıl yöntemdir. Yalnız lazerle ısıtma, güneş enerjisi gibi yüksek enerji yöntemini klasik ısıl yöntemden ayırmak gerekir. Isıl yöntemde ısıtılan malzeme ergitilir ve eriyik nano malzemelere dönüştürülür.

Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi: Bu yöntemde ergitilen malzeme bir nozul vasıtasıyla dönen bir yüzeye püskürtülür. Yüzey üzerinde yoğunlaşan malzeme nano boyuttadır.

Gaz atomizörü: Bu yöntemde yüksek hızlı asal gaz metal eriyik hüzmeye püskürtülür. Bu çarpışma sonucu nano boyutta metal parçaları oluşur. Katılama sonucu nano boyutta taneciklerden oluşan toz elde edilir. Bu toz sıkıştırılarak üstün özelliklerde katı madde elde edilir.

Elektrodinamik atomizör: Bu sistem elektrostatik püskürtme sistemine benzer. Sprey tabancasından çıkan sıvı koni şeklinde fişkirir. Sıvıya alternatif akım verilir. Damlalar üzerinde elektrik şarjı Coulomb itici kuvveti sayesinde damlaları nano parçalara ayırır. Bu sistemle çok küçük nano parçalar elde edilebilir.

Yüksek enerji yöntemi: Yüksek akım arkı, lazer ve güneş enerjisi altında buharlaştırmada, sırasıyla yüksek elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş radyasyonu katı bir plakaya yönlendirilerek nano parçacık elde edilir. Bu yöntemlerle karbon nano tüpler elde edilebilmektedir. Bu işlemlerde katalitik demir, molibden veya krom parçaları içeren plaka üzerindeki grafitten karbon nano tüpler oluşur. Güneş enerjisi haricindeki uygulamalar yüksek maliyet gerektirdiğinden pratik

değildir. Güneş enerjisi yönteminde aynalar vasıtasıyla elde edilen sıcaklık 3000-4000°C civarındadır.

Kimyasal yöntem: Yanma hem yukarıdan aşağıya hem de aşağıdan yukarıya nano malzeme üretim tekniğidir. Dağlama bir kimyasal yukarıdan aşağıya yöntemidir, litografi (baskı) basta olmak üzere çeşitli uygulama alanları vardır.

Litografi (baskı) yöntemi: Litografi eski çağlardan beri uygulanan bir sistemdir. Nanoteknoloji kapsamında uygulanması ise ağırlıkla bilgisayar teknolojisinde görülmektedir. Yongalar ve tümleşik devreler, mikro-elektro-mekanik makineler ve birçok uygulamalarda litografi öne çıkmaktadır. Her geçen gün litografik uygulamalar daha yüksek teknoloji gerektirmektedir. Parçalar küçüldükçe radyasyon dalga boylarının küçülmesi gerekir ki bu daha yüksek teknoloji demektir. Litografinin çeşitli uygulamaları vardır: Optik litografi, parça hüzmesi litografi, yüksek ultra mor litografi, x-ışını litografi, elektron hüzmesi litografi v.b.

Doğal yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri: Bunlar doğada görülen ve kendi kendine oluşan üretim yöntemleridir. Bunlar erozyon, dağlama, hidroliz, volkanik faaliyetler, orman yangınları, güneş faaliyetleri, basınç ve sıcaklık (elmas oluşumu), biyolojik çözümler ve sindirim şeklinde gözükürler.

Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri

Aşağıdan yukarıya üretim bir çeşit atom ve molekülleri bir araya getirerek istenen nano malzemeyi oluşturmaktır. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri genellikle organik malzemelerde görülür. Kimya ve biyoloji dünyasına ait faaliyetlerdir. Doğa şüphesiz aşağıdan yukarıya üretimin en güzel örneklerini vermektedir. Aşağıdan yukarıya üretimin birçok avantajı vardır. Kontrollü termodinamik koşullar altında kendi kendini yapma süreçleri oluşur. Aşağıdan yukarıya üretimde gerekli koşullar (sıcaklık, basınç, pH) daha az şiddetlidir. Ayrıca bu üretim tarzını laboratuardan imalat hattına yönlendirmek daha kolaydır.

Aşağıdan yukarıya üretim yöntemi maddenin içinde bulunduğu faz haline göre sınıflandırılır:

- Gaz fazı yöntemi
- Sıvı fazı yöntemi
- Katı fazı yöntemi.

Gaz fazı yöntemi: Bu yöntem, karbon nano tüpler elde etmek için en uygun olanıdır. Çünkü enerji ihtiyacı daha azdır ve ürün üzerinde kontrol daha kolaydır. Gaz fazı yöntemleri aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir.

Buharlaştırma: Bu yöntemde (örneğin, altın), basıncı çok düşük vakum odasında, asal gaz ortamında buharlaştırılır ve buharlaşan metal asal gaz atomları ile çarpışarak soğur ve yeni çekirdekler oluşur. Parçacık boyutu 1-100 nm arasındadır ve gaz basıncını ayarlayarak kontrol altına alınabilir. Daha sonra toplanan parçacıklar istenirse sinterlenerek katı nano malzeme elde edilir. Bu sistem özellikle metal nano parçacıklar elde etmek için bilinen en basit sistemdir.

Kimyasal buhar çökeltmesi: Bu yöntemde yüksek sıcaklık altında gaz fazında olan malzeme bir plaka veya katalizör üzerinde nano malzemeye dönüşür. Çok saf, yüksek performanslı katı nano malzemeler elde edilir. Yarı iletken endüstrisindeki ince filmler bu yöntemle üretilir.

Moleküler hüzme (beam) epitaxy (MHE): Yunanca'dan gelme Epitaxy kelimesi, üstüne yerleştirme manasına gelir. Bu yöntemde çökeltilecek malzemelerin buharları, yüksek vakum altında, ayrıca ısıtılan bir tabaka (substrate) üzerine yönlendirilir. Tabaka üzerine çöken atom veya moleküller birbirleri ile bağ teşkil ederek ince film oluşturur. Moleküler hüzme (beam) epitaxy (MHE) genelde yarı iletken teknolojisinde kullanılmakta olup pahalı ve yavaş bir yöntemdir.

Atom tabaka çökeltmesi (ATÇ): Bu yöntemde bir plaka üzerinde her defasında bir molekül kalınlıkta film oluşturulur. Kendi kendine sonlandıran gaz-katı reaksiyonları

sonucu yüksek özellikte bir film tabakası elde edilir. Atom tabaka çökeltmesi (ATÇ) kimyasal buhar çökeltmesinin bir değişik şekli olarak düşünülse de atom tabaka çökeltmesi (ATÇ)'nin bir takım üstünlükleri vardır.

Termal ayrışma: Bu yöntemde bir örnek verirse oksijensiz ortamda silane gazının (SiH) termal ayrışmasıyla katı silisyum nano parçaları oluşur.

İyon implantasyonu: Bu yöntemde bir maddenin iyonları katı bir plaka içine gömülür. Uygulama alanları yüzey son işlemi, yarı iletkenlerde karışım yapmak gibi uygulama alanları vardır.

Yanma: Yanmayı yukarıda belirtildiği gibi aynı zamanda aşağıdan yukarıya üretim yöntemidir. Örneğin karbon grafit uygun şartlarda yakılırsa alevinde tek ve çok duvarlı nano tüpler oluşur. Yanma yöntemi nano kompozit malzemelerdeki çok duvarlı nano tüpleri oluşturmak için oldukça gelişmiştir.

Sıvı faz yöntemi: Kimyasal tepkimelerin çoğu sıvı fazda oluşur. Çünkü sıvı hali malzemelerin bir araya gelmesi, tepkimeye girmesi için en uygun ortamı sağlar. Çok çeşitli sıvı faz üretim yöntemi vardır. En iyi nano parçacık sıvı faz yöntemiyle elde edilir. Bu yöntemle elde edilen nano parçacıklar dağınık durumda olup toplanmalar azaltılabilir veya önlenir. Üretilen nano parçalar çok az farkla aynı ölçüdedir, bu yöntemle kimyasal bileşim ve morfoloji de denetim altına alınabilir. En önemli sıvı faz yöntemleri aşağıdakilerdir.

Moleküler kendini yapma yöntemi (MKYY): Bu yöntemde, uygun şartlar sağlandığında, moleküller aniden bir araya gelerek belli özelliklerde kütle oluşturur. Yalnız reaksiyonun kontrol altına alınması gerekir zira oluşum nano boyutunda kalmayabilir, kütle büyümeye devam edebilir. Doğa moleküler kendini yapma yöntemi şeklinde çalışmaktadır.

Supra-moleküler kimya yöntemi: Supra-moleküler kimya, kimyanın yeni bir koludur. Yumuşak madde kimyası olup tam bir aşağıdan yukarıya üretim yöntemidir.

Elektriksiz çökeltme yöntemleri: Bu elektrolitik yöntem, elektrolitik (galvanik) kaplama yöntemidir. Nano boyutundaki kalınlık için yöntem sıkı denetim altında uygulanır. Elektriksiz çökeltme yöntemi ise galvanik yöntem değildir. Burada kaplanacak yüzey bir metal tuzu içindedir ve metal atomları yüzeyin üzerinde çöker. Elektriksiz altın kaplamanın yarı iletken cihazlar ve metale edilmiş seramik parçalarda geniş uygulama alanı bulunmaktadır [14].

Sol-Jel sentezi: Bu yeni bir yöntem değildir, fakat nano teknoloji için birçok olanak sağlamaktadır. Sıvı fazdan koloidal nano parçacıklar elde etmek için geniş uygulama alanı vardır. Son yıllarda ise ileri nano malzemeler ve kaplamalar üretmek için çok geliştirilmiştir. Bilhassa metal oksit nano parçacıklar ve kompozit nano parçacıkların üretimi için çok uygundur. Düşük sıcaklık gereksimi büyük avantaj sağlamaktadır.

Hidrotermal sentez: Hidrotermal sentez metodu; ilk kez Schafthaul tarafından 1845'te uygulanmış, bu yöntemle quarz kristalleri başarı ile sentezlenmiştir. Bugün hidrotermal teknikler bilim ve teknolojinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrotermal sentez düşük sıcaklıkta tek basamakta gerçekleşir toz reaktivite morfolojik yapı kontrolü ve yüksek reaktivite sağlanır çünkü oluşan nano yapılar düşük birleşme ve yüksek kristalleşme özelliğine sahiptir. Reaksiyonlar yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Bunların yanı sıra az hava ve çevre kirliliği sağlar.

2.3.2. Nano parçacıkların fonksiyonelleştirilmesi

Nano parçacıklar, tatmin edici miktarda üretildikten ve saflaştırıldıktan sonra, bunların fonksiyonelleştirilmesi gerekli olabilir. Bu, nano parçacıkları belirli uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlayacak olan, ara bir işlemdir. Nano parçacıklar birçok işlemle fonksiyonelleştirilebilir. En fazla kullanılan metotlar, kaplama ve nano parçacıkların kimyasal modifikasyonunu içerir.

Fonksiyonelleştirme, toplam üretim zincirine maliyet ekleyecek olan ekstra bir adımdır, ancak öyle belirgin etkileri olabilir ki, bazı durumlarda mutlaka

gerçekleştirilmesi gerekebilir. Aşağıda, nano parçacıkların fonksiyonelleştirilmesi metotlarıyla ilgili daha fazla bilgi verilmiştir [15].

Nano parçacıkların kaplanması

Alkanetioller, polimerler ve proteinler de olmak üzere, birçok kimyasal bileşik, nano parçacıkların kaplanmasında kullanılabilecek malzemeler olarak belirlenmiştir. Burada, etkisizleştirici gruplar ve parçacıklar kullanılarak tepkimelerin kontrol edilmesi temel meseledir, çünkü atomik yapıların kesin ve hassas kimyasal kontrolünü oluşturmak zordur. Metalik parçacıkların oksitlenme potansiyeli oldukça yüksektir ve bu nedenle de normalde bunların, uygun pasif yüzey katmanlarıyla istikrarlaştırılması gereklidir. Gelecek vaat eden bir teknik de, çekirdek/kabuk nano parçacıklarının, ark-deşarjı vb. çeşitli gaz fazı sentezi metotlarıyla hazırlanması olabilir. Etkisizleştirme işlemi, nano parçacıkları ortam havasına maruz bırakmadan önce gerçekleştirilmelidir. Günümüzde nano parçacıkların çeşitli hidrofilik / hidrofobik maddelerle kaplanması bir diğer önemli konudur [15].

Nano parçacıkların kimyasal modifikasyonu

Burada temel mesele, nano parçacıkları modifiye etmek için uygun olan sürfaktanın bulunmasıdır. Genellikle, nano parçacıkların kimyasal modifikasyonu ek bir adım gerektirmektedir; ancak, yerinde uygulamalar henüz geliştirilme aşamasındadır [15].

2.3.3. Nano parçacıkların nano kompozitlere eklenmesi (inkorporasyonu)

Nano parçacıklar polimerik nano kompozitlerin içlerine yerleştirilebilirler. Bu da, örneğin daha gelişmiş mekanik, elektriksel ve optik özelliklere, daha iyi bariyer ve alev geciktirici davranışlara neden olur. Bunları gerçekleştirmek için kullanılabilecek birkaç yöntem mevcuttur. En yaygın olanları, polimerizasyon sırasında ya da eritme-birleştirmeye mürekkep katılmasıdır.

Eritme-birleştirmeyle katma (kompozit bir eriyiğe karıştırmak)

Silikat nano parçacıkları söz konusu olduğunda, maliyet/performans oranını göz önünde bulundurulacak olursa, silikatların fonksiyonelleştirilmesi maliyetinin hala çok yüksek olduğu, uzmanlar arasındaki ortak bir görüştür. Bazı uzmanlara göre genellikle, nano kil ve gerekli katkı maddelerinin maliyeti, termoplastik nano kompozitlere, bunların sağladıkları yararların dengeleyemeyeceği kadar yüksek maliyet katmaktadır.

Silikatlar ve eriyik kimyasal olarak birbirleriyle uyumlu olmalıdır. Bu da dikkatli bir formülasyonu gerektirir. Burada, nano parçacıkların diğer malzeme bileşenleriyle uyumlu olmalarını sağlamak için, uygun olan nano parçacık modifikasyonunu bulmak temel meseledir. şimdilik, topaklanma (aglomerasyon) gerçekleşmesini engellemeden homojen karışım elde etmek de güçtür. Bazı uzmanlara göre, gelecek 10–15 yılda yeni tekniklerin geliştirilmesiyle bu sorunlar azalacaktır [15].

Polimerizasyon esnasında ekleme

Genellikle bu yöntem, reaktivite sorunları nedeniyle az önce anlatılan yöntemden daha zordur. Ancak uyumluluk sorunları, yoğun araştırmalar sayesinde çözülmektedir. Bazı uzmanlar tarafından açıklanan tahminler, çözümleri tam olarak anlamak için en az 5 yıla ihtiyaç olduğunu göstermektedir [15].

2.3.4. Diğer yöntemler

Uzmanlar tarafından açıklanan diğer yöntemler, örneğin metal oksit seramik nano parçacıklarında kullanılan “Harmanlama ve Sıcak (Kuru/Yaş) İzostatik Presleme”, “Plazma Spreyleme” gibi yöntemleri içerir. Sonuncu yöntemde, ana engel üretilen malzemelerin düşük miktarda olmasıdır. Ancak bu yöntemler, esasen, örneğin nano-elektronik ve nano-optik gibi ince film uygulamalarına ya da yüzeylerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine yöneliktir [15].

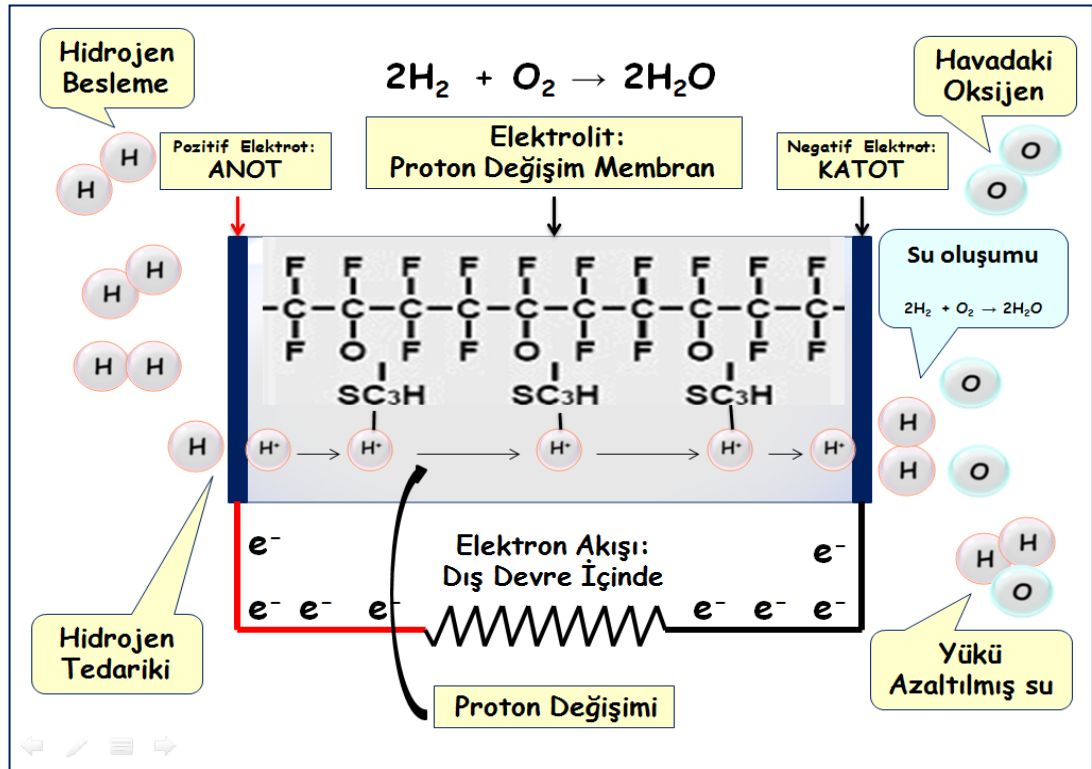
3. YAKIT HÜCRESİ

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.

3.1. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri anot, katot ve geçirgen bir membran elektrolitten meydana gelmektedirler. Yakıt hücresinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu arada oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu potansiyel farktan elektrik üretilmesi sistemden elektron yani akım çekilmesiyle gerçekleşmektedir. Yakıt hücrelerinde genellikle hidrojen, alkol veya diğer hidrokarbonlar yakıt olarak kullanılmaktadır. Alkoller veya diğer hidrokarbonlar bazen doğrudan yakıt hücresine beslenirler bazen de bir ön işlem ile hidrojen gazına dönüştürülüp, beslenirler [16]. Bunun dışında başka şekilde beslenen yakıt hücreleri de mevcuttur.

Çok hücreli yakıt hücresi sistemlerinde bir hücrenin anodu bir sonraki hücrenin katoduna bağlanıp güç kaynağı görevi gören yakıt hücreleri seri bağlanmış olur. Böylece ilk hücrenin anodu ile son hücrenin katodu arasında daha yüksek bir potansiyel fark oluşturulur [16].



Şekil 3.1. Tipik bir PEM yakıt hücresi

Yakıt hücreleri çok uzun zaman önce keşfedilmiş ancak yakın geçmişe kadar çok yavaş olarak ilerlemiş bir teknolojidir. Geçmişte çeşitli yakıtlar, çeşitli yöntemlerle elektrik enerjisi üretmek için kullanılmıştır. Zamanla fosil yakıtların azalmasından duyulan endişe sonrası içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimli NO_x , SO_x ve emisyon olmayan yakıt hücreleri ile ilgili tekrar araştırılma ve geliştirilme çalışmaları başlamıştır [16].

3.2. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt hücrelerinin diğer enerji sistemlerine göre avantajları sırasıyla aşağıda yer almaktadır;

- ☑ Yakıt hücresi, termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35 – 40'ı geçmezken, yakıt hücresi sistemlerinde %70'e yakın verimlere ulaşılabilir.

☑ Yakıt hücresinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer sistemlere göre ihmal edilecek kadar azdır. PEMYH’nde ürün çıktısı olarak sadece su oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler oluşmazken; oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot atık ve yakıt olarak hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşmaktadır.

☑ Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt hücrelerinde gürültü kirliliği oluşmamaktadır.

☑ Yakıt hücrelerinde kullanılabilecek yakıt çeşidi çok fazla olduğundan, çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir.

☑ Yakıt hücreleri çeşitlerine ve büyüklüklerine göre çok geniş bir güç yelpazesine sahiptirler. Yakıt hücreleri rahatlıkla farklı boyutlarda ve büyüklüklerde yapılabilirler. Enerji-hacim ya da enerji-ağırlık oranları oldukça düşük olabilirler. Sayısal değer verileri: W/kg, W/m³.

☑ Gerekli görülen her yerde kullanılabilecek ve yerleştirilebilecek şekilde modülerdirler.

☑ Yakıt hücresinde yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir.

☑ Yakıt hücreleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir [17].

Yakıt hücresinin avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

☒ Yakıt hücreleri katalizör olarak Pt gibi soy metallerin kullanımı nedeniyle diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha pahalıdır. Maliyeti arttırıcı diğer bir neden ise, elektrolit olarak kullanılan ancak üretilmesi ileri teknoloji gerektiren ve bu yüzden pahalı olan membranlar kullanılmasıdır.

☒ Yakıt hücresi uygulamalarının yüksek verimle çalışabilmesi için uzun süreli araştırmalara ve bu araştırmaları desteklemek için yüksek miktarda mali desteğe ihtiyaç vardır.

☒ Yakıt hücrelerinin elektrotlarında bulunan soy metal katalizörlerde ve polimer elektrolit membranda zamanla verimin düşmesine neden olan yaşlanma etkileri görülmektedir. Bu tür problemlerin çözülmesi yolunda daha kararlı katalizörlerin ve membran sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [17].

3.3. Yakıt Hücresi Türleri ve Karşılaştırılması

Günümüzde çok sayıda kullanılan yakıt hücreleri çalışma sıcaklığına, çalışma ortamına, kullanılan iyon iletken elektrolite göre sınıflandırılmaktadır. Kullanım amacına, kullandığı yakıtın çeşidine ve saflığına, sıcaklık, basınç ve nem gibi çalışma koşullarına göre ve maliyeti düşürmek amacıyla yakıt hücresi uygulamaları geliştirilmektedir. Günümüze kadar kullanılan başlıca beş tip yakıt hücresi ve bunların karşılaştırılması Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yakıt hücresi türleri ve karşılaştırılması [18].

<i>Yakıt Hücresi Türleri</i>					
<i>Özellikleri</i>	Fosforik asit yakıt hücresi	Katı oksit yakıt hücresi	Erimiş karbon yakıt hücresi	Alkali yakıt hücresi	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
Elektrolit	Fosforik asit	Çinko veya zirkonya üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Potasyum hidroksit	İyon değiştirici polimer membran
Çalışma sıcaklığı (°C)	200	650-1000	600-700	100-250	60-80
Yük taşıyıcı	H ⁺	O ⁻²	CO ₃ ⁻²	OH ⁻	H ⁺
Hücre materyali	Karbon	Nikel, paslanmaz çelik vb.	Seramik vb.	Karbon	Karbon
Katalizör	Platin	Perovskites	Nikel	Nikel, gümüş	Platin
Güç yoğunluğu (w/kg)	120-180	15-20	30-40	35-105	350-1500
Güç üretim verimi (%)	37-42	60	45-60	60-70	42-73
Uygulama alanları	Ticari uyg. (otel,hastane)	Ticari ve sanayi uygulamalar	Elektrik santralleri	Uzay çalışmaları	Ulaşım araçları,askeri sistemler
Avantaj	- Saflığı düşük hidrojen kullanılabilir - Sıvı elektrolit	- Yüksek verim - Yakıt çeşitliliği - Ucuz katalizör - Katı Elektrolit	- Yüksek verim - Yakıt çeşitliliği - Ucuz katalizör - Sıvı elektrolit	- Katottaki aktivasyon kaybı düşük - Sıvı elektrolit	- Düşük sıcaklık - Yüksek enerji yoğunluğu, hafif - Katı Elektrolit
Dezavantaj	- Pahalı katalizör - Düşük Enerji yoğunluğu	- Yüksek sıcaklık Korozyon - Hücre üretimi zor ve pahalı	Yüksek sıcaklık Korozyon	- Çok saf H₂ - Pahalı katalizör	- Çok saf H₂ - Pahalı katalizör

3.4. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) ve Çeşitleri

Daha önceki bölümde bahsedildiği gibi proton geçirgen membranlı veya bir başka bilinen adı olan polimer elektrolitli yakıt hücreleri günümüzde diğer yakıt hücreleri ile karşılaştırdığımızda, düşük sıcaklıkta çalışma, yüksek enerji yoğunluğuna sahip, hafif sistemler olmaları, başlangıç çalışmasının hızlı olması ve katı bir elektrolite sahip olma gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılan bir yakıt hücresi türüdür. Bu gibi özelliklerinden dolayı bugüne kadar üzerinde özellikle son yıllarda en çok çalışılan yakıt hücresi türü PEM tipi yakıt hücreleridir.

PEM tipi yakıt hücreleri en genel anlamda anot, katot ve bunların arasında bulunan bir zardan oluşmaktadırlar. Bu yakıt hücrelerini çalıştırmak için yakıt hücresinde oluşan elektronu iletmek ve bu bölgeye gaz getirme amacıyla anot ve katodun yanına akım toplayıcı tabakalar (yakıt hücresi sayısı birden fazlaysa bunlara çift kutuplu tabaka denilmektedir) kullanılmıştır. Akım toplayıcı tabaka ile katalizör arasında gaz geçirgen, elektron iletkenliği yüksek ve sıkıştırılabilir bir gaz geçirgen tabaka bulunmaktadır. Bu bölgeye gelen gazların dışarı sızması için contalar kullanılmaktadır. Akım toplayıcı tabakalar aynı zamanda sistemi soğutmak içinde kullanılabilirler. Bu amaçla bazen içlerine yakıt hücresinin çalışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta bir sıvı veya gazın geçmesi için soğutma kanalları açılmaktadır. Anot ve katot tabakaları desteklenen elektro-katalizörlerden oluşmaktadırlar. Destek malzemesinin kullanılmasının amacı elektrotların aktif yüzey alanı miktarını arttırıp daha az katalizör ile daha fazla tepkime yüzeyi yaratmaktadır.

Membranın elektrolitin anot ile katot arasında iyonik iletimi sağlamak ve reaksiyona giren yakıt ve oksijeni ayırmak gibi iki temel görevi bulunmaktadır. Ayrıca membran yakıt pili çalışma ortamında kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmalıdır. PEM yakıt pillerinde kullanılan membran perfluorokarbon esaslı iyon değiştirici membrandır. Günümüzde kullanılan membran malzemesi DuPont tarafından 1960'lerde üretilen teflon kökenli Nafion'dur. Nafion yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi kullanılan yakıta göre farklı gruplara ayrılabilirler, örneğin:

- Hidrojen yakıt hücresi, (PEM)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi, (DMYH)
- Doğrudan etanol yakıt hücresi, (DEYH)

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin karşılaştırılması ve anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimeleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

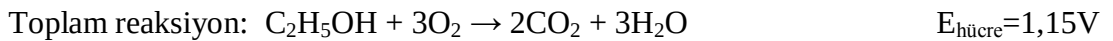
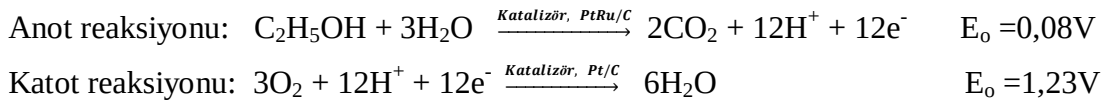
Çizelge 3.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi çeşitlerinin karşılaştırılması ve anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimeleri [19-21].

Yakıt hücresi	Genel özellikler	Anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimesi
Hidrojen yakıt hücresi, (PEM)	➤ Depolanma ve taşıma açısından problemlidir. ➤ Hidrojenin enerji yoğunluğu=143 MJ/kg ➤ Ön dönüştürücü sisteme ihtiyaç vardır.	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Doğrudan metanol yakıt hücresi, (DMYH)	➤ Zehirleyici özelliğe sahiptir. ➤ Yakıt dönüştürücüsüne ihtiyaç duymaz ➤ Çaprazlama problemi vardır. ➤ Metanolun enerji yoğunluğu=19,7 MJ/kg.	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Doğrudan etanol yakıt hücresi, (DEYH)	➤ DMYH’ne göre daha az toksik madde içerir. ➤ Yakıt dönüştürücüsüne ihtiyaç duymaz ➤ Çaprazlama problemi DMYH’ne göre daha azdır. ➤ Etanolun enerji yoğunluğu=30 MJ/kg ➤ Depolanması daha kolaydır.	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$

3.5. Doğrudan Etanol Yakıt Hücreleri

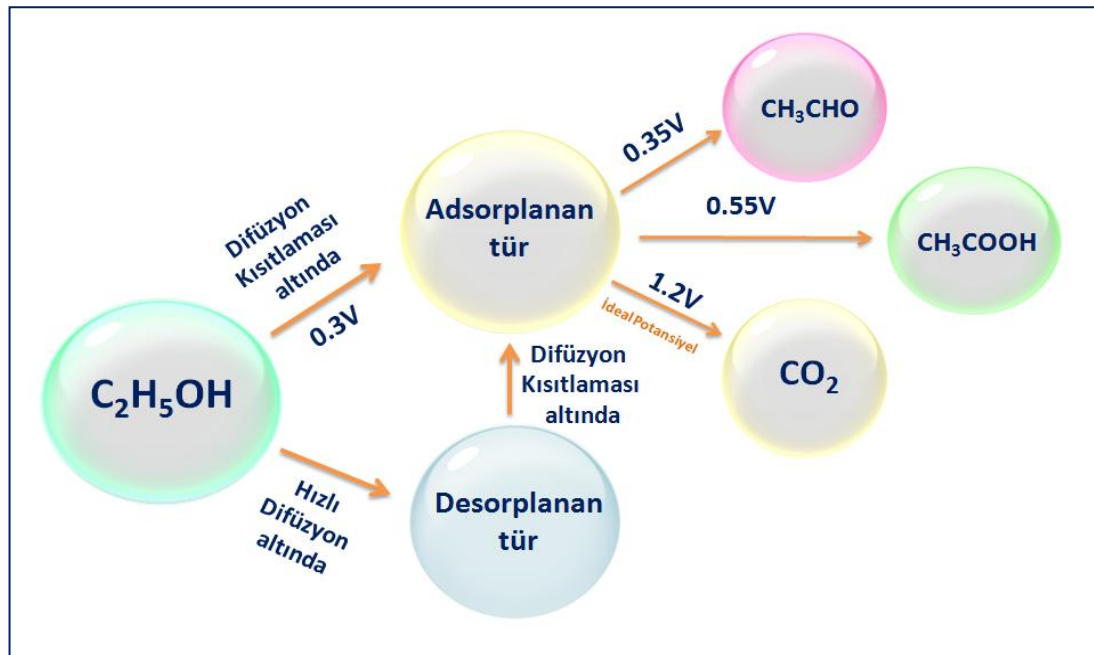
Prensip olarak PEMYH' benzeyen doğrudan etanol yakıt hücrelerinde (DEYH) etanol, alkolün hidrojene reforme edildiği herhangi bir ara basamak olmaksızın doğrudan yakıt hücresine beslendiği ve düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin özel bir şeklidir. Etanol su ile istenilen miktarda karışabilmektedir.

Doğrudan etanol yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı aralığı 60 – 80°C olup bu sıcaklıkta etanol anotta katalitik olarak parçalanarak protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Toplam anot reaksiyonunda oluşan H^+ iyonları katı polimer elektrolit membran boyunca katoda geçer. Oluşan elektronlar ise iletken telden oluşan bir dış devre boyunca anottan katoda doğru akarlar. Aşağıdaki denklem uyarınca, katoda gelen H^+ , e^- ve havadan sağlanan O_2 katalitik olarak ve uygun miktarlarda reaksiyona girerek suyu oluştururlar. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Böylece PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilecek alkoller içinde etanol, hidrojene (0,53 kWsaat/L) göre yüksek enerji yoğunluğu (6 kWsaat/L), atmosferik şartlar altında depolanabilmesi, toksik olmaması ve bitkisel kaynaklardan çok miktarlarda kolayca üretilbilecek bir ürün olması sebebiyle çok iyi bir seçenek oluşturmaktadır. Etanol yakıt hücresinde teorik hücre potansiyeli $E_{hücre}$ aşağıdaki şekilde bulunabilir:



Anotta meydana gelen reaksiyon sonucu her bir mol etanola karşılık 12 elektron açığa çıkar ve bu durumun sonucu olarak hücrenin enerji yoğunluğu doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve hidrojen yakıt hücresinin (PEM) enerji yoğunluğuna oranla daha yüksektir. Hücrenin elektromotor kuvveti ise 1,15 V'dir. Hücrede meydana gelen toplam reaksiyon bir yanma reaksiyonu gibidir. Temel ana

ürünler karbondioksit ve su olmasına rağmen asetaldehit, asetik asit ve CO gibi ara ürünler de oluşur [21]. Parçalanma sırasında oluşan her bir ürün farklı yakıt hücresi çalışma şartlarında ortaya çıkar. Örneğin platin anot elektrotta etanolün oksidasyonu 0,3V'da başlamaktadır. Asetaldehit 0,35V'da, asetik asit, asetat ve yüzey hidroksil birimleri ise 0,55V'un üzerinde tespit edilmiştir. Böylece etanol oksidasyonunun CO₂'e gidişinin saf bir platin katalizöründe ideal potansiyelinin yaklaşık 1,2V'a başlayacağı söylenmektedir.



Şekil 3.2. Doğrudan etanol yakıt hücresinin anodunda gerçekleşen etanol elektro-oksidasyonunun aşamaları

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

4.1. Seryum Oksit ve Seryum Oksit Temelli Yapılar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nadir toprak elementlerinin oksitleri, optik ve elektronik birçok uygulama alanına sahiptir ve nadir toprak elementlerinin oksitleri arasında yer alan seryum oksit sahip olduğu benzersiz özelliklerden dolayı sayısız alanda otuz yılı aşkın süredir çalışmalara konu olmaktadır [22-23].

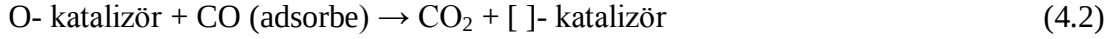
Saf seryum oksit temel olarak elektriksel iletkenliğe sahip n tipi bir yarıiletkendir ve temel olarak indirekt izinli geçişe sahip olup (3–3,5 eV) geniş bir yasak bant aralığına sahip olduğu bilinmektedir [24-25].

Seryum oksit, seryumun çeşitli yollarla oksitlenmesiyle oluşur. Suda çözünürlüğü bulunmayan sarı beyaz renkli maddedir. CeO_2 aşağıdaki fonksiyonları yerine getirmektedir:

- Katalizörü metal dağılımına karşı kararlı hale getirmekte;
- Oksijen depolamakta, serbest bırakmakta ve sağlamakta;
- CO oksidasyonu ve NO_x indirgenmesini geliştirmektedir.

Seryum oksit üç farklı katalizör tipi olarak kabul edilmiştir. Ce^{+3} ve Ce^{+4} yapılarında geniş oksijen depolama özelliği sayesinde kirletici ve zehirleyici olan CO, NO_x ve hidrokarbonların emisyonunu azaltır.

Su-gaz tepkimesini en iyi destekleyen katalizörler literatürde seryum oksit üzerine tutturulmuş geçiş elementleridir. Seryum oksit desteği, stabilizör görevi yanı sıra su-gaz tepkimesi gibi birçok tepkimede yapısal promotör işlevi görür. Seryumun, özellikle aşağıda öngörülen mekanizmaya göre karbon monoksitin yüzeyden uzaklaştırılmasında yapısal destekleyici etkisi vardır [26].



Günümüzde seryum oksit ve seryum oksit temelli yapılar ile ilgili çok fazla sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

1985 yılında ilk kez nadir toprak elementlerinin oksitleri arasında yapılan bir çalışmada grafitin havada oksitlenmesi için Ce(IV) ve Ce(III) oksidasyon düzeyleri arasındaki geçişlerden dolayı sadece seryum dioksitin katalizör olarak kullanabileceği belirlenmiştir [27].

Fransen ve arkadaşları sol-jel yöntemi ile üretilip 850°C’de sinterlenen seryum oksit filmlerin paslanmaz çelik için seryum içeren seramik kaplamaların iyi bir koruyucu olduğunu belirlemişlerdir [28].

Mullins ve arkadaşlarının tek kristal ve polikristal seryum oksit yüzeyler için yapılan elektron spektroskopisi çalışmaları ile Ce^{3+} ve Ce^{4+} oksidasyon düzeyleri incelenmiştir. Ce^{4+} ’ün seryumun 4d spektrumunda 122,8 eV ile 126,0 eV’da en yüksek bağlanma enerjisi piklerine sahip olduğu ve oksijenin 1s XAS spektrumunda 530 eV’da en düşük enerji pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Ce^{3+} için ise seryumun 4d spektrumunda 105,4 eV’da en düşük bağlanma enerjisine sahip olduğu, 4f değerlik düzeyi pikinin 2,0 eV’da ve EELS’de bant aralığı içerisinde uyarılmalar olduğu belirlenmiştir [29].

Tschöpe ve arkadaşları yaptığı çalışma nanometre ve mikrometre boyutlarındaki polikristal seryum oksidin elektriksel iletkenliği, kısmi oksijen basıncı ve sıcaklık gibi üretim parametrelerine bağlı olarak incelenmiştir. Nano kristal örneklerin elektronik iletkenlik mikro kristal örneklerin ise kusur kontrollü iyonik iletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca nano kristal örneklerin saf tek kristal seryum oksitten daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve azalan tanecik boyutu ile arttığı belirlenmiştir [30].

Mai ve arkadaşları CeO₂ nano hedra, nano çubuk ve nano kübik yapıların hidrotermal sentez ile oluşumu incelenmişlerdir. Bu farklı yapılardaki katalizörlerin oksijen depolama farklılığı elektron mikroskopisi ile yapılan analizlerle incelendiğinde nano çubuk ve nano küplerin mükemmel indirgenebilirliğe ve yüksek oksijen depolama kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir ve bu çalışmanın yalnızca inorganik nano kristallerin şekil kontrollü sentetik metodolojisinin gelişimine katkı yapması değil aynı zamanda şekil-seçici strateji ile daha verimli katalitik malzemeler tasarlanmasına yardımcı bulunduğu söylenmiştir [31].

Yu ve arkadaşları oda sıcaklığında katı-hal reaksiyonu kullanılarak CeO₂ nano partiküllerini elde etmişlerdir ve çeşitli kalsinasyon sıcaklığına göre nano partiküllerin BET yüzey alanları ölçülmüştür. Çalışma sonucuna göre en yüksek BET yüzey alanı kalsinasyon sıcaklığı 400⁰C’de iken elde edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için SEM, TEM ve XRD gibi farklı yöntemler kullanılmıştır [32].

Yang ve arkadaşları hidrotermal bir uygulama ile sentezlenen CeO₂ tek kristal nano küplerin tanecik boyutu kontrollü sentezi yapılarak, redoks özellikleri incelenmiştir ve nano küplerin mükemmel indirgenebilirliğe ve yüksek oksijen depolama kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir [33].

4.2. PEM Yakıt Hücrelerinde Anot Materyalleri İçin CeO₂ Destek Malzemelerin Kullanılmasına Dair Yapılan Çalışmalar

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılan anot elektrotlarla ilgili çalışmalar, kullanılan katalizör miktarını azaltmak ve CO toleransı yüksek katalizörler geliştirmek üzerindedir.

Doğrudan etanol yakıt hücresi anot katalizör performans gelişimi için araştırma, özellikle yüksek katalizör performansı ve kullanım verimi olan soy ve soy olmayan metal içeren yeni katalizör maddeler elde etmeye yönelik tekniklerin geliştirilmesine odaklanmıştır.

Son zamanlarda, oksit-temelli metal katalizörler, elektro-oksidasyon reaksiyonları için geniş çaplı olarak incelenmektedir. Bu yüzden günümüzde birçok araştırmacı PEM yakıt hücrelerinde anot materyalleri için seryum oksit destek malzemelerin kullanılmasına dair çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmalardan bir kısmı aşağıda verilmektedir.

Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, metanol elektro-oksidasyon tepkimesi için, ucuz ve dayanıklı bir katalizör geliştirilmesi amacıyla, karbon destekli Pt'ye ek olarak seryum oksit (CeO_2) destek maddesi, bugüne kadar belirgin anot katalizörü olarak kabul edilen PtRu/C 'deki Ru'nun yerini alması hedefiyle araştırılmıştır. Çeşitli seryum bileşikleriyle birlikte bir dizi $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$ katalizörü farklı oranlarda ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin elektro-katalitik aktiviteleri, metanol oksidasyonu için, döngüsel voltametre ve kronoamperometrik teknikleri ile test edilmiştir. Analiz sonucunda Pt/C katalizörünün katalitik aktivitesinin, metanol elektro-oksidasyonu için seryum katılımı ile yükseltilebileceğini ve bu nedenle de CeO_2 'nin Pt'ye yardımcı olarak etki ettiği ortaya konulmaktadır. Seryumun oranını yükseltilmesi, 40wt% Pt/C 'den daha yüksek metanol elektro-oksidasyon aktivitesi sergileyen optimum bir (40 wt% Pt-9 wt% CeO_2/C) bileşim gerçekleşmiştir. Metanol oksidasyonuna ilişkin platin aktivitesindeki seryumun etkisi hem iki-işlevli hem de elektronik mekanizmalardan kaynaklanabilmektedir. Pt-CeO_2 alaşım sisteminin, umut verici ve daha düşük maliyetli metanol elektro-oksidasyon katalizörü olabileceği görülmüştür [34].

Zhao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$ katalizörlerini tek adımlık mikrodalga poliyol işlemiyle sentezlemiş ve döngüsel voltametri ve kronoamperometri tekniği ile metanol oksidasyonu için elektrokimyasal aktivite açısından Pt/C (E-TEK) katalizörü ile karşılaştırmışlardır. Sonuçlar, $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$ katalizörlerinin, Pt/C (E-TEK) katalizörlerden daha düşük başlangıç potansiyeline, daha yüksek tepe akımına ve daha iyi kararlılığa sahip olduklarını ortaya koymuştur. Katalitik aktivitede seryum etkisi elektrokimyasal ölçümlerle incelenmiş ve en yüksek elektrokimyasal aktivite, 2:1 Pt:Ce molar oranında elde edilmiştir. TEM görüntüsü, Pt nano partiküllerinin ve CeO_2 nano partiküllerinin aynı boyutta

olduğunu ve karbon desteğine yüksek miktarda yayıldığını göstermiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonlar ise, Pt/C katalizörlerine CeO₂ eklemenin, hem metanol elektro-oksidasyonunun başlangıç potansiyelini düşürdüğünü hem de metanol oksidasyonu açısından elektrokimyasal aktivitesini arttırdığını ortaya koymuştur [35].

Xu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, Pt-C katalizörüne CeO₂ eklenmesinin elektrokimyasal alkol (metanol, etanol, gliserol ve etilen glikol) oksidasyonuna etkisi incelenmiş ve Pt-CeO₂ oranı en iyi performansı verebilmesi için optimize edilmiştir. En yüksek katalitik aktivite veren Pt-CeO₂ ağırlık oranı 0,3 mg/cm² yüklemesinde (1,3:1) olarak bulunmuştur. Pt-CeO₂'nin yüksek katalitik aktivitesinin sebebi kirlenmeye karşı toleransına ve Pt-CeO₂ ikilisinin sinerjik etkisine bağlanmıştır [36].

Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Ancak pahalı bir metal olduğundan mümkün olan en az miktarda kullanılmaya çalışılmaktadır. Son zamanlarda Yu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda ise, 300⁰C'de önce kurutulup sonra kalsine edilen Pt/C katalizörlere (E-TEK) Ce(NO₃)₃*6H₂O sulu solüsyonunu aşılıyarak, CeO₂ katkılı Pt/C katalizörünü hazırlamışlardır. Sonuçlar, seryum gibi bir oksijen depolama malzemesinin katot katalizörde kullanılmasının DMYH performansının geliştirilmesini sağlayacak şekilde bölgesel oksijen konsantrasyonunu arttırdığını göstermişler. Çalışmada kütlece %1 CeO₂ eklenmiş %40 Pt/C'nin en iyi performansı gösterdiği saptanmıştır [37].

Guo ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, sodyum boro-hidrür indirgeme yoluyla sentezlenen PtRu-CeO₂/C katalizörünü kullanmışlardır. Bu katalizörlerin metanol oksidasyonuna yönelik elektro-katalitik aktiviteleri, döngüsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Katalizörlerin fiziko-kimyasal karakterizasyonları da değişik teknikler kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonucuna göre PtRu_{0,7}(CeO₂)_{0,3}/C'un PtRu/C katalizörden daha yüksek metanol oksidasyon akımı sağladığı gözlenmiştir [38].

Tez çalışmasının MATERYAL VE METOT bölümünde literatürlerde seçilen Mai ve ark. (2005) ve Yu ve ark. (2000) çalışmalarındaki sentez reçeteleri uygulanarak seryum oksit destek maddeleri elde edilmiştir. Farklı yöntemlere göre yapılan sentezlerin referansları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katalizör sentezi için seçilen çalışmalar

Numune	Yöntem	Referans
CeO ₂ (HT)	Hidrotermal	Mai ve ark., 2005 [31].
CeO ₂ (K)	Kalsinasyon	Yu ve ark., 2000 [32].

5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Katalizör Hazırlanması

Bu tez çalışmasında doğrudan etanol yakıt hücresi için elektro-katalizör geliştirmek amacıyla, aşırı gerilimi düşük, elektro-katalitik özelliği yüksek, kararlı bir yapıya sahip anot katalizörünün hazırlanması hedeflenmiştir. Katalizörleri hazırlarken birinci aşamada hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak $\text{CeO}_2(\text{HT})$ nano çubuk destek maddesi elde edilmiştir. Islak emdirme yöntemi ile farklı ağırlık oranlarında (%5 ve %10) Pt/Ru-C ticari katalizörü destek maddesi olan $\text{CeO}_2(\text{HT})$ üzerine tutturulmuştur. Daha sonra, amonyum seryum nitrat'ın doğrudan kalsinasyonu ile ($\text{CeO}_2(\text{K})$) nano partikül destek maddesi elde edilmiştir. Islak emdirme yöntemi ile Pt/Ru-C ticari katalizörü $\text{CeO}_2(\text{K})$ üzerine tutturulmuştur. Ardından hazırladığımız CeO_2 'nin etkisini kıyaslayabilmek amacıyla CeO_2 'nin yerine aktif karbon kullanılarak yine aynı PtRu/C ağırlık oranlarında ve yine ıslak emdirme tekniği ile PtRuC/C katalizörleri hazırlanmıştır.

Katalizör hazırlama çalışmaları:

- Kalsine seryum oksit ve seryum nano çubuk sentezi
- Pt/Ru-C içeren katalizörlerin destek yüzeye tutunması

şeklinde başlık altında gösterilebilir.

5.1.1. Seryum oksit ve seryum nano çubuk sentezi

Seryum nano çubuk sentezi (Hidrotermal sentez)

Bu çalışmada %5PtRuC/(CeO_2) ve %10PtRuC/(CeO_2) katalizörlerinin sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan seryum oksit daha önce belirtildiği gibi hidrotermal yöntemiyle sentezlenmiştir [31].

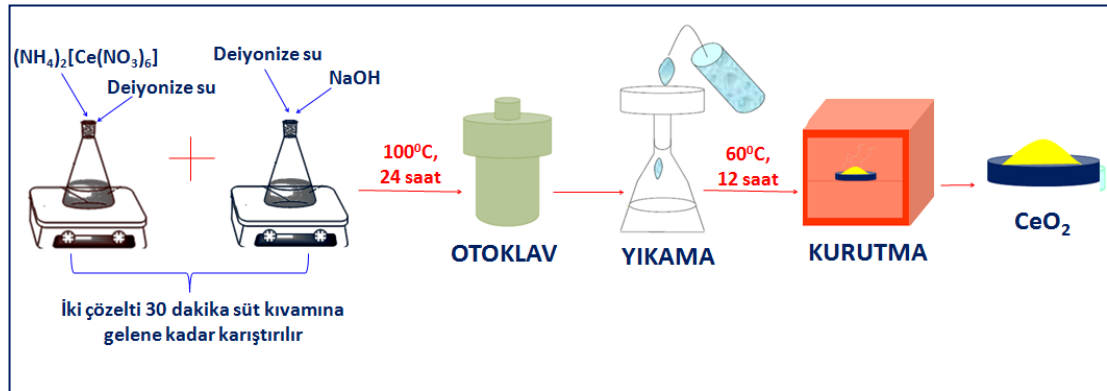
Kullanılan kimyasallar

Saf CeO_2 'in hidrotermal ve kalsinasyon sentezinde Ce kaynağı olarak kullanılan $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ amonyum seryum nitrat tuzu, turuncu renkte, toz yapıdadır. Molekül ağırlığı 548,23 g/mol'dür. Merck firmasından satın alınmıştır. Çözücü olarak deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir) ve hidrotermal sentezde kullandığımız NaOH sodyum hidroksit, molekül ağırlığı 40,00 g/mol'dür, Merck firmasından satın alınmıştır.

Hidrotermal

Hidrotermal sentez ile seryum oksit nano çubuk hazırlamak amacıyla,

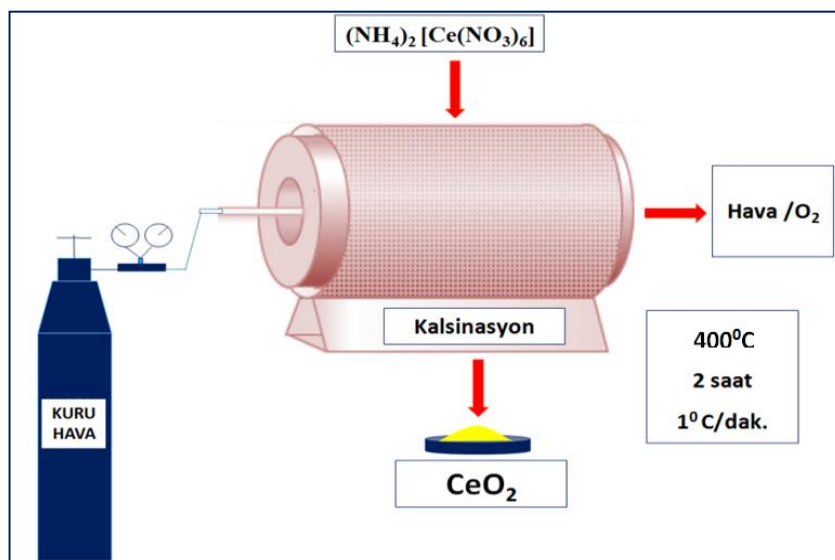
- İlk önce 1,6 gr amonyum seryum nitrat tuzu $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 5ml deionize suda çözülür.
- 6M NaOH çözeltisi manyetik karıştırıcıdayken üzerine 5ml olan seryum çözeltisi yavaşça ilave edilir.
- Karışım süt kıvamına gelene kadar 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
- Elde edilen karışım, teflon kaba alınarak otoklava konur ve 100°C 'deki etüvde 24 saat bekletilir.
- Etüvden çıkarılınca deiyonize su ve etanolle defalarca yıkanır ve filtre edilir.
- Yıkama işlemi tamamlanınca elde edilen nemli katı madde saat camına alınarak 60°C 'deki etüvde 12 saat süre ile kurutulur [31-32].



Şekil 5.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan CeO₂ nano çubuk sentezinin şematik gösterimi

Kalsinasyon

Daha önce de belirtildiği gibi CeO₂ iki farklı yöntem ile hazırlanmıştır. Kalsinasyon yöntemi ile seryum oksit desteği elde edebilmek için 1 gr amonyum seryum nitrat tuzu (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆], kuru hava ortamında, kalsinasyondan geçirilmiştir. Kalsinasyon işlemi, filtreli cam boruya konarak 1°C/dk ısıtma ayarlı tüp fırında amonyum seryum nitrat tuzunun kuru hava ortamında ve 400°C’de 2 saat bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir [32, 39].



Şekil 5.2. Kalsinasyon ile hazırlanan CeO₂ sentezinin şematik gösterimi

5.1.2. Pt/Ru-C içeren katalizörlerin destek yüzeye tutunması

Islak emdirme yöntemi

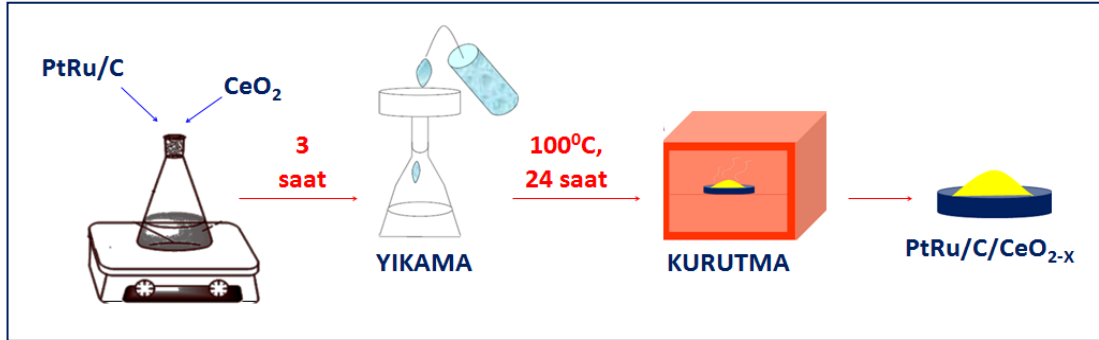
Farklı yöntemler ile hazırlanan seryum oksit destek malzemesinin kullanıldığı kompozit elektro-katalizörler, ağırlıkça %5 ve %10 PtRu/C eklenerek (%5 PtRuC/(CeO₂(HT)), %10PtRuC/(CeO₂(HT)), %5PtRuC/(CeO₂(K)), %10PtRuC/(CeO₂(K)) ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. CeO₂'nin etkisini kıyaslayabilmek amacıyla CeO₂'nin yerine aktif karbon kullanılarak yine aynı PtRu/C ağırlık oranlarında ve yine ıslak emdirme tekniği ile %5 PtRuC/C ve %10PtRuC/C katalizörleri hazırlanmıştır. Islak emdirme yöntemi, Pt/Ru-C ticari katalizörünün, sentezi gerçekleştirilmiş seryum oksit (CeO₂) üzerine doğrudan emdirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Islak emdirme yöntemiyle katalizörlerin hazırlanmasında destek materyali olarak hidrotermal ve kalsinasyon yöntemi ile üretilen seryum oksit ve kıyaslama açısından aktif karbon kullanılmaktadır. Metal kaynağı olarak kullanılan ticari PtRu/C (ağırlıkça %20Pt, %10Ru/ VXC72) katalizörü Quitech firmasından satın alınmıştır. Çözücü olarak da amonyak çözeltisi kullanılmıştır.

Islak Emdirme

- Islak emdirme yönteminde, ilk önce, ticari PtRu/C (ağırlıkça %20Pt, %10Ru) içeren katalizörünün üzerine amonyak çözeltisi ilave edilerek PtRu/C süspansiyonu hazırlanır ve oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılır.
- Ardından karışıma istenen emdirme oranına göre seryum oksit destek maddesi (CeO₂) eklenir ve karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır.
- Elde edilen karışım, deiyonize su ile yıkanıp filtre edilir.
- Son olarak oluşan çökelti etüvde 100⁰C'de bir gece boyunca kurutulur [40].



Şekil 5.3. Islak emdirme yöntemi ile hazırlanan PtRu-C/(CeO₂) sentezinin şematik gösterimi

6. DENEYSEL

6.1. Spektroskopik Çalışmalar

6.1.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

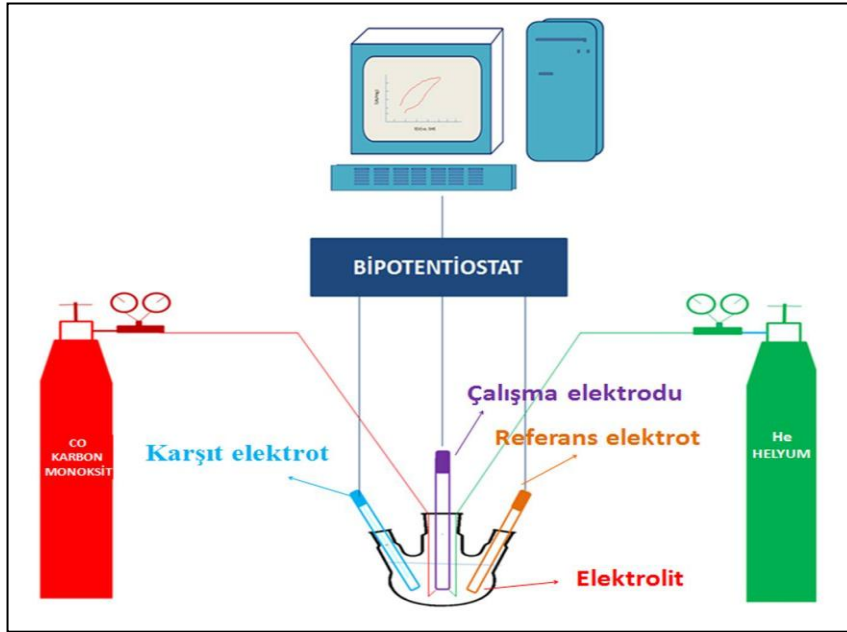
SEM (Taramalı elektron mikroskobu) hazırlanan katalizörlerin morfolojik yapısını incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojileri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde, 1,2 nm çözünürlüğe sahip, QUANTA - 400F model elektron mikroskobu kullanılarak tespit edilmiştir.

6.1.2. EDS (Enerji Dağıtım X-ışını Spektroskopisi) analizi

EDS (Enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi) analizleri katalizörlerin elementsel analizi amacıyla yapılır. Katalizörlerin EDS (Enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi) analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde 1,2 nm çözünürlüğe sahip, QUANTA - 400F model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

6.2. Elektrokimyasal Deneyler

Elektrokimyasal ölçümlerin yapılabilmesi için geleneksel üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre; 0,5M H_2SO_4 veya 0,5M H_2SO_4 +0,5M C_2H_5OH çözeltisi içine daldırılmış referans elektrot olarak standart kalomel elektrot (SHE' ye karşı 0,242V), karşıt elektrot olarak içinde elektrolit olan ayrı bir cam tüp içinde hücreden yarı geçirgen frit ile ayrılmış platin tel elektrot ve çalışma elektrotu olarak cam karbon disk elektrot üzerine tutturulmuş hazırladığımız elektro-katalizörden oluşmaktadır. Bu çalışmada verilen potansiyel değerleri referans standart hidrojen elektroduna göre verilmektedir.



Şekil 6.1. Deney sisteminin şematik gösterimi

6.3. Döngülü Voltametrik (CV) ve Kronoamperometrik (CA) Analiz

Hazırlanan elektro-katalizörlerin CO ve etanol oksidasyon aktivitelerini tespit etmek amacıyla üç elektrotlu hücre sisteminde döngülü voltametrik (CV) ve kronoamperometrik (CA) ölçümler yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerin yapılabilmesi için bilgisayar kontrollü bipotentiostat (AFCBP1, Pine Instruments) kullanılmıştır. Döngülü voltametrik (CV) analizler; 25⁰C’de, 0 - 1,3V aralığında 50 ve 100 mV/sn tarama hızında, sülfürik asit elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) ve etanol içeren elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M C₂H₅OH) helyum (99,999% ultra saf) atmosferi altında yapılmıştır. Elektro-katalizörler cam karbon elektrot (2mm çapında) üzerine tutturulmadan önce elektrot 0,1 ve 0,05 µm parçacık büyüklüğünde Al₂O₃ ile parlatılarak deiyonize su ile yıkanmıştır. Ardından elektrot üzerine bağlayıcı madde olarak 5µL hacminde, ağırlıkça 5% Nafion (Aldrich, alifatik alkolde) solüsyonu sürülmüştür ve üzerine 20 mg elektro-katalizör eklenerek, oda sıcaklığında kurutulmuştur. Döngülü voltametrik ve kronoamperometrik deneyler ile ölçümler yapmadan önce, elektrolite 3 dakika boyunca helyum (He) gazı verilerek hücrede soy gaz ortamı sağlanmıştır.

Kronoamperometrik analiz (CA) elektro-katalizör aktivitesini ve elektrot materyalin değişmezliğini değerlendirmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Kronoamperometrik deneyler; çalışma elektrotu, sülfürik asit elektrolit ortamında (0,5 M H_2SO_4) CO sıyırma deneyleri için 0,3V, 180 saniyede gerçekleştirilmiştir. Katodik aktivasyon deneyleri 0,5M H_2SO_4 +0,5M C_2H_5OH içeren elektrolit ortamında %10 ağırlık yüzdesinde PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye kronoamperometrik modda ön aktivasyondan geçirilerek yapılmıştır. Ön aktivasyon ardından katalizörler ilk önce 100 mV/sn tarama hızında 120 döngüden geçirilmiştir. Daha sonra aynı katalizörler yine 50mV/sn tarama hızında 4 döngüden geçirilerek döngülü voltamogramları elde edilmiştir.

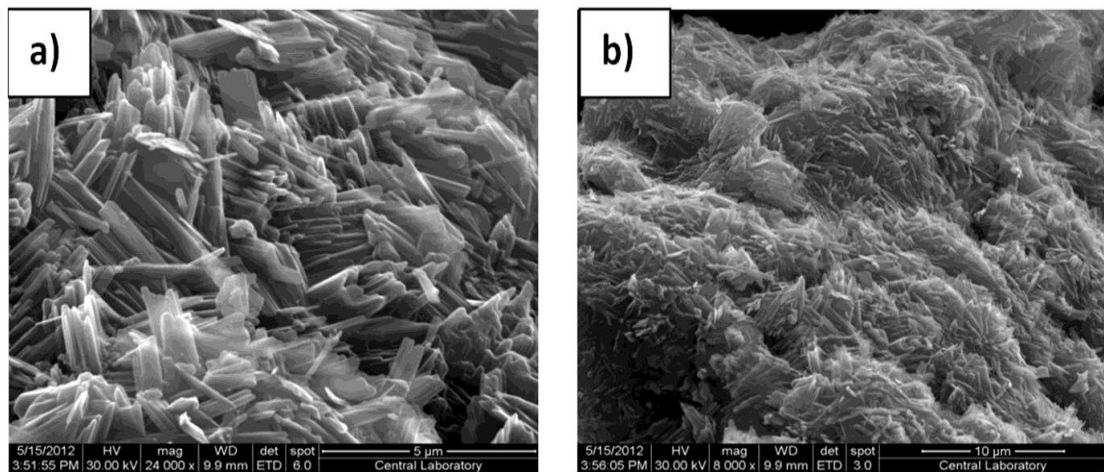
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Spektroskopik Çalışmalar

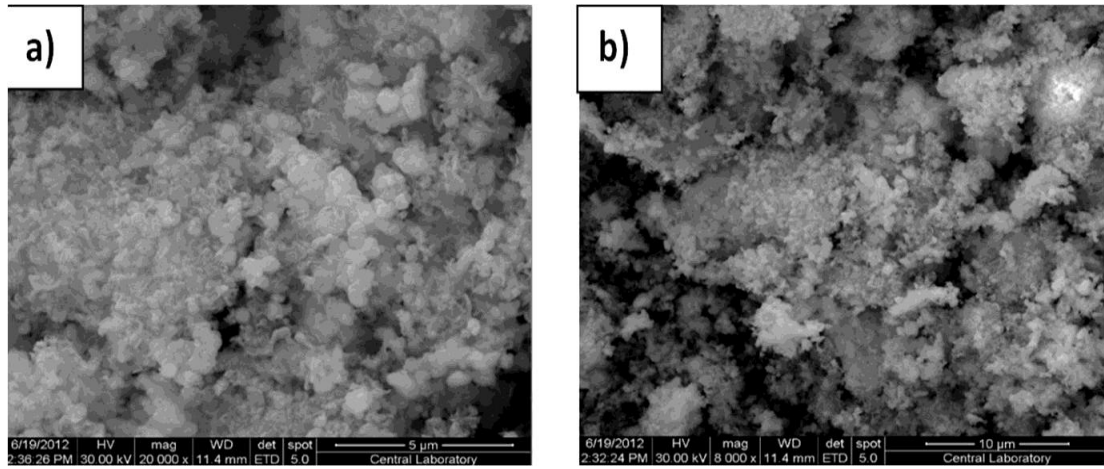
Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için spektroskopik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

7.1.1. SEM (taramalı elektron mikroskopisi) analiz sonuçları

Yapılan çalışmada hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 7.1’ de hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksit destek maddesinin SEM fotoğrafı verilmektedir. Seryum oksit destek maddesinin SEM fotoğraflarından, yaklaşık 1µm boyutunda ve 200 nm çapında düzensiz nano çubuk kümeleri şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın Şekil 7.2’ de ise kalsine edilmiş seryum oksit destek maddesinin SEM görüntüsü gösterildiği gibi mikrometre boyutunda ve 400 nm çapında düzensiz partikül yapıları işaret etmektedir. Elde edilen yapıların morfolojik özellikleri sentez koşullarına doğrudan bağlıdır.



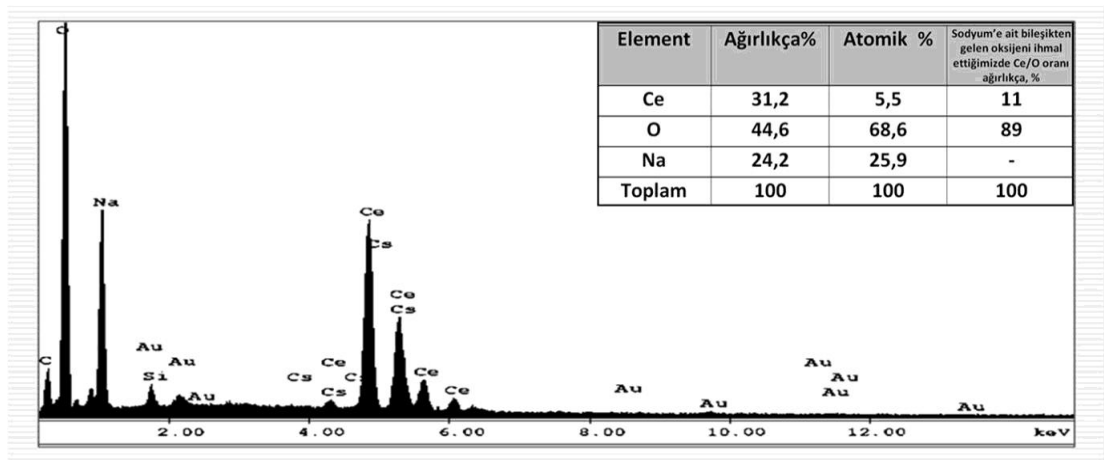
Şekil 7.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksitin ($\text{CeO}_2(\text{HT})$) SEM görüntüsü: a) 24 000 büyütme, b) 8 000 büyütme



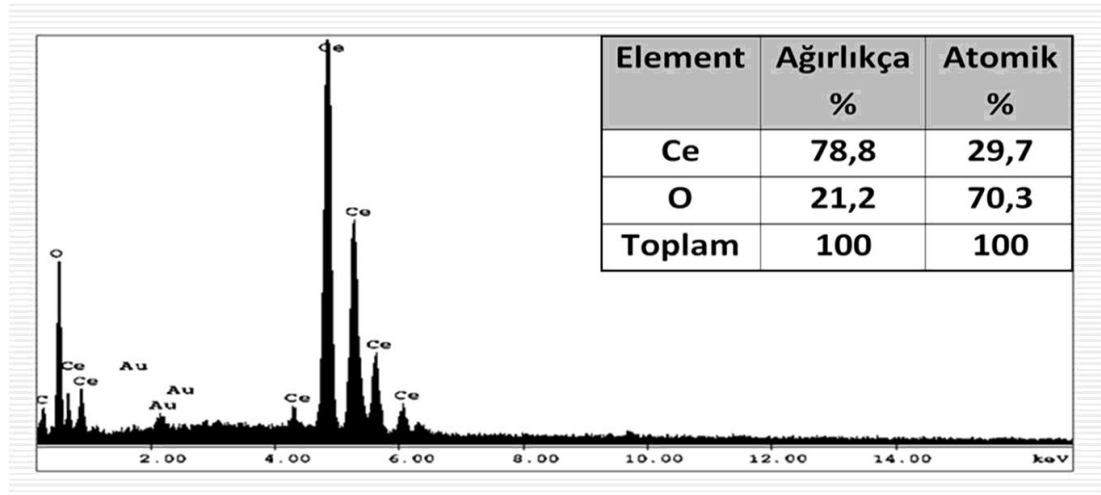
Şekil 7.2. Kalsine edilmiş seryum oksitin ($\text{CeO}_2(\text{K})$) SEM görüntüsü: a) 20 000 büyütme, b) 8 000 büyütme

7.1.2. EDS (enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi) analiz sonuçları

Hazırlanan serya destek materyallerinin elementsel bileşimini görmek için enerji dağıtım x-ışını spektroskopisi kullanılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar Şekil 7.3. ve Şekil 7.4'te gösterilmektedir. EDS grafiklerinden hidrotermal sentez ile hazırlanan seryum oksit içinde sentez sırasında kullanılan sodyum hidroksitten gelen sodyum alkali metali görülmektedir. EDS analizinde görülen altının sebebi ise yarı iletken oksit materyal örneğinin analiz öncesi altın ile kaplanmasıdır.



Şekil 7.3. Şekil 7.1'de gösterilen numunenin ($\text{CeO}_2(\text{HT})$) EDS spektrumu

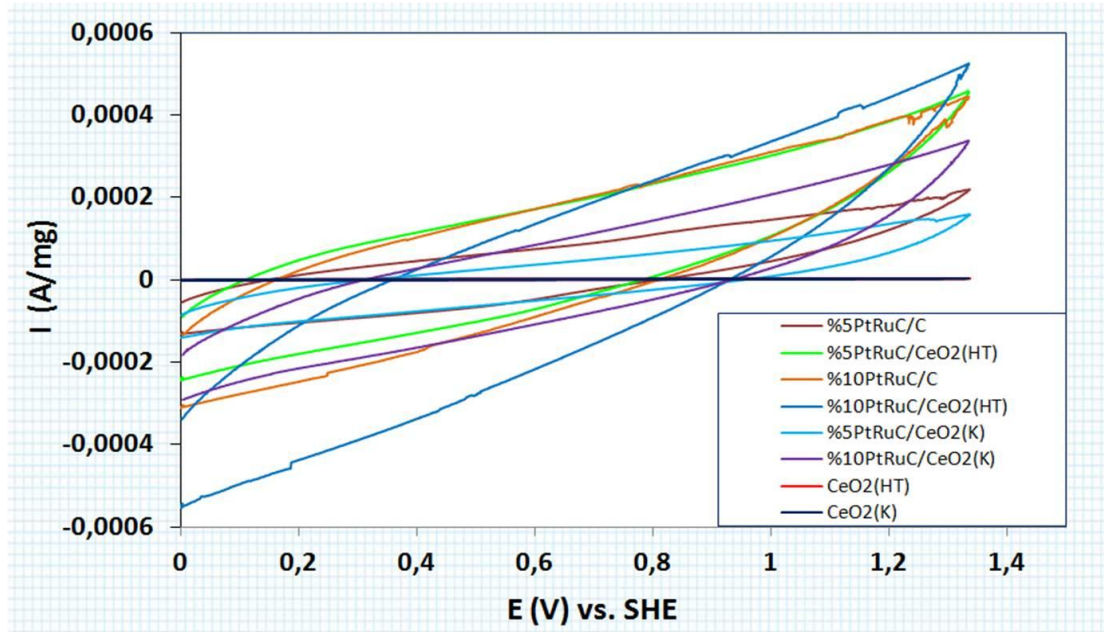


Şekil 7.4. Şekil 7.2’de gösterilen numunenin ($\text{CeO}_2(\text{K})$) EDS spektrumu

EDS analizi sonrası hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan seryum oksitin kalsine edilmiş okside kıyasla oksijen kapasitesinin çok daha fazla olduğu görülmektedir. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış seryadaki sodyum’a ait bileşikten gelen oksijeni ihmal ettiğimizde seryadaki O/Ce oranı 8 olup, kalsine edilmiş seryadaki O/Ce oranı ise 2 civarındadır (hesaplanması EK-10’da verilmiştir). Bu sonuçlar, $\text{CeO}_2(\text{HT})$ ’nin nano-çubuk yapısından gelen ($\text{CeO}_2(\text{K})$ ’ye göre) üstün özelliklerini göstermektedir.

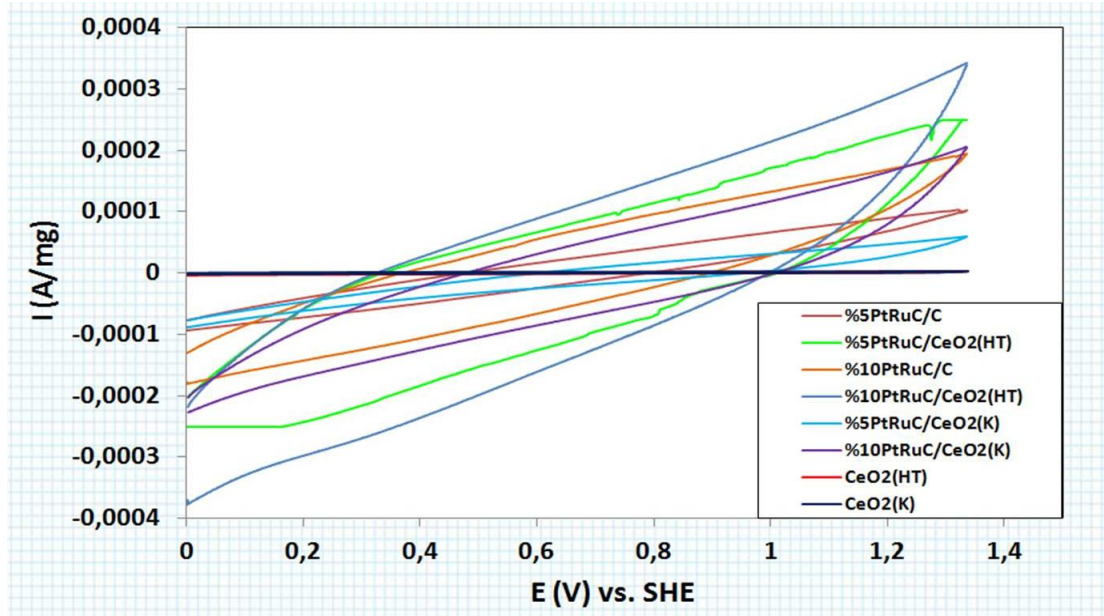
7.2. Döngülü Voltametrik (CV) ve Kronoamperometrik (CA) Analiz Sonuçları

Farklı PtRu/C ağırlık yüzdelerinde (%5, %10) ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan PtRu/C/ CeO_{2-x} (HT), PtRuC/C ve PtRuC/ $\text{CeO}_2(\text{K})$ ’e ait CO sıyırma (döngülü voltametrik yöntemiyle) analiz sonuçları Şekil 7.5’ de gösterilmektedir. CO sıyırma deneyleri, 3 dakika boyunca, 0,3V’da, elektrolite CO enjekte edilerek gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında yapılmıştır.



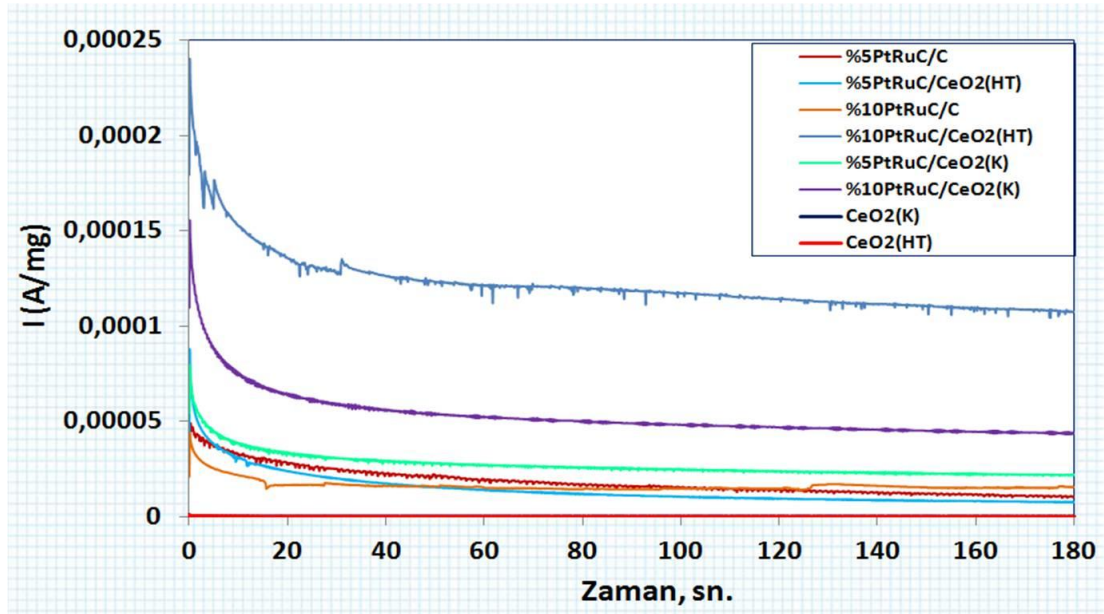
Şekil 7.5. 0,5M H_2SO_4 içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRu/C/CeO₂(HT), PtRu/C/C ve PtRu/C/CeO₂(K) elektro-katalizörlerin 0,3V'da, 3 dakika CO adsorpsiyon sonrasında CO toleranslarının karşılaştırılması (CO sıyırma deneyleri). Tarama hızı: 50mV/sn.

Şekil 7.5' de görüldüğü gibi kompozit elektro-katalizör içinde PtRu/C ağırlık yüzdesi arttığında da akım yoğunluğu artmaktadır. PtRu/C ticari katalizörünün literatürde ikili mekanizma veya elektronik etki sayesinde CO oksidasyonuna karşı üstün özellikleri bilinmektedir [41-45]. Şekil 7.6' da 0,5M H_2SO_4 içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRu/C/CeO₂(HT), PtRu/C/C ve PtRu/C/CeO₂(K) katalizörlerin 0,3V, 3 dk CO adsorpsiyonu öncesi alınan döngülü voltametrik sonuçları görülmektedir.



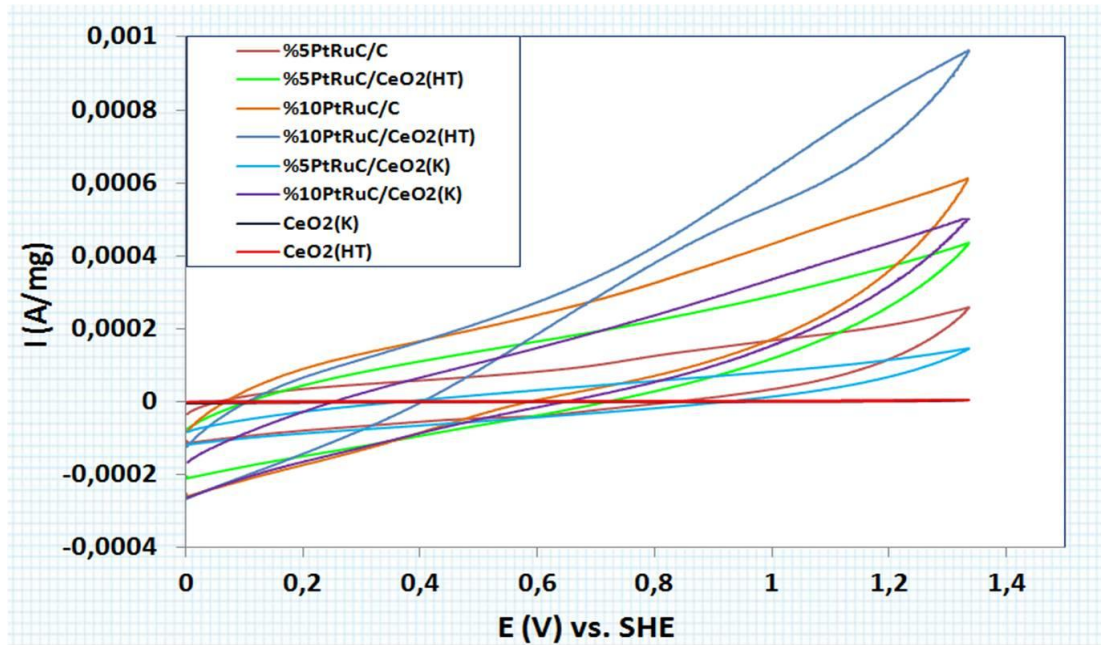
Şekil 7.6. 0,5M H_2SO_4 içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerin 0,3V'da, 3 dakika CO adsorpsiyonu öncesi alınan döngülü voltametik sonuçlar. Tarama hızı: 50mV/sn.

0,3 V'da kronoamperometrik modda yapılan CO adsorpsiyon deneyleri Şekil 7.7' de gösterilmektedir.

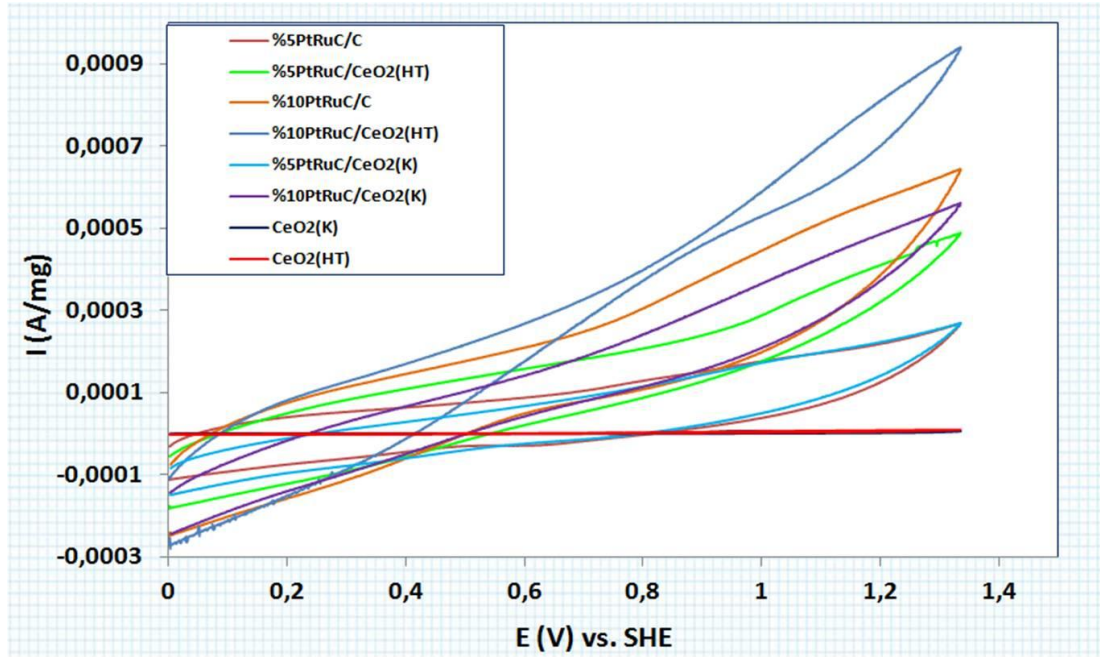


Şekil 7.7. Katalizörlerin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 0,3 V'da CO adsorpsiyonu sırasında edilen akım yoğunluğu – zaman eğrileri

Kronoamperometri deney sonuçlarına göre 0,3V'da katalizörler 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisine daldırıldığında başlangıçta yüksek akım yoğunluğu değeri göstermiş, zamanın ilerlemesi ile akım değerleri yatışkın duruma ulaşmıştır. En yüksek yatışkın durum akım değerleri %10PtRuC/CeO₂(HT) ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. CeO₂(HT) ile hazırlanan kompozit katalizörün CeO₂(K)'ye göre yüksek akım değerleri göstermesi daha önce belirttiğimiz gibi CeO₂(HT)'nin oldukça yüksek oksijen kapasitesine ve nano çubuk yapısına bağlanabilir. Şekil 7.8' de, hazırlanan kompozit elektro-katalizörlerin etanol içeren elektrolit içindeki oksidasyon aktiviteleri görülmektedir.



Şekil 7.8. 0,5M H_2SO_4 + 0,5M C_2H_5OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin etanol elektro-oksidasyon aktivitelerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 50mV/sn.



Şekil 7.9. 0,5M H_2SO_4 + 0,5M C_2H_5OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelilerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerinin 0,3V, 3 dakika CO adsorpsyonu ardından etanol elektro-oksidadasyon aktivitelerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 50mV/sn.

Şekil 7.5, 7.6, 7.8 ve 7.9'daki elektro-katalizörlerin aktiviteleri arasındaki farkı kantitatif olarak göstermek için 1,3V'taki akım yoğunluk değerleri yani CO₂ oluşumunun olduğu bölgedeki akım yoğunluk değerleri Çizelge 7.1 ve 7.2'de kıyaslanmıştır.

Çizelge 7.1. Farklı yöntemler ile hazırlanan CeO₂ destek maddesinin 1,3V'daki akım-yoğunluk değerlerinin kıyaslanması

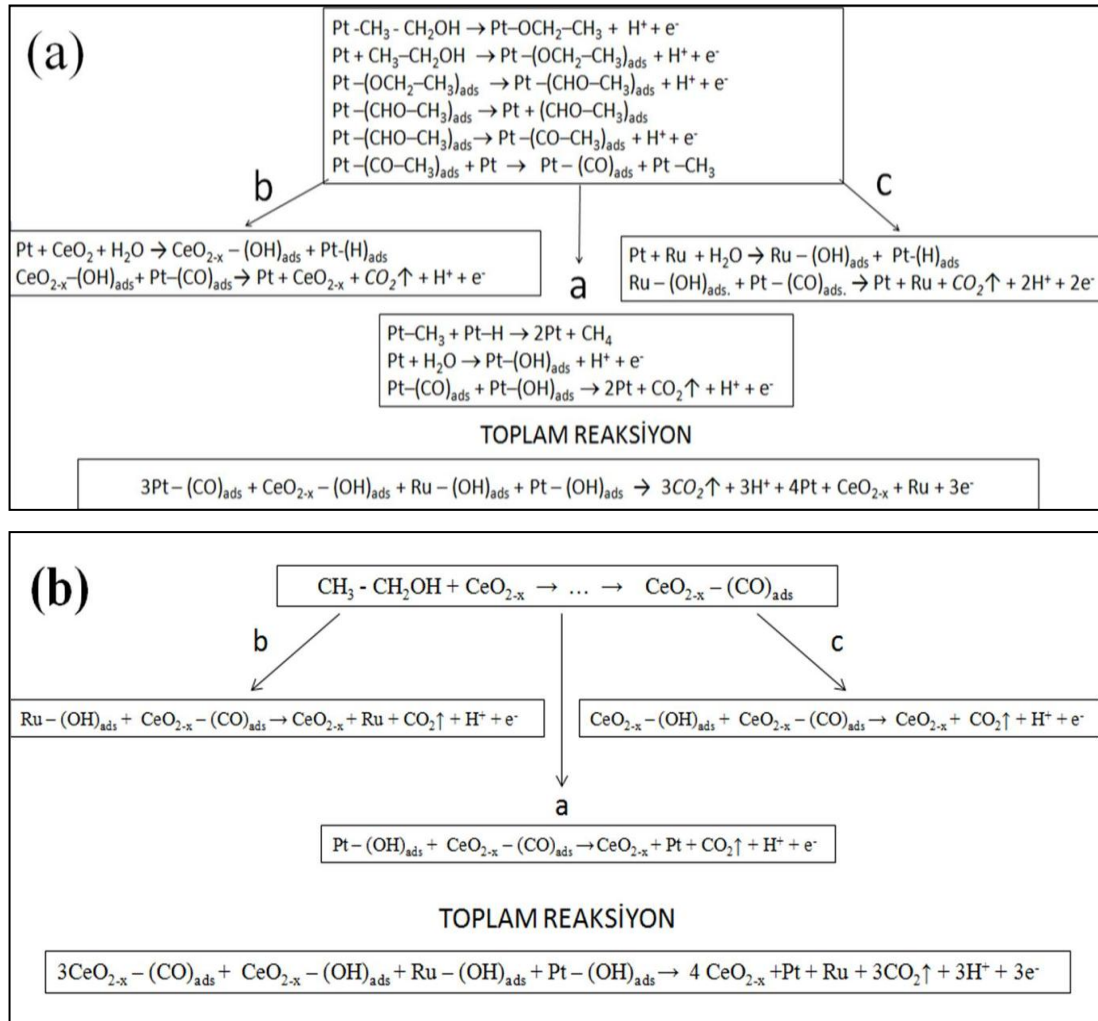
No	ANALİZ	E=1,3V	
		I(A/mg)	
		YÖNTEM	
		Hidrotermal (CeO ₂ (HT))	Kalsinasyon (CeO ₂ (K))
1	Karbon monoksit (CO) oksidasyon öncesi (0,5M H ₂ SO ₄)	2,71E-06	2,37E-06
2	Karbon monoksit (CO) oksidasyonu (0,5M H ₂ SO ₄)	3,22E-06	2,64E-06
3	Etanol elektro-oksidadasyonu (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH)	5,49E-06	5,48E-06
4	Karbon monoksit (CO) elektro-oksidadasyonu (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH)	9,06E-06	7,48E-06

Çizelge 7.1'de görüldüğü gibi seryum oksit destek maddesi hazırlama tekniğinin aktiviteye önemli etkisi vardır. Şekilde görüldüğü gibi CeO₂(HT) destekli örnekler CeO₂(K) tabanlı örneklerle nazaran daha yüksek oksidasyon akımı sergilemektedir. Yine daha önce belirttiğimiz gibi, hidrotermal sentez ile hazırlanmış CeO_x desteğinin yüksek oksijen içeriği ve çubuk şeklindeki yapısının bu farklılığı oluşturduğu düşünülmektedir.

Çizelge 7.2. Farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerinin 1,3V'daki akım yoğunluk değerlerinin kıyaslanması

ANALİZ	Destek madde üzerine eklenen PtRu/C ticari katalizör yüzdesi	E=1,3V		
		I (A/mg)		
		Destek Madde		
		CeO ₂ (HT)	CeO ₂ (K)	C (aktif karbon)
Karbon monoksit (CO) elektro-oksidasyon öncesi (0,5M H ₂ SO ₄) (Şekil 6.6.)	%5	2,50E-04	8,86E-05	1,00E-04
	%10	3,40E-04	1,90E-04	1,90E-04
Karbon monoksit (CO) elektro-oksidasyonu (0,5M H ₂ SO ₄) (Şekil 6.5.)	%5	4,60E-04	1,60E-04	2,10E-04
	%10	5,20E-04	3,40E-04	4,60E-04
Etanol elektro-oksidasyonu (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH) (Şekil 6.8.)	%5	4,32E-04	1,45E-04	2,50E-04
	%10	9,60E-04	5,00E-04	6,12E-04
Karbon monoksit (CO) elektro-oksidasyonu (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH) (Şekil 6.9.)	%5	4,88E-04	2,68E-04	2,68E-04
	%10	9,62E-04	5,56E-04	6,38E-04

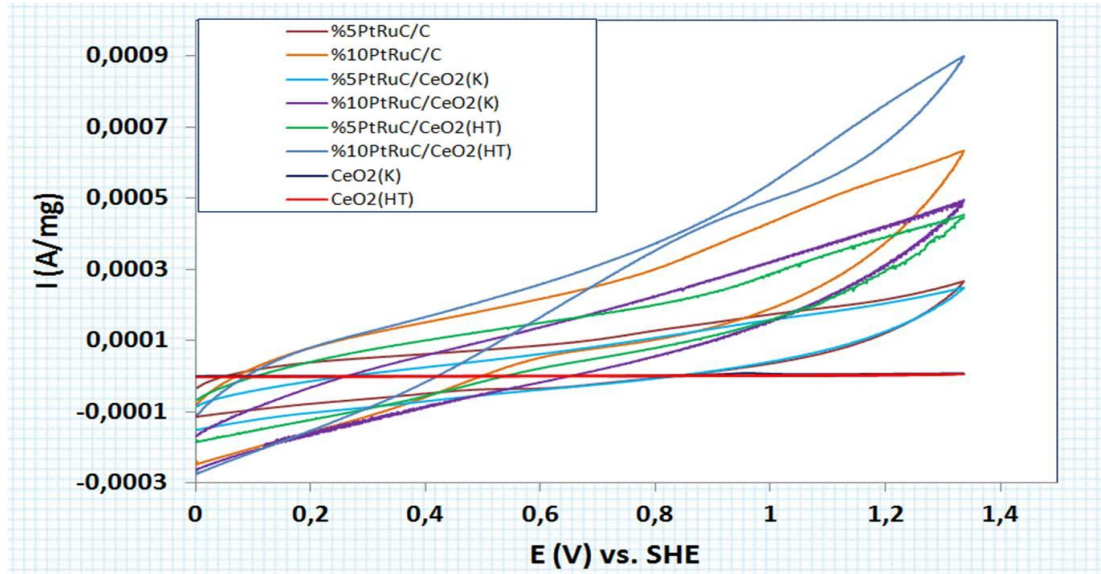
Farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerin 0,5M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında akım yoğunlukları, 0,5M H₂SO₄ içeren CO sıyırma deneylerine göre daha yüksektir. Akım yoğunlukları kıyaslandığında en yüksek aktiviteyi yine aynı şekilde, en yüksek PtRu/C yüklemesine sahip hidrotermal sentezle hazırlanmış CeO₂(HT) destekli kompozit elektro-katalizör (%10 PtRu/C/CeO₂(HT)) sergilemektedir. Şekil 7.8'de 1,3V'daki oksidasyon akımlarının Şekil 7.5'e göre daha yüksek çıkmasının nedeni, etanolün parçalanırken CO oksidasyon tepkime yolu üzerinden geçmesi bundan ötürü de CO₂ oluşumun daha yüksek olması olabilir. Bu noktada, hazırladığımız kompozit elektro-katalizör üzerindeki olası etanol oksidasyon mekanizması hakkında bilgi vermek gerekir. Kompozit elektro-katalizör üzerinde olası etanol oksidasyon mekanizmaları Şekil 7.10'da gösterilmektedir.



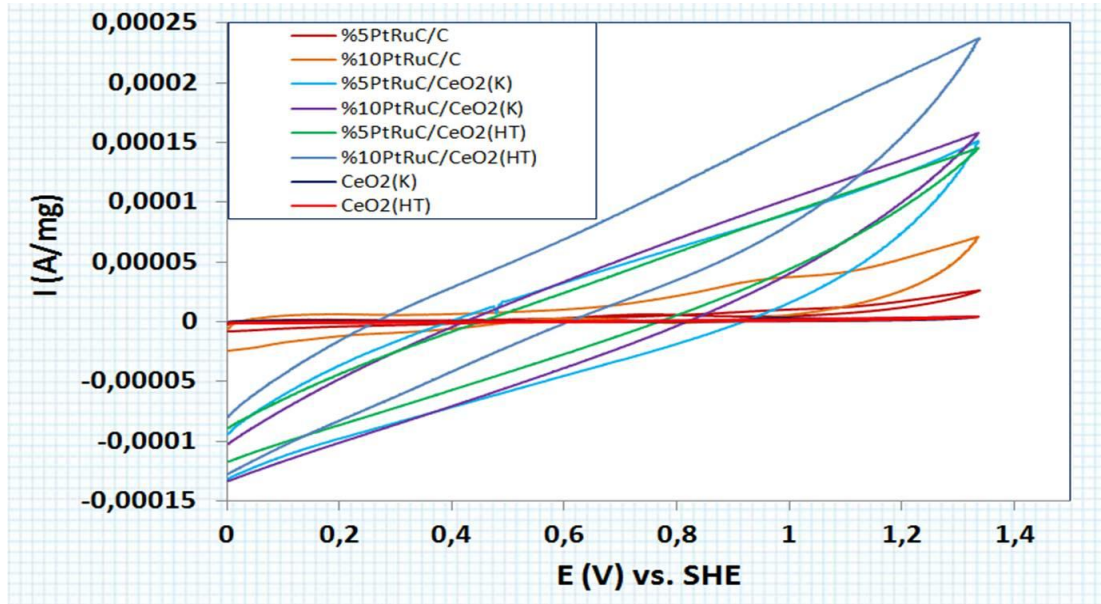
Şekil 7.10. Kompozit elektro-katalizör üzerinde olası etanol oksidasyon mekanizması. (a) Pt üzerinde etanolün parçalanması, (b) CeO₂ üzerinde etanolün parçalanması

Şekil 7.10 (a)'daki mekanizmada ilk önce platin üzerinde etanol parçalanarak yüzey birimi olan karbon monoksit'e dönüşmektedir. Daha sonra yüzeydeki karbon monoksit oksijen boşluğuna sahip olan serya yani CeO_{2-x}, Ru ve Pt vasıtasıyla, paralel üç farklı yoldan geçerek CO₂'ye dönüşür. Mekanizmaya göre, PtRuC/CeO₂ kompozit elektro-katalizöründe CeO_{2-x} ve Ru üzerinde oluşan hidroksil platine destek olarak ikili etki ile karbon monoksitin karbon dioksit'e dönüşümünü sağlamaktadır. Bir başka deyişle, serya ve rutenyum üzerindeki yüzey hidroksilleri, Pt yüzeyindeki CO'yu oksitleyerek CO₂'ye kolayca dönüştürür. Şekil 7.10 (b)'de ise etanol CeO_{2-x} üzerinde parçalanarak karbon monoksit'e dönüşmektedir. CeO_{2-x}

üzerinde tutunan CO aynı şekilde Pt, Ru ve CeO_{2-x} üzerindeki hidroksiller vasıtasıyla CO_2 'ye dönüşmektedir.



Şekil 7.11. 0,5M H_2SO_4 +0,5M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRuC/ CeO_2 (HT), PtRuC/C ve PtRuC/ CeO_2 (K) katalizörlerinin 0,3V, 3 dakika CO adsorpsiyonu ardından elektrolite CO enjekte ederken elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 50mV/sn.



Şekil 7.12. 0,5M H_2SO_4 +0,5M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRuC/ CeO_2 (HT), PtRuC/C ve PtRuC/ CeO_2 (K) temiz yüzey katalizör üzerine CO enjekte ederken elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 50mV/sn.

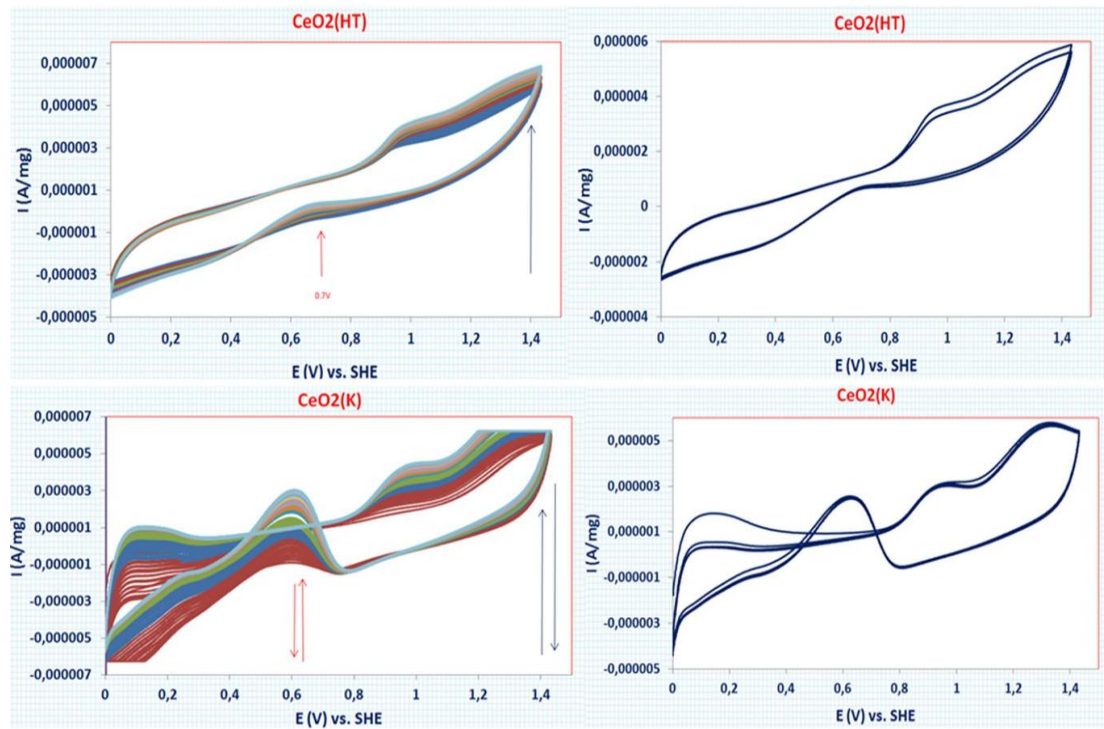
Şekil 7.8, 7.9, 7.11 ve 7.12'deki elektro-katalizörlerin aktiviteleri arasındaki farkı kantitatif olarak göstermek için 1,3V'taki akım yoğunluk değerleri yani CO₂ oluşumunun olduğu bölgedeki akım yoğunluk değerleri Çizelge 7.3'de kıyaslanmıştır.

Çizelge 7.3. 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelilerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerinin yüzeyde ve yığında CO varken 1,3V'daki akım yoğunluk değerlerinin kıyaslanması

No	ANALİZ	Destek madde üzerine eklenen PtRu/C ticari katalizör yüzdesi	E=1,3V		
			I (A/mg)		
			Destek Madde Etkisi		
			CeO ₂ (HT)	CeO ₂ (K)	C(aktif karbon)
1	Etanol elektro-oksidasyonu (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH) (Şekil 6.8.)	%5	4,32E-04	1,45E-04	2,50E-04
		%10	9,60E-04	5,00E-04	6,12E-04
2	Karbon monoksit (CO) elektro-oksidasyonu (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH) (Şekil 6.9.)	%5	4,88E-04	2,68E-04	2,68E-04
		%10	9,62E-04	5,56E-04	6,38E-04
3	Karbon monoksit (CO) elektro-oksidasyonu ardından elektrolite CO enjekte ederken elde edilen voltamogramlar (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH) (Şekil 6.11.)	%5	4,44E-04	2,45E-04	2,47E-04
		%10	8,98E-04	4,49E-04	6,34E-04
4	Temiz yüzey katalizör üzerine karbon monoksit (CO) enjekte ederken elde edilen voltamogramlar (0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH)(Şekil 6.12.)	%5	1,48E-04	1,44E-04	2,65E-05
		%10	2,37E-04	1,58E-04	7,06E-05

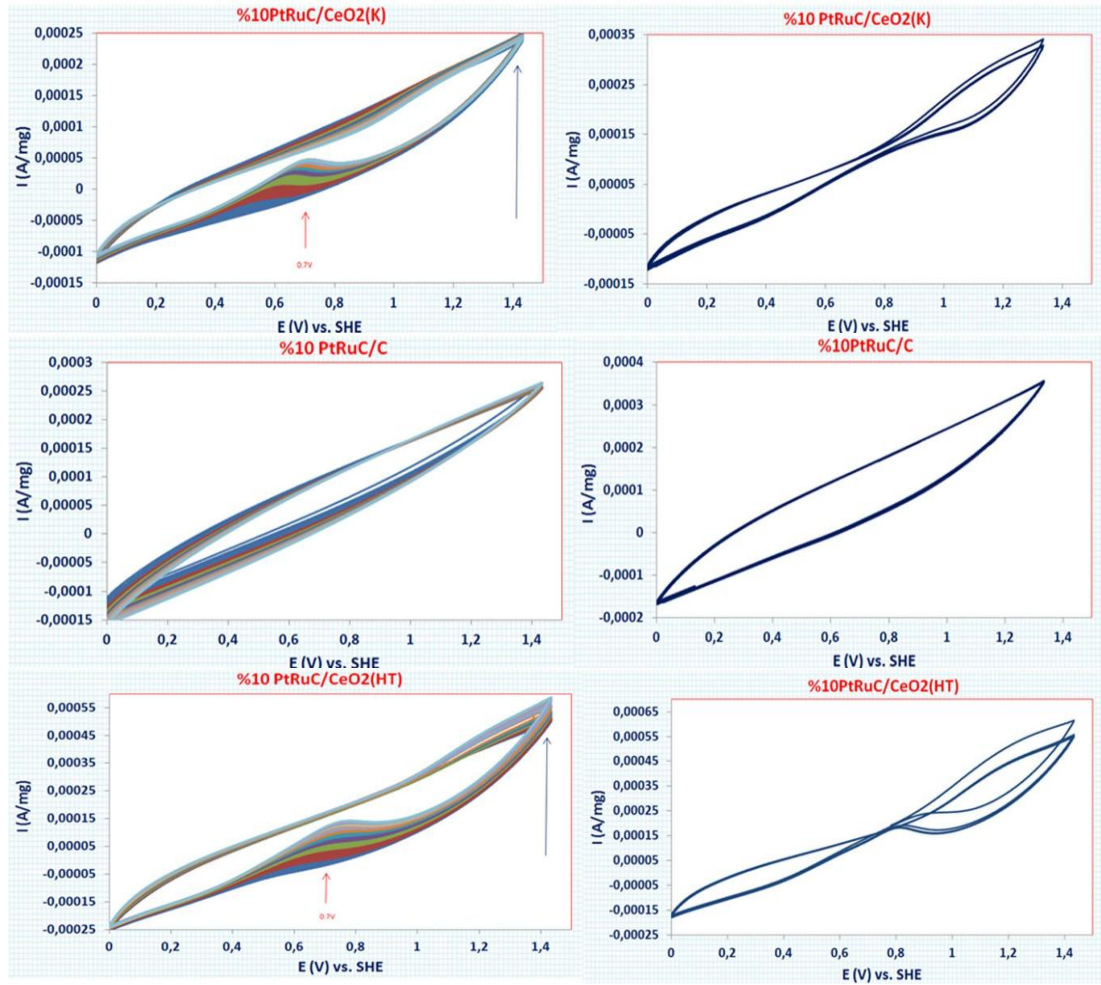
Çizelge 7.3'de görüldüğü gibi etanol elektro-oksidasyonunun gerek yüzeydeki CO ve gerek elektrolit yığınındaki CO'den etkilenip etkilenmediği ve gerekse oksidasyon sırasında etanolün CO ile aynı yoldan geçmediğini görebilmek için etanol içeren elektrolit ortamında yüzeyde ve yığında CO varken döngülü voltametrik deneyler karşılaştırılmıştır. 0,3V'da yapılan CO adsorpsiyonu sonrasında elektrolite CO enjekte etmeden yapılan deneylerde yani Şekil 7.9'da elde edilen akım yoğunlukları Şekil 7.8'ye göre yani CO adsorpsiyon öncesi yapılan etanol elektro-oksidasyon

deneylerine göre daha yüksektir. Bu da etanolün CO ile aynı yoldan oksidasyona uğradığını göstermektedir. Fakat Şekil 7.12’de görüldüğü gibi etanol içeren elektrolit içinde CO adsorpsiyonundan geçirilmemiş temiz yüzeyli katalizör üzerine karbon monoksit enjekte ettiğimizde akım yoğunluğu değerleri belirgin ölçüde düşmüştür. Bu sonuç 0,3V gibi düşük potansiyelde daha önceden CO adsorpsiyonundan geçirilmiş katalizör yüzeyinin etanol oksidasyonunu düşürmediği tam tersine arttırdığını göstermektedir. Bu sonuç karbon monoksitin 0,3V’da yüzeye zayıf tutunmasına bağlanabilir. Aynı zamanda, yüzeye tutunmuş CO, 0,3V’dan daha yüksek voltajlarda yığındaki CO’nun yüzeye etkileşimini ve zehirlenmeyi engellemektedir. Potansiyel tarama sırasında temiz katalizör yüzeyine CO enjekte edildiğinde ise muhtemelen CO yüzeye daha kuvvetli bir şekilde tutunmakta ve etanol elektro-oksidasyonunu ve dolayısıyla akım yoğunluklarını düşürmektedir (Şekil 7.12).



Şekil 7.13. 0,5M H_2SO_4 +0,5M C_2H_5OH içeren elektrolit ortamında $CeO_2(HT)$ ve $CeO_2(K)$ katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyonundan sonra döngüsel voltamogramları. Sol kolon: 100mV/sn tarama hızında, 120 döngü sırasındaki voltamogramlar. Sağ kolon: 50mV/sn tarama hızında yapılan son 4 döngü

Şekil 7.13’de 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında CeO₂(HT) ve CeO₂(K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyondan geçirildikten sonra döngülü voltamogramları görülmektedir. Yapılan 120 döngü sırasında CeO₂(K)’nın CeO₂(HT)’ye göre çok daha büyük bir yapısal değişime uğradığı 0-0,7V aralığındaki katodik ve anodik akımlardan, aynı zamanda 0,8-1,3V aralığındaki anodik akımlardan net bir şekilde görülmektedir. CeO₂(K)’deki bu 120 döngü boyunca ki değişim 0-0,2V’daki hidrojen gaz çıkışı (katodik akıma) ve hidrojen tutunmasına (anodik akıma) aynı zamanda 1V civarındaki Ce⁺³/Ce⁺⁴ redoks davranışına ve 1,2V civarındaki O₂ gaz çıkışına dolayısıyla oluşan oksijen boşluklarına bağlanabilir. CeO₂(K)’deki 0,8-1,3V’da meydana gelen anodik yöndeki tersinmez değişim, 0,7V’daki etanol oksidasyonundan kaynaklanan yüzey ürünlerine ait oksidasyon tepe noktasını da etkilemiştir. 0,7V’daki tepe noktasının yüksek olması etanol oksidasyonu sonrası oluşan CO gibi yüzey birimlerine olan toleransın zayıf olduğunu göstermektedir. CeO₂(K)’ya karşın CeO₂(HT)’de 120 döngü boyunca bu kadar büyük bir tersinmez değişim görülmemiştir. Aynı zamanda 0,7V’daki tepe noktası da oldukça düşüktür.



Şekil 7.14. 0,5M H_2SO_4 +0,5M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içeren elektrolit ortamında %10 ağırlık yüzdesinde PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyonundan sonra döngüsel voltamogramları. Sol kolon: 100mV/sn tarama hızında, 120 döngü sırasındaki voltamogramlar. Sağ kolon: 50mV/sn tarama hızında yapılan son 4 döngü

Şekil 7.14’de 0,5M H_2SO_4 +0,5M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içeren elektrolit ortamında %10 ağırlık yüzdesinde PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyondan geçirildikten sonra döngülü voltamogramları görülmektedir. Ön aktivasyon ardından katalizörler ilk önce 100mV/sn tarama hızında 120 döngüden geçirilmiştir (Şekil 7.14. sol kolon). Yapılan 120 döngü sırasında %10PtRuC/C dışındaki tüm katalizörlerde 0,7V’daki tepe noktasının ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek oksidasyon akım değerleri %10PtRuC/CeO₂(HT) ile elde edilen voltammogramlarda görülmektedir.

8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışmasında, doğrudan etanol yakıt hücresi için elektro-katalizör geliştirmek amacıyla, hidrotermal sentez yöntemi ile seryum oksit nano-çubukları elde edilmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksit nano çubuklar ile kalsinasyon yöntemi ile hazırlanmış seryum oksit yüzeyin topografyasını belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağıtım X-ray spektroskopisi (EDS) gibi farklı yöntemler ile karakterize edilmiştir. Ardından hidrotermal metotla hazırlanmış seryum oksit ($\text{CeO}_2(\text{HT})$) üzerine tutturulmuş PtRuC katalizörünün karbon monoksit (CO) ve etanol elektro-oksidasyonuna karşı aktivitesi, amonyum seryum nitrat'ın ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$) doğrudan kalsinasyonu ile hazırlanmış seryum oksit ($\text{CeO}_2(\text{K})$) üzerine tutturulmuş PtRuC ile kıyaslanmıştır.

Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- ✓ Beklediğimiz gibi hidrotermal sentez ile hazırladığımız seryum oksit destek maddesinin SEM fotoğraflarından, mikrometre boyutunda düzensiz nano çubuk bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi ile elde edilen sonuçlara göre $\text{CeO}_2(\text{HT})$ 'in $\text{CeO}_2(\text{K})$ 'e göre oldukça yüksek oksijen stokiyometrisine sahip olduğu görülmüştür.
- ✓ Kronoamperometri deney sonuçlarına göre 0,3V'da katalizörler 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisine daldırıldığında başlangıçta yüksek akım yoğunluğu değeri göstermiş, zamanın ilerlemesi ile akım değerleri yatışkın duruma ulaşmıştır. Bu da elektrotların zamanla kararlılıklarının iyi olduğunu göstermektedir.
- ✓ Kronoamperometrik analizin yanı sıra döngülü voltametrik çalışmalar sonuçları da $\text{CeO}_2(\text{HT})$ katkılı PtRu/C destekli katalizörlerin CO ve etanol elektro-oksidasyonuna yönelik, diğer $\text{CeO}_2(\text{K})$ ve aktif karbon katkılı PtRu/C destekli katalizörlere oranla daha gelişmiş bir aktivite gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu

sonuçlar, $\text{CeO}_2(\text{HT})$ varlığında ara zehirleyici madde CO türlerinin kolay giderimini ortaya koymaktadır. $\text{PtRuC}/\text{CeO}_2(\text{K})$ katalizörü diğer değiştirilmiş $\text{CeO}_2(\text{K})$ destek maddesinden dolayı daha yüksek bir aktivite göstermemiştir ve bunun sebebi ($\text{CeO}_2(\text{K})$) tabanlı katalizörlerin kötü morfolojik yapısı olabilir. Ayrıca bu sonuç ek olarak SEM ve EDS sonuçlarıyla da doğrulanmaktadır.

✓ -0,542V’da katodik n aktivasyon sonrası 120 döngü ile yapılan voltametri çalışmalarında $\text{CeO}_2(\text{HT})$ ’nin $\text{CeO}_2(\text{K})$ ’ya göre daha kararlı ve zehirlenmeye karşı daha yüksek tolerans gösterdiği grlmştir.

✓ Yapılan tüm elektrokimyasal analiz sonuçlarına göre %10PtRuC/($\text{CeO}_2(\text{HT})$) zerinde en yüksek CO elektro-oksidasyon ve etanol elektro-oksidasyon aktivitesi elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Sun, C., Li, H., Chen, L., "Nano structured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications", *The Royal Society of Chemistry, Energy Environ. Sci.*, 5: 8475-8505 (2012).
2. Xu, C., Shen, P., K., "Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO₂/C catalysts", *Journal of Power Sources*, 142: 27-29 (2005).
3. Neto, A. O., Farias, L. A., Dias, R. R., Brandalise, M., Linardi, M., Spinace, E.V., "Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process", *Electrochemistry Communications* 10: 1315-1317 (2008).
4. İnternet: *Wikipedia*, "Nanoteknoloji"
<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology> (2010).
5. Çıracı, S., "Nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri ", *TÜBİTAK*, 4 (2004).
6. Çıracı, S., "Nanoteknolojide yeni ufuklar", *Bilim ve Teknik Dergisi*, 4 (2005).
7. Tepe, A., "Nano teknolojide nano ölçekteki yapıların yerel olmayan elastisite çerçevesinde incelenmesi", Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü*, İstanbul, 2-4 (2007).
8. Ramsden, J., "Nanoteknolojinin esasları", *ODTÜ Yayıncılık*, Ankara, 14 (2011).
9. Ayaz, B., "Nanoteknoloji ve uygulamaları", Bitirme Tezi, *Y.T.Ü. Makina Mühendisliği Bölümü*, İstanbul, 13-15 (2011).
10. Altınçekiç, T.G., "Nanoboyutlu bakır içeren ikili katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması", Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü*, İstanbul, 4 (2007).
11. Bayındır, M., "Nanoteknoloji hayatımızda ", Bilim ve Ütopya, *Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi*, Ankara 12-18 (2005).
12. Luther, W., "International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology", *Technodiezentrum*, 3-4, 8 (2004).
13. Willems and van der Willenberg (W & W), *NRM Nanoroadmap Project: "Roadmap Report on Nanoparticles"*, 8-12 (2005).
14. Kayır, Y., Z., Baççıl, E., G., "Nanoteknoloji Nedir ?", *15. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 8-13 (2010).

15. Uluslararası Rekabet Stratejileri: “Nanoteknoloji ve Türkiye”, **TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11**, İstanbul, 59-60 (2008).
16. Barbir, F., “PEM Fuel Cells : Theory and Practice”, **Elsevier**, İstanbul, 1-5 (2005).
17. Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., “ Yakıt Pilleri ve Uygulamaları”, **Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi**, 15-18 (2002).
18. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, “Yakıt pilleri”
http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_pilleri.html (2008).
19. İnternet: Wikipedia, “Dogrudan etanol yakıt hücresi”
http://tr.wikipedia.org/wiki/dogrudan_etanol_yakit_hucresi (2008).
20. Demirci, U.B., “Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells”, **Journal of Power Sources**, 173: 11–18 (2007).
21. İnternet : Wikipedia, “Energy density”
http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_density (2008).
22. Goonan, T. G., "Rare earth elements-end USE and Recyclability", **ABD Jeolojik Araştırmaları**, Virjinya, 1-3 (2011).
23. Bhat, A.K., "Metal-doped rare earth oxide catalysts for condensations to ketones", Master Thesis, **Louisiana State University**, Louisiana 21-41(2004).
24. Arndt, D. P., Azzam R. M. A., Bennett J. M., Borgogno J. P., “Multiple determination of the optical constants of thin–film coating materials”, **Appl. Opt.** 23: 3571–3596, (1984).
25. Imagawa, H., Sun, S., "Controlled syntesis of monodisperse CeO₂ nanoplates developed from assembled nanoparticles", **The Journal of Phys. Chem.**, 116: 2761-2765, (2012).
26. Bunluesin, T., Gorte, R.J., “Studies of the water-gas-shift reaction on ceria supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 15: 107 (1998).
27. McKee, D.W., “Rare earth oxides as carbon oxidation catalysts”, **Carbon**, 23: 707– 713, (1985).
28. Fransen, T., Gellings, P.J., Fuggle, J.C., Vander, L., G., Esteva J.–M. Karnatak, R.C., “Protection of stainless–steels against corrosion in sulphidizing Environments by Ce oxide coatings: X–ray absorption and thermogravimetric studies”, **Applied Surface Science**, 20: 257–266 (1985).

29. Mullins, D. R., Overbury, S.H., Huntley, D.R., "Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces", **Surface Science**, 409: 307–319 (1998).
30. Tschöpe, A., Sommer, E., Birringer, R., "Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide I. Experiments", **Solid State Ionics**, 139: 255–265 (2001).
31. Mai, H. X., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Si, R., Feng, W., Zhang, H. P., Liu, H.C., Yan, C. H., "Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nano polyhedra, nanorods, and nanotubes", **J. Phys. Chem.**, 109: 24380-24385 (2005).
32. Yu, X., Li, F., Ye, X., Xin, X., "Synthesis of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles by Solid-State Reactions", **J. Am. Ceram. Soc.**, 83: 964-966 (2000).
33. Yang, Z., Zhou, K., Liu, X., Tian, Q., Lu, D., Yang, S., "Single-crystalline ceria nanocubes: size-controlled synthesis, characterization and redox property", **Nanotechnology**, 18: 1-4 (2007).
34. Scibioh, M. A., Kim, S. K., Cho, E. A., Lim, T. H., Hong, S. A., Ha, H. Y., "Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cell", **Applied Catalysis B: Environmental**, 84: 773-782 (2008).
35. Zhao, J., Chen, W., Zheng, Y., "Effect of ceria on carbon supported platinum catalysts for methanol electrooxidation", **Materials Chemistry and Physics**, 113: 591-595 (2009).
36. Xu, C., Zeng, R., Shen P.K., Wei, Z., "Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation", **Electrochimica Acta**, 51: 1031–1035 (2005).
37. Yu, H. B., Kim, J. H., Lee, H. I., Scibioh, M. A., Lee, J., Han, J., Yoon, S. P. Ha, H. Y., "Development of nanophase CeO₂-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell", **Journal of Power Sources**, 140: 59-65. (2005).
38. Guo, J.W., Zhao, T.S., Prabhuram, J., Chen, R., Wong, S.W., "Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells", **Journal of Power Sources**, 156: 345–354 (2006).
39. Ho, C., Yu, J., C., Kwong, T., Mak, A., C., Lai, S., "Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO₂ Nano- and Micro- structures", **Chem. Mater.**, 17: 4514-4522 (2005).
40. Kundakov, L., Flytzani, S.M., "Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts", **Applied Catalysis A**, 183: 35-51 (1999).

41. Gasteiger, H. A., Markovic, N., Philip N., Ross Jr., Elton J., Cairns, “Carbon Monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys”, ***J. Phys. Chem.***, 98: 617–625 (1994).
42. Lin, W., F., Iwasita, T., Vielstich, W., “Catalysis of CO Electrooxidation at Pt, Ru and PtRu Alloy. An in Situ FTIR Study”, ***J. Phys. Chem., B.***, 103: 3250–3257 (1999).
43. Velázquez-Palenzuela, A., Cabot, P., L., Centellas, F., Garrido, J., A., Arias, C., Rodríguez, R., M., Brillas, E., “Electroactivity of high performance unsupported Pt–Ru nanoparticles in the presence of hydrogen and carbon monoxide”, ***Original Research Article International Journal of Hydrogen Energy***, 20: 11591 -11600 (2010).
44. Maillard, F., Bonnefont, A., Chatenet, M., Guétaz, L., Doisneau-Cottignies, B., Roussel, H., Stimming, U., “Effect of the structure of Pt–Ru/C particles on CO_{ad} monolayer vibrational properties and electrooxidation kinetics”, ***Original Research Article Electrochimical Acta***, 53: 811-822 (2007).
45. Rau, M. S., Gennero de Chialvo, M. R., Chialvo, A. C., “Effect of the Pt/Ru intermetallic boundary on the carbon monoxide electrooxidation: Excess electro catalytic activity”, ***Original Research Article Journal of Power Sources***, 216: 464-470 (2012).

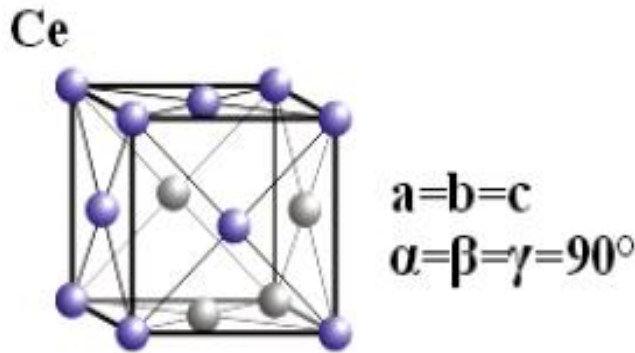
EKLER

EK-1. Seryum elementinin yapısal özellikleri

Seryum elementi periyodik tabloda Ce simgesi ile lantanitler grubunda bulunmaktadır. Seryumun elektron dağılımı:

$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2) = [\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ olarak bilinmektedir.

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi yüzey merkezli kübik kristal yapıda olan ve Fm3m uzay grubunda bulunan seryum elementinin örgü parametresi 0,485 nm’dir.



Şekil 1.1. Seryum elementinin kristal yapısı

Doğada diğer nadir toprak elementlerine kıyasla bol bulunan saf seryum elementi Eu’dan sonra en reaktif elementtir. Gri parlak bir görünüme sahip alan saf Ce hava ile temas halinde hemen donuklaşmaktadır. Saf seryum kalay gibi yumuşak bir malzeme olduğu için kolayca işlenebilmektedir. +3 ve +4 olmak üzere iki bilinen oksidasyon düzeyi bulunan seryum elementi soğuk suda yavaşça oksidize olurken sıcak suda hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Seryumun en bilinen bileşiği Ce(IV) oksit (CeO_2) olup birçok alanda kullanılmaktadır.

Seryum elementinin bazı özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir (Çizelge 1.1 ve 2.1 için “*”oda sıcaklığı, “**” erime noktası).

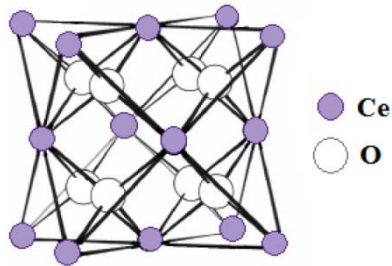
EK-1. (Devam) Seryum elementinin yapısal özellikleri

Çizelge 1.1. Seryum elementinin çeşitli parametreleri

<i>Genel Özellikleri</i>	
Atom Numarası	58
Atom Kütle (g·mol⁻¹)	140,116 ±0,001
Atom Hacmi (cm³·mol⁻¹)	α: 17; β: 20,76; γ: 20,69
Grup, Periyot, Blok	n/a, 6, f
Elektron Dağılımı	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
<i>Fiziksel Özellikleri</i>	
Katı Haldeki Yoğunluk (g·cm⁻³)*	α: 8,240; β: 6,749; γ: 6,773
Sıvı Haldeki Yoğunluk (g·cm⁻³)	6.55
Erime Noktası	1068 K, 795 C, 1463 F
Kaynama Noktası	3716 K, 3443 C, 6229 F
Buharlaşma Isısı (kJ·mol⁻¹)	398
Isı Kapasitesi (J·mol⁻¹·K⁻¹)*	26,94
<i>Atomik Özellikleri</i>	
Kristal Yapı, Uzay Grubu	FCC, Fm3m
Birim Hücre Boyutu (pm)	485
Oksidasyon Düzeyleri	3, 4
Elektron Alınganlığı	1,12
İyonlaşma Enerjileri (kJ·mol⁻¹)	1. iyonlaşma enerjisi: 534,4 2. iyonlaşma enerjisi: 1050 3. iyonlaşma enerjisi: 1949
Atom Yarıçapı (pm)	182,5
<i>Çeşitli Özellikleri</i>	
Elektriksel Özdirenci* (nΩ·m)^β	828
Isısal İletkenliği* (W·m⁻¹·K⁻¹)	11,3
Isısal Genleşme (μm·m⁻¹·K⁻¹)^γ	6,3

EK-2. Seryum oksidin yapısal özellikleri

Değerlik düzey teorisinden seryum elementinin CeO_2 ve Ce_2O_3 olarak iki tip oksidi olması beklenmektedir. Seryum dioksit lantanitler serisinin ikinci üyesi olup serideki en reaktif ikinci element olan seryumun en kararlı oksididir. Diğer lantanitler gibi çok elektro–pozitif olan seryum oksit, üç en zayıf bağlı 4f elektronlarından kaynaklanan düşük iyonizasyon potansiyeli nedeni ile Ce(III) oksidasyon düzeyine sahip olduğu bilinmektedir. Ce(IV) $[\text{Xe}]4f^0$, Ce(III) $[\text{Xe}]4f^1$ ile kıyaslandığında boş $4f^0$ düzeyinden dolayı seryumun en kararlı oksidasyon düzeyidir. Ce_2O_3 , hegzagonal (A tipi) ve kübik (C tipi) olmak üzere iki farklı yapıda, CeO_2 ise $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ uzay grubunda olup FCC florit (CaF_2) yapıda bulunmaktadır. Şekil 2.1’de stokiyometrik seryum oksidin FCC yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. Seryum oksidin kristal yapısı

Genelde seryum oksit stokiyometrik olmayan bir şekilde Ce(III) oksit ve Ce(IV) oksidin karışımı halinde florit kübik yapıda bulunmaktadır. Stokiyometrik CeO_2 , Ce(IV)–O yük transferlerinden dolayı soluk sarı renktedir. Stokiyometrik olmayan seryum oksitler ise daha koyu renklerde görülmektedirler. Çizelge 2.1’de seryum oksidin bazı özellikleri verilmiştir.

EK-2. (Devam) Seryum oksidin yapısal özellikleri

Çizelge 2.1. Saf ve stokiyometrik seryum oksidin çeşitli parametreleri

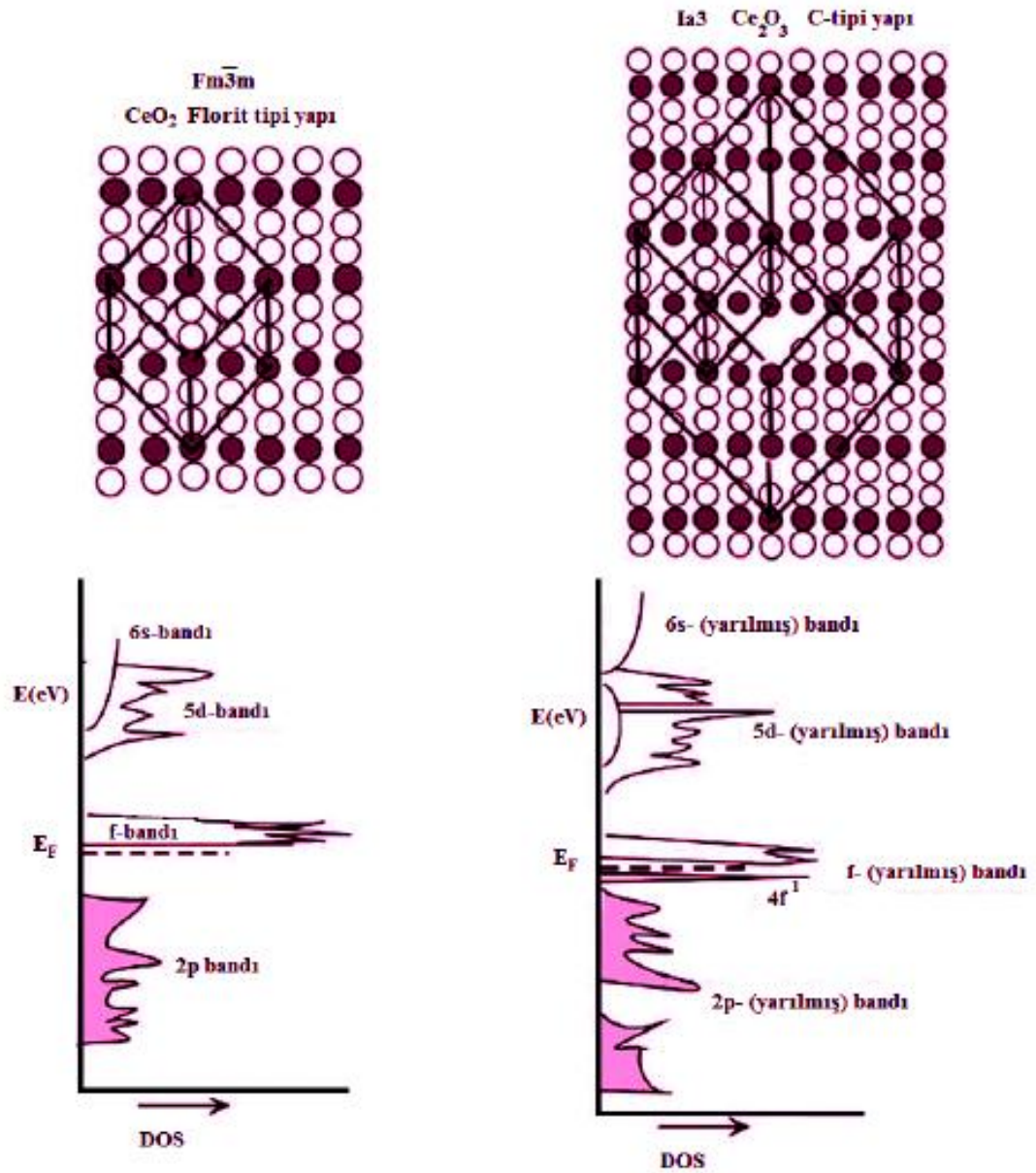
<i>Fiziksel özellikleri</i>	
Renk	CeO ₂ : sarı–beyaz, Ce ₂ O ₃ : sarı–yeşil
Atom Kütlesi (g·mol⁻¹)	CeO ₂ : 172,115; Ce ₂ O ₃ : 328,24
Yoğunluk (g·cm⁻³)	CeO ₂ : 7,65 ^{kati} ; 7,215 ^{florit faz} , Ce ₂ O ₃ : 6,2
Yüzey Alanı (m²·g⁻¹)	~9,5
Erime Noktası (C)^{hesap}	CeO ₂ : 2100, Ce ₂ O ₃ : 1690
Oluşma Isısı (kcal·mol⁻¹)	~246
Spesifik Isı (J· kg⁻¹· K⁻¹)^{hesap}	460
Asitlik	Zayıf baz
Elektriksel İletkenlik (Ω⁻¹·cm⁻¹)	1,2 ~ 2·10 ⁻⁸
Termal İletkenlik (W·m⁻¹·K⁻¹)^{hesap}	12
Kırma İndisi hesap	2,1 IR , 2,2 ^{görünür bölge}
Optik Soğurma Kenarı (nm)	~ 420
Relatif Dielektrik Sabiti	11
Bant Aralığı	~ 2,95 eV UV, ~ 5,5 eV ^{elektronik hesap}
<i>Atomik Özellikleri</i>	
Kristal Yapı, Uzay Grubu	FCC, Fm3m
Birim Hücre Hacmi (Å³)	158,4
a, b, c (Å)	5,4112(10), 5,4112(10), 5,4112(10)
α, β, γ (°)	90, 90, 90

EK-2. (Devam) Seryum oksidin yapısal özellikleri

Lântanit elementler genelde 3 değerlik düzeyine sahip olup, R_2O_3 şeklinde oksitlere sahiptirler. Ce, Pr ve Tb elementlerinin özel elektron konfigürasyonlarından dolayı Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} düzeyleri ortaya çıkabilmektedir. CeO_2 ve Ce_2O_3 'ün elektronik yapıları hesaplanmıştır ve CeO_2 içerisinde Ce^{4+} iyonunun Xe çekirdeğinin elektron konfigürasyonuna sahip olduğu ve boş $4f^1$ düzeyinin Fermi düzeyinin 1,5 eV üzerinde bulunduğu belirlenmiştir. Böylece seryum oksidin geniş bant aralığına sahip bir yalıtkan olduğu ve Ce'un 4f elektronları ile oksijenin 2p elektronları arasında güçlü bir p-f hibritleşmesi olduğu bulunmuştur. Diğer yandan Ce^{3+} iyonunun 4f yörüngesinde yerleşmiş $4f^1$ elektronuna sahip olduğu bilinmektedir. Bunun bir sonucu olarak Ce_2O_3 'ün birim hücre boyutu florit fazdaki boyutun iki katı kadar büyük olup Fm3m simetrisi Ia3'e dönüşmektedir. Bu nedenle CeO_2 'in bant genişliği daralmaktadır ve Fermi düzeyi modifiye olmaktadır. Hesaplamalar sonucunda (Ce^{3+} 'ün) $4f^1$ enerji düzeyinin Fermi enerjisinin birkaç eV altında olduğu ve $4f^1$ elektronunun f-p hibritleşme bandının içinde yerleşmek yerine Ce^{3+} katyonunun yakınında yerleştiği belirlenmiştir.

Şekil 2.2'de CeO_2 ve Ce_2O_3 için elektronik durumların yoğunluğu gösterilmiştir. Seryum oksit gibi lântanit yüksek oksitlerin özellikleri Fermi enerjileri ile 4f düzeyleri arasındaki ilişkiye bağlı olabilmektedir. E_{4f} düzeyi Fermi enerjisine yakın olduğunda katyonlar orta düzey değerlik haline gelmektedir. Hibritleşme, başlangıçta yerleşmiş olan 4f düzeylerini 5d iletim bandı elektronları ile karıştıracaktır. Bu nedenle 4f düzeyleri daha dar genişliğe ve dağılıma sahip olacaktır. Fermi enerjisi düzeyinde kısmen dolu olan bu dar bantlar diğer iletim bandı elektronları için çukur gibi davranacaktır ve bunun sonucunda kristal kendi enerjisini minimize edecektir. Başlangıçta yerleşmiş 4f düzeyleri, tam sayılı elektronlar ile ve dar bant durumunda ise her bir katyon için tam sayılı olmayan elektronlar ile dolmuş olacaktır. Lântanit yüksek oksitlerde bir oksijen boşluğuna yakın durumda bulunana katyonların 3+ değerliğine sahip olduklarını söylemek zordur. Dar 4f bandındaki elektronlar, oksijen boşluğu miktarına ve yapının birim hücre boyutuna bağlı olan elektronik bant yapısı tarafından bastırılırlar. Stokiyometrik olamayan yüksek lântanit oksitlerin gizemli karakteristikleri 4f bant yapıları ile ilişkilidir.

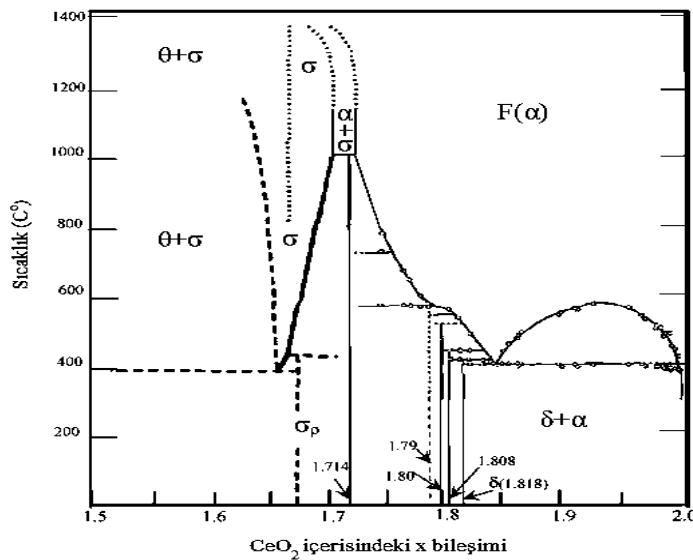
EK-2. (Devam) Seryum oksidin yapısal özellikleri



Şekil 2.2. CeO₂ ve Ce₂O₃ için elektronik durum yoğunluklarının gösterilişi

EK-3. $\text{CeO}_x\text{--O}_2$ sistemi faz geçişleri

Serya, praseodima ve terbiya, tüm orta düzey lântanit oksitlerin aristo-tipi olan florit Cl yapısında kristalleşmektedirler. Bu yapı lântanit metallerinin kübik sıkı paketli düzlemlerini ve oksijen atomlarının kübik primitif sıralanışını içermektedir. 150 Torr oksijen kısmi basıncı altında 1 atmosferde seryum oksit hemen hemen dioksittir ve sıcaklık 1200°C 'ye yükselene kadar herhangi bir faz geçişi olmamaktadır. Ancak kısmi oksijen basıncı 10–9 Torr olduğu durumda seryum dioksitin oksijen içeriği 900°C 'de düşmeye başlamaktadır ve 1150°C 'de hızlı bir şekilde $\text{CeO}_{1,8}$ 'e düşmektedir. Kısmi oksijen basıncı yaklaşık 10–17 Torr olduğu durumda seryum oksit 900°C 'de $\delta(\text{CeO}_{1,818})$ ve $\alpha(\text{CeO}_{1,98})$ olmak üzere iki faz içermektedir. Numune oda sıcaklığına soğutulduğunda, CeO_x 'in içerdiği x değeri soğutma hızına ve kısmi oksijen basıncına bağlı olarak farklı değerler alabilmektedir.

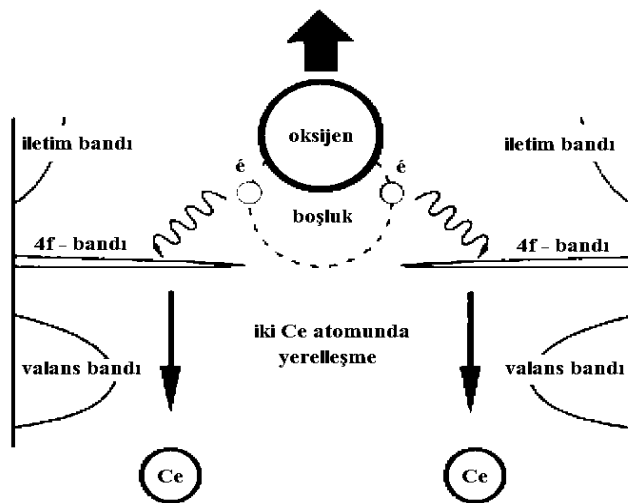


Şekil 3.1. $\text{CeO}_x\text{--O}_2$ sistemi için faz diyagramı

Faz geçişleri lântanit metal atomunun yükseltgenmesi veya indirgenmesini içeren kimyasal reaksiyonlardır. Bununla beraber iyon difüzyonu ve elektron sıçraması (çoklu tünelleme) olaylarını içeren faz geçişleri, boşluklar yaratarak ve metal atomlarının indirgenmesi ile sürdürölmektedir. Tek bir boşluğun oluşması bile Ce^{4+} 'nın Ce^{3+} 'a indirgenmesinde temel bir adımdır. CeO_2 kristalindeki, oksijen–

EK-3. (Devam) $\text{CeO}_x\text{-O}_2$ sistemi faz geçişleri

boşluk oluşum enerjisini anlayabilmek için yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) kullanılarak elde edilen simülasyonları, CeO_2 'in durum yoğunluklarının dar ve değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki boş f bandında var olduğunu göstermiştir. Ce_2O_3 içerisindeki Ce'un f elektronları tamamen yerelleşmiş durumda iken, CeO_2 içerisinde Ce'un tüm dört değerlikli elektronları ($6s^2 5d^1 4f^1$) yerel atomlardan ayrılarak iki oksijen atomunun p bantlarına geçmektedir. Buna bağlı olarak, hesaplamalara göre f elektronunun bir Ce atomunun çekirdek düzeyinde yerelleşmesi, değerlik bandındaki f elektronu ile yapılan hesaplamalar ile kıyaslandığında hacimce %10 artış olduğunu göstermektedir. İndirgenme durumunda oksijen gerisinde terk edilmiş bir alan bırakarak yüzeyden ayrılmaktadır. Oksijen boşluğu oluşması olayı, iki seryum atomu üzerindeki yerelleşmiş f düzeyi tuzaklarına eş zamanı olarak iki elektronun yoğunlaşması ile kolaylaşmaktadır. Böylece bir oksijen yüzeye doğru hareket ettiğinde oksijen boşluğu da kristal içine hareket etmektedir, elektronlar seryum atomları içerisinde boşluğun çevresinde aniden yerelleşmiş duruma gelmektedir ve buna göre delokalize olmaktadır ve boşluklar ayrıldığında seryumun bölgesinden oksijene geçmektedirler. Yani indirgenmiş oksitlerin oluşumuna biçimlenme, göç ve sanal Ce^{3+} – boşluk bileşiklerinin sıralanması şeklinde bakılabilmektedir.



Şekil 3.2. Serya içinde oksijen–boşluk oluşumu

EK-3. (Devam) $\text{CeO}_x\text{--O}_2$ sistemi faz geçişleri

Açıkça mikroskobik düzeyde bir oksijen atomunun yer değiştirmesi, seryum atomunun kolayca çevresinde olabileceği en iyi duruma, elektronik dağılımını değiştirebilmesine bağlı olarak gerçekleşebilmektedir. Böylece oksijen boşluğunun oluşumu, seryumun 4f elektronunun lokalizasyon ve delokalizasyonunun kuantum etkisi ile yakından bağlantılı olmaktadır. CeO_2 içerisinde (florit yapıda) Ce^{3+} atomlarının en favori konumunun oksijen boşluğundan sonraki matriste olduğu düşnlmektedir.

EK-4. Islak emdirme (wet impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli destek maddesi için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplamalar.

%5PtRuC/(CeO₂) veya %5PtRuC/(C) katalizörü için:

0,2g destek maddesi almayı düşünüyorsak,

$$\frac{\text{ToplamMetalMiktarı}}{\text{ToplamMetalMiktarı} + \text{ToplamDestekMaddeMiktarı}} = 0,05g$$

$$\text{ToplamMetalMiktarı} = 0,05g * (\text{ToplamMetalMiktarı} + \text{ToplamDestekMaddeMiktarı})$$

$$\text{ToplamMetalMiktarı} = 0,05g * \text{ToplamMetalMiktarı} + 0,05g * 0,2g$$

$$0,95g \text{ ToplamMetalMiktarı} = 0,01g$$

$$\text{ToplamMetalMiktarı} = 0,010g$$

Kullanılan Pt/Ru-C ticari katalizörü: 20 wt% Pt, 10 wt% Ru/VXC72 olduğuna göre, 0,010 g Pt/Ru-C katalizöründe, 0,002 g Pt, 0,001 g Ru ve 0,007 g karbon bulunmaktadır.

EK-5. Islak emdirme (wet impregnation) yöntemi ile hazırlanan metal içerikli CeO_2 ve aktif karbon destek maddesi için kullanılacak metal kaynağı miktarının bulunması için örnek hesaplamalar.

%10PtRuC/(CeO_2) veya %10PtRuC/(C) katalizörü için:

0,2g destek maddesi almayı düşünüyorsak,

$$\frac{\text{ToplamMetalMiktari}}{\text{ToplamMetalMiktari} + \text{ToplamDestekMaddeMiktari}} = 0,10g$$

$$\text{ToplamMetalMiktari} = 0,10g * (\text{ToplamMetalMiktari} + \text{ToplamDestekMaddeMiktari})$$

$$\text{ToplamMetalMiktari} = 0,10g * \text{ToplamMetalMiktari} + 0,10g * 0,2g$$

$$0,90g \text{ ToplamMetalMiktari} = 0,02g$$

$$\text{ToplamMetalMiktari} = 0,02g$$

Kullanılan Pt/Ru-C ticari katalizörü: 20 wt% Pt, 10 wt% Ru/VXC72 olduğuna göre, 0,02 g Pt/Ru-C katalizöründe, 0,004 g Pt, 0,002 g Ru ve 0,014 g karbon bulunmaktadır.

EK-6. 0,5M 200mL Sülfürik Asit (H_2SO_4) çözeltisinin hazırlanışı

$$M_{A, \text{ Sülfürik Asit}} = 98,0794 \text{ gram/mol}$$

$$1M \quad - \quad 98,0794 \text{ gram}$$

$$0,5M \quad - \quad x \text{ gram}$$

$$X_{\text{ Sülfürik Asit}} = 49,0397 \text{ gram}$$

$$49,0397 \text{ gram} \quad - \quad 1000 \text{ ml}$$

$$X \text{ gram} \quad - \quad 200 \text{ ml}$$

$$X_{\text{ Sülfürik Asit}} = 9,80794 \text{ gram}$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d}$$

$$V_{\text{ Sülfürik Asit}} = \frac{9,80794 \text{ gram}}{1,84 \text{ g/mL}} = 5,33 \text{ mL}$$

Yani 0,5M H_2SO_4 den 5,33 mL alınır ve deiyonize su ile 200 mL'ye seyreltilir.

Böylece 200mL 0,5M H_2SO_4 çözeltisi elde edilmiş olur.

EK-7. 0,5M 200mL Etanol (C_2H_5OH) çözeltisinin hazırlanışı

$$M_{A, \text{Etanol}} = 46,0684 \text{ gram/mol}$$

$$1M \quad - \quad 46,0684 \text{ gram}$$

$$0,5M \quad - \quad x \text{ gram}$$

$$X_{\text{Etanol}} = 23,0342 \text{ gram}$$

$$23,0342 \text{ gram} \quad - \quad 1000 \text{ ml}$$

$$X \text{ gram} \quad - \quad 200 \text{ ml}$$

$$X_{\text{Etanol}} = 4,60684 \text{ gram}$$

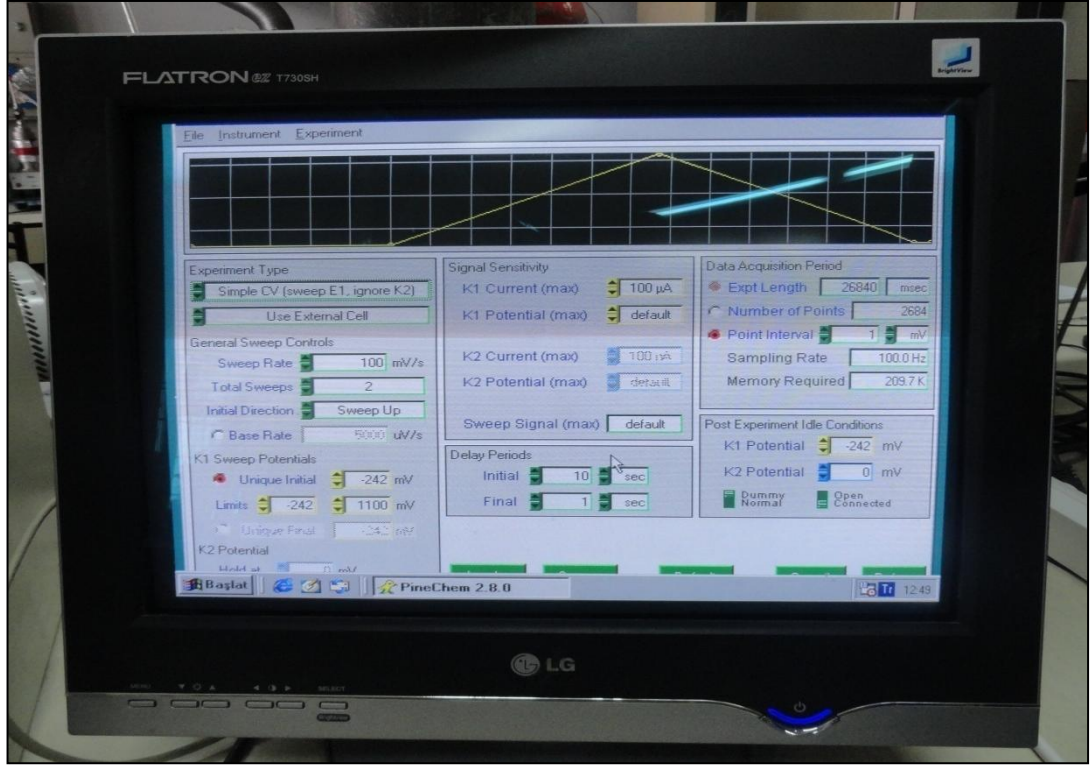
$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d}$$

$$V_{\text{Etanol}} = \frac{4,606844 \text{ gram}}{0,789 \text{ g/mL}} = 5,838 \text{ mL}$$

Yani 0,5M C_2H_5OH 'den 5,838 mL alınır ve deiyonize su ile 200 mL'ye seyreltilir.

Böylece 200 mL 0,5 M C_2H_5OH çözeltisi elde edilmiş olur.

EK-8. Yapılan deneylerde elde edilen verilerin ekran görüntüleri.



EK-9. Bipotentiostat cihazı



EK-10. EDS analizi sonrası hidrotermal ve kalsinasyon yöntem ile hazırlanan seryum okside ait O/Ce oranının hesaplanması

EDS grafiklerinden hidrotermal sentez ile hazırlanan seryum oksit ($\text{CeO}_2(\text{HT})$) içinde sentez sırasında kullanılan sodyum hidroksitten kaynaklanan sodyum'a ait olan oksijen oranını ihmal ettiğimizde seryum'a ait O/Ce oranı aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$M_{(\text{Na})} = \frac{24,2 \text{ g}}{23 \text{ mol}} = 1,05 \text{ g/mol};$$

$$1,05 \rightarrow \text{O} = 16,0 * 1,05 = 16,8$$

$$\text{Na} \rightarrow \text{O} \rightarrow 16,8$$

$$\text{Na/O} = 24,2 / 16,8;$$

$$\text{O} \rightarrow 44,6 - 16,8 = 27,8$$

$$\text{Ce : O} = 31,2 : 27,8$$

$$M_{(\text{Ce})} = \frac{31,2 \text{ g}}{140,1 \text{ mol}} = 0,22 \text{ g/mol};$$

$$M_{(\text{O})} = \frac{27,8 \text{ g}}{16 \text{ mol}} = 1,73 \text{ g/mol};$$

$$\frac{0,22 \text{ g/mol}}{1,73 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 100\% = \%11 (\text{Ce})$$

$$\frac{1,73 \text{ g/mol}}{1,73 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 100\% = \%89 (\text{O})$$

$$\boxed{\text{O/Ce (HT)} \sim 8;}$$

EK-10. (Devam) EDS analizi sonrası hidrotermal ve kalsinasyon yöntem ile hazırlanan seryum okside ait O/Ce oranının hesaplanması

EDS grafiklerinden kalsinasyon yöntemi ile hazırlanan O/Ce oranı aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$\text{Atomik, \%} = \frac{70,9}{29,7} = 2,36;$$

O/Ce (K) ~ 2;

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ZHUMATAYEVA, Uldana
Uyruğu : KAZAKİSTAN
Doğum tarihi ve yeri : 14. 09. 1988 Türkistan
Medeni hali : Bekar
Telefon : 007 (725 33) 7 62 68
e-mail : uldana88@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği	2012
Lisans	K.A.Yesevi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği	2009
Lise	C. Cabayev Lisesi	2005

Yabancı Dil

Rusça, Türkçe

Hobiler

Masa tenisi oynamak, sinemaya ve tiyatroya gitmek, kitap okumak.

Kongreler**Ulusal Kongreler**

Uldana ZHUMATAYEVA, Niyazi Alper TAPAN, 3-6 Eylül 2012, “Nano Çubuk Sentezi ve Elektro-Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi”, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, (Sözlü Sunum)

Uluslararası Kongreler

Uldana ZHUMATAYEVA, Niyazi Alper TAPAN, 20-25 Mayıs 2012, “Determination of Electro-catalytic Activity of PtRu/C/CeO_{2-x}”, International Training School on Nano Alloys (ISNA), Pisa, İtalya, (Poster)