

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Esra TELLİ

**NİKEL ÇİNKO KAPLI GRAFİT ELEKTROTUN METANOL
OKSİDASYONUNA KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKEL ÇİNKO KAPLI GRAFİT ELEKTROTUN METANOL
OKSİDASYONUNA KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Esra TELLİ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
ÜYE

.....
Doç. Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından
Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF2009D9

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

NİKEL ÇİNKO KAPLI GRAFİT ELEKTROTUN METANOL OKSİDASYONUNA KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Esra TELLİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2011, Sayfa: 167
Jüri :Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Prof. Dr. Mehmet ERBİL
:Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
:Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
:Doç. Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ

Grafite yüzeyine farklı akım yoğunluklarında ve kalınlıklarda nikel kaplanarak metanol oksidasyonu için elektrot hazırlanmıştır. En uygun kaplama şartları belirlendikten sonra grafit yüzeyine Ni ve Zn farklı oranlarda kaplanmıştır. Grafit elektrot üzerinde oluşturulan NiZn kaplama, uygun elektrokatalitik yüzey oluşturmak ve metanol oksidasyonunda kullanılmak üzere çinkoları uzaklaştırmak için, derişik alkali çözelti (% 30 NaOH) içinde 24 saat bekletilmiştir. Çinko uzaklaştırılmış elektrot üzerine, metanol oksidasyonu için katalitik etki sağlayacak düşük miktarda soy metaller (Pt, Pd, Ru, Ag) çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlarda metanol oksidasyonu dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile 1,00 M KOH içeren 1,00 M metanol içerisinde araştırılmıştır. Alkali uzaklaştırmadan sonra kaplamaların kimyasal bileşimi enerji dağılımlı X-Ray (EDX) spektroskopisiyle belirlenmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırılmıştır. Kaplamaların metanol oksidasyonu, kaplamalardaki metal oranına, kaplama akım yoğunluğuna ve kalınlığına bağlı olduğu görülmüştür. C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt kaplamalar sıkı ve gözenekli yapıya sahip olmasının yanı sıra alkali ortamda metanol oksidasyonu için iyi elektrokatalitik etkinliğe sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Kataliz, Metanol Elektrooksidasyonu.

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF CATALYTIC EFFECT FOR METHANOL OXIDATION ON NICKEL-ZINC COATED GRAPHITE ELECTRODE

Esra TELLİ

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor :Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2011, Pages: 167
Jury :Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Prof. Dr. Mehmet ERBİL
:Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
:Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
:Assoc. Prof. Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ

Electrode which nickel was deposited on a graphite electrode at different deposition current densities and thicknesses was prepared for methanol oxidation. After determining the best deposition conditions, co-deposits of Ni with Zn were deposited on the graphite electrode. The NiZn coatings prepared on the graphite electrode (NiZn) were etched in a concentrated alkaline solution (30% NaOH) for twenty-four hours to produce a porous and electrocatalytic surface suitable for use in the oxidation of methanol. After the leaching process, a low amount of metals was deposited onto the etched NiZn deposit in order to further improve the catalytic activity of the electrode for the methanol electrooxidation. The effect of coatings on the graphite electrode for methanol oxidation was investigated in 1,00 M KOH solution containing 1,00 M Methanol by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Chemical composition of layers after alkaline leaching was determined by energy dispersive X-ray (EDX) analysis. The surface morphologies of coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM). It was found that, the oxidation of methanol of coatings depends on the metal ratio, deposition current density and the thickness of coatings C/NiZn-Pd and C/NiZn-Pt coatings have a compact and porous structure as well as good electrocatalytic activity for the methanol oxidation in alkaline media.

Key Words: Graphite, Catalysis, Methanol Electrooxidation.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, çalışmalarına maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Değerli Hocalarım, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım Ali DÖNER, Ayşe ONGUN YÜCE, Arş. Gör. Başak DOĞRU MERT, Arş. Gör. Gökmen SİĞIRCIK'a ve diğer arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyen eşim Levent Bekir TELLİ'ye, oğlum Kayhan TELLİ'ye, annem Emine DEMİR'e, babam Mehmet DEMİR'e ve ağabeylerim Prof. Dr. Mesut DEMİR'e ve Kadir DEMİR'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XX
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kaynakları	1
1.1.1. Fosil Yakıtlar	2
1.1.2. Alternatif Kaynaklar	3
1.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar	4
1.3. Elektrokataliz	4
1.3.1. Elektrotun Türü	7
1.3.2. Elektriksel Alanın Etkisi	7
1.3.3. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik	8
1.3.4. Elektrokatalizörün Etkinliği	8
1.3.5. Gözenekli Elektrot Kullanımı	8
1.4. Ara Yüzey ve Elektrot Potansiyelinin Oluşumu	9
1.5. Elektrokimyasal Kaplama	10
1.6. Yakıt Pilleri	11
1.7. Metanolün Elektrooksidasyonu	13
1.8. Karbonun Yapısı	17
1.8.1. Karbon Siyahı	18
1.8.2. Elmas	19
1.8.3. Fulleren	19
1.9. Yakıt Hücrelerinde Karbon	20
1.9.1. Yakıt Hücrelerinde Yapısal Bileşen Olarak Karbon	20
1.10. Karbon Bipolar Tabakalar	21

1.11. Destek Katalizörü Olarak Karbon	22
1.11.1. Yakıt Hücresi Katalizörleri İçin Gerekenler	22
1.12. Grafit ve Nikelin Pourbaix Diyagramları	23
1.13. Elektrokimyasal Yöntemler	26
1.13.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği	26
1.13.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği	34
1.13.3. Kronoamperometri (CA) Tekniği	36
1.13. Çalışmanın Amacı	38
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39
3. MATERYAL VE METOD	55
3.1. Materyal	55
3.2. Metod	56
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	56
3.2.2. Elektrotların Karakterizasyonu.....	58
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar	59
4.1.1. Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular.....	59
4.1.2. Nikel Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular	69
4.1.3. Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Ortamda Elde Edilen Bulgular ..	82
4.1.4. Gümüş Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular	93
4.1.5. Rutenyum Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular	102
4.1.6. Paladyum Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular	111
4.1.7. Platin Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular	120
4.1.8. Dönüşümlü Voltamogramlar ile Elektrotların Kıyaslanması.....	130
4.2. Nyquist Eğrileri.....	132
4.2.1. Farklı Potansiyellerde Elde Edilen EIS Bulguları	132

4.2.2. 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol İçeren Ortamda 0,60 V' ta Elde Edilen EIS Bulguları.....	139
4.3. Kronoamperometrik Eğriler	142
4.3.1. 1,00 M KOH ve Metanol İçeren Ortamda Elektrotların Zamanla Kararlılıklarının İncelenmesi	142
4.4. SEM Analizi Görüntüleri	144
4.5. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi Bulguları	146
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	151
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ	167

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması.....	5
Çizelge 1.2. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma.....	12
Çizelge 4.1. Grafit elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	68
Çizelge 4.2. C/Ni elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	81
Çizelge 4.3. C/NiZn elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	92
Çizelge 4.4. C/NiZn-Ag elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	101
Çizelge 4.5. C/NiZn-Ru elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	110
Çizelge 4.6. C/NiZn-Pd elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	119
Çizelge 4.7. C/NiZn-Pt elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler.....	128
Çizelge 4.8. Elektrotların sabit potansiyelde akım değerlerinin kıyaslanması	131
Çizelge 4.9. Farklı elektrotlarda 0,60 V' ta elde edilen Nyquist diyagramlarının elektrokimyasal verileri	141
Çizelge 4.10. Elektrot yüzeylerinin EDX yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Grafit'in Pourbaix diyagramı.....	24
Şekil 1.2. Nikel'in Pourbaix diyagramı	25
Şekil 1.3. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametrde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	26
Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi	29
Şekil 1.5. “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($n = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ V/s).....	32
Şekil 1.6. “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($n = 0,1, 0,5, 1,0, 2,0$ V/s).....	33
Şekil 1.7. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı	35
Şekil 1.8. Kronoamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akım zaman değişimi	37
Şekil 4.1. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı ($v=100$ mV s ⁻¹ , T=298 K).....	60
Şekil 4.2. Grafitin alkali ortamda oksidasyonu	60
Şekil 4.3. Grafit elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100$ mV s ⁻¹).....	61
Şekil 4.4. Grafit elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (T=298 K).....	62
Şekil 4.5. a) Grafit elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) Grafit elektrotta, 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100$ mV s ⁻¹ , T=298 K)	63
Şekil 4.6. Grafit elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100$ mV s ⁻¹ , T=298 K).....	64

Şekil 4.7. a) Grafit elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25-250 \text{ mV s}^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi ($T=298 \text{ K}$)	65
Şekil 4.8. a) Grafit elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda ($298-323 \text{ K}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi...	67
Şekil 4.9. 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içinde farklı akımlarda ($50 (\blacklozenge)$, $100 (\bullet)$, $150 (\blacktriangle)$ ve $200 (\square)$ mA.cm^{-2}) kaplanmış C/Ni elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	70
Şekil 4.10. 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içinde 100 mA cm^{-2} de farklı kalınlıklarda ($20 (\bullet)$, $25 (\blacklozenge)$, $30 (\blacktriangle)$, $40 (\square)$ ve $50 (\circ)$ μm) kaplanmış C/Ni elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	71
Şekil 4.11. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/Ni elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	72
Şekil 4.12. C/Ni elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda ($298-323 \text{ K}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)....	73
Şekil 4.13. C/Ni elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25-250 \text{ mV s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)	74
Şekil 4.14. a) C/Ni elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) C/Ni elektrotta, 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	74
Şekil 4.15. Grafit/Nikel elektrot üzerinde metanolün katalitik oksidasyonu	75

Şekil 4.16. a) C/Ni elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	77
Şekil 4.17. a) C/Ni elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25-250 \text{ mV s}^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi	79
Şekil 4.18. a) C/Ni elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda ($298-323 \text{ K}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi...	80
Şekil 4.19. 1,00 M KOH içinde C/NiZn elektrotta farklı çinko oranı (1 (▲), 3 (○), 5 (◆), 8 (□), 10 (●) ve 15 (◇) mA cm^{-2}) içeren nikel-çinko banyolarında alınan dönüşümlü voltamogramlar($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	83
Şekil 4.20. 1,00 M KOH + 1 M Metanol içinde C/NiZn elektrotta farklı çinko oranı (1 (▲), 3 (○), 5 (◆), 8 (□), 10 (●) ve 15 (◇) mA cm^{-2}) içeren nikel-çinko banyolarında alınan dönüşümlü voltamogramlar($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	83
Şekil 4.21. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen (a) çinko uzaklaştırılmamış nikel-çinko kaplı grafit elektrot (b) çinko uzaklaştırılmış nikel-çinko kaplı grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	84
Şekil 4.22. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	85
Şekil 4.23. C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$).....	85

Şekil 4.24. C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (T=298 K).....	86
Şekil 4.25. a) C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) C/NiZn elektrotta, 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram (v=100 mV s ⁻¹ , T=298 K)	87
Şekil 4.26. a) C/NiZn elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (v=100 mV s ⁻¹ , T=298 K)	88
Şekil 4.27. a) C/NiZn elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 mV s ⁻¹) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (25-100 mV s ⁻¹) pik akımlarına karşı değişimi	90
Şekil 4.28. a) C/NiZn elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298-323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar (v=100 mV s ⁻¹) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi...	91
Şekil 4.29. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Ag elektrodun dönüşümlü voltamogramı (v=100 mV s ⁻¹ , T=298 K).....	93
Şekil 4.30. C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (v=100 mV s ⁻¹).....	94
Şekil 4.31. C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (T=298 K).....	95

Şekil 4.32. a) C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	96
Şekil 4.33. a) C/NiZn-Ag elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	97
Şekil 4.34. a) C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25\text{-}250 \text{ mV s}^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının ($25\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin ($25\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi	99
Şekil 4.35. a) C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi.....	100
Şekil 4.36. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Ru elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	102
Şekil 4.37. C/NiZn-Ru elektrotta, 1 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$).....	103
Şekil 4.38. C/NiZn-Ru elektrotta, 1 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$).....	104
Şekil 4.39. a) C/NiZn-Ru elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) C/NiZn-Ru elektrotta, 1 M Metanol + 1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	105

Şekil 4.40. a) C/NiZn-Ru elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	106
Şekil 4.41. a) C/NiZn-Ru elektrotta, 1,00 M metanol + 1 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25-250 \text{ mV s}^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi.....	108
Şekil 4.42. a) C/NiZn-Ru elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi.....	109
Şekil 4.43. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Pd elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	112
Şekil 4.44. C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$).....	112
Şekil 4.45. C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$).....	113
Şekil 4.46. a) C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) C/NiZn-Pd elektrotta, 1 M Metanol +1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	114
Şekil 4.47. a) C/NiZn-Pd elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	115

Şekil 4.48. a) C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25-250 \text{ mV s}^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi.....	117
Şekil 4.49. a) C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi.....	118
Şekil 4.50. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Pt elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	121
Şekil 4.51. C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$).....	121
Şekil 4.52. C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$).....	122
Şekil 4.53. a) C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M Metanol +1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	123
Şekil 4.54. a) C/NiZn-Pt elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	124
Şekil 4.55. a) C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında ($25-250 \text{ mV s}^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin ($25-100 \text{ mV s}^{-1}$) pik akımlarına karşı değişimi.....	126

Şekil 4.56. a) C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi.....	127
Şekil 4.57. C, C/Ni ve C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)	130
Şekil 4.58. C/NiZn-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotta, 1 M KOH + 1,00 M Metanol içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$).....	131
Şekil 4.59. C elektrotun 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içeren çözeltide 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları	132
Şekil 4.60. C/Ni elektrotun 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içeren çözeltide 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları	133
Şekil 4.61. C/NiZn elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları	134
Şekil 4.62. C/NiZn-Ag elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları.....	135
Şekil 4.63. C/NiZn-Ru elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları.....	136
Şekil 4.64. C/NiZn-Pd elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları.....	137
Şekil 4.65. C/NiZn-Pt elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları.....	138

Şekil 4.66. (a) C, (b) C/Ni (c) C/NiZn (d) C/NiZn-Ag (e) C/NiZn-Ru (f) C/NiZn-Pd (g) C/NiZn-Pt elektrotlarının 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içeren çözeltide 0,60 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri.....	140
Şekil 4.67. Nyquist diyagramları ile uyumlu eşdeğer devre modeli.....	141
Şekil 4.68. (a) C, C/Ni ve C/NiZn (b) C/NiZ-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotların 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içeren çözeltide 0,60 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri..	143
Şekil 4.69. C (a), C/Ni (b) C/NiZn kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (c), ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (d) elde edilen SEM görüntüleri.....	144
Şekil 4.70. C/NiZn-Ag (a), C/NiZn-Ru (b) C/NiZn-Pd (c), C/NiZn-Pt (d) elektrotlarının SEM görüntüleri.....	145
Şekil 4.71. C/Ni (a), C/NiZn kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.....	146
Şekil 4.72. C/NiZn-Ag (a), C/NiZn-Ru (b) C/NiZn-Pd (c) ve C/NiZn-Pt (d) elektrotlarda elde edilen EDX spektrumları	148

SİMGELER VE KISALTMALAR

DMFC: Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri

PAFC: Fosforik Asit Yakıt Hücreleri

PEMFC: Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri

AFC: Alkali Yakıt Hücreleri

DCFC: Doğrudan Karbon Yakıt Hücreleri

CV: Dönüşümlü Voltametri

EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

CA: Kronoamperometri

EDX: Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

OHP: Dış Helmholtz Tabakası

n : Tarama hızı

I_{pa} : Anodik Pik akımı

I_{pak} : Anodik ve Katodik Pik akımı

Γ : Redoks Türlerinin Yüzeye Kaplanması

C: Derişim

1. GİRİŞ

Enerji, toplumların gelişmesi, sanayileşme ve üretim için vazgeçilmez olmuştur. Yüzyıllardır, insanlık kendini sürekli olarak geliştirmiş ve gereksinimlerini yenilemiştir. Bu süreç içinde değişmeyen tek ihtiyacı “ENERJİ” dir. Toplumsal yaşamın merkezinde yer alan enerjiye yönelik ihtiyacın belirlenmesi, karşılanması, iletilmesi kısacası enerjide planlama bir zorunluluktur. İşte bu zorunluluğun sonucu olarak da tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır.

Yakıt pillerinde günümüzde kullanılan yakıtlardan biride, bu gün için hidrojene göre daha ucuz, kolay depolanabilen ve sıvı olduğundan dolayı daha düşük hacim kaplayan metanoldür. Metanol, yakıt pillerinde doğrudan kullanılabilir. Metanolün anottaki yükseltgenme reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle bugün için bu yakıt pillerinin verimi düşüktür. Metanol oksidasyonunun hızlı gerçekleştiği katalitik yüzeyli ucuz elektrot malzemesi hazırlanması ön plana çıkmaktadır.

1.1. Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere sınıflandırılabilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri girer. Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için oldukça uzun sayılacak bir gelecekte tükenmeden kalacak kaynaklardır. Bunların başında güneş gelmektedir. Güneş, bu günkü hesaplara göre 5 milyar yıl daha bu günkü durumunu koruyacaktır. Yani insanlar için bu enerji kaynağı tükenmez bir enerji kaynağıdır.

Yenilenebilir enerji kaynakları dahil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik olarak gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir.

1.1.1. Fosil Yakıtlar

Bu yakıtlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanlar petrol ve türevleri, doğal gaz ve maden kömürü sayılabilir.

Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmiş organik maddelerin, ağaç köklerinin zamanla değişime uğraması sonucu oluşur. Maden kömüründe en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan anorganik maddelerdir.

Petrolün oluşumu teorisi ise, toprak altında oluşmuş olan karbürlerin suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojen vermesi ve bunların yüksek basınçta sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzünde çıktığında asfalt, kükürtlü azotlu maddeler, tuz eriği ve anorganik çamur içerir, damıtılarak yakıtlar elde edilir.

Fosil yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu nedenle bu kaynaklar hızla tükenmektedir. Petrolün yenilenememesi, bu yüzden fiyatının artması, dünyada sadece bazı bölgelerde bulunması, yanma ürünlerinin sağlığa zararlı olması gibi olumsuz etkileri vardır.

Bilindiği gibi kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar kullanıldığında, çevreye çeşitli gazlarla birlikte bazı toz parçacıkları atmaktadır. Atılan bu gaz karışımı parçacıklar arasında karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar, birincil kirleticiler; poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehytler, bazı aerosoller ise ikincil kirleticiler olarak adlandırılır. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir.

1.1.2. Alternatif Kaynaklar

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasından sonra ve odunun enerji kaynağı olarak kullanımından bugüne kadar geçen ve gelecek milyonlarca yıl içinde, fosil yakıt olarak tanıdığımız kömür, petrol, doğal gaz kullanımı, gerçekten son derece küçük bir zaman dilimini kapsamaktadır. İnsanlık on binlerce yıl önceden başlayarak 19. yüzyıl başlarına kadar yalnız, odun, su, güneş ve rüzgâr gibi yer üstü kaynakları kullanmış ve 21. yüzyıl ortalarından itibaren gelecek on binlerce senede yine bu kaynakları, bu sefer farklı bir teknolojiyle kullanacaktır. Aradaki 200 yıl fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Günümüzde insanlar bu konuda ne yazık ki ileriye görmekten veya görmek istemekten kaçınmakta, eldeki sınırlı rezervleri sorumsuzca ve çevreyi kirletme pahasına harcamaktadır. Ancak, bütün bunlar fosil yakıtların kısa bir süre sonra biteceği gerçeğini değiştirmede için, bu günkü yaşantı ve konforun sürdürülmesine yönelik seçenekler arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir.

İdeal bir yakıt aşağıdaki koşulları sağlamalıdır (Tatlı 1993; www.youthforhab.org.tr):

- Ø Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- Ø Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı
- Ø Her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmeli
- Ø Depolanabilmeli
- Ø Tükenmez olmalı
- Ø Temiz olmalı
- Ø Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı
- Ø Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmeli
- Ø Güvenli olmalı
- Ø Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Ø Çevreye hiç zarar vermemeli
- Ø Çok hafif olmalı
- Ø Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli

- ø Karbon içermemeli
- ø Ekonomik olmalıdır.

Metanol, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, ikincil bir enerji kaynağıdır.

1.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlar elektrokimyasal reaksiyonlardır. Elektron alış-verişi ise, metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Arayüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektoredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti arayüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal reaksiyona girmesi gerekir.

Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler elektrot potansiyeli, elektrodun türü ve elektrokatalizör, ortam bileşimi, ortam pH'ı vb gibi. Elektrot türünün belirlenmesinde elektrokatalitik özellik önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

1.3. Elektrokataliz

Kimyasal bir reaksiyonun hızını, reaksiyonda harcanmaksızın arttıran ya da azaltan maddelere katalizör denir. Reaksiyona giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunabiliyorsa bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Heterojen katalizde ise katalizör ve reaksiyona giren maddeler ayrı fazlarda bulunurlar. Bu tür işlemlerde, reaksiyona giren moleküller katalizör yüzeyine adsorblanır ve reaksiyon yüzeyde gerçekleşir. Doymamış organik bileşiklerin nikel katalizörlüğünde hidrojenasyonu heterojen katalize iyi bir örnektir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiçbir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal reaksiyonlarda bu rolü elektrot üstlenir. Bir çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise reaksiyon sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir

elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir.

Sabit bir aşırı gerilimde (η), bir elektrot üzerinde reaksiyon, diğer bir elektrota göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrota göre daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak koşulu ile katalitik etkinlik aşırı gerilim (η) cinsinden karşılaştırılabilir. Bazen de yük değişimi akım yoğunluğu i_0 ($\eta = 0$ iken reaksiyon hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama reaksiyon mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir.

Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Arayüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kattan daha fazla değiştirebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon hızında aynı değişim yoktur. Elektrokimyasal ve kimyasal kataliz karakteristikleri Çizelge 1.1.'de verilmektedir (Bockris ve Reddy, 1970).

Çizelge 1.1. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması

	Kimyasal Kataliz	Elektrokataliz
Hız Bağılılığı	$e^{-\Delta G^* / RT}$	$e^{-\Delta G^* / RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$
Potansiyel Bağılılığı	Yok	Var ($\Delta \phi$)*
Sıcaklık Bağılılığı	Var	Var
Çalışma Sıcaklık Aralığı	150 °C>	150 °C<
Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)	10-100	5-35

($\Delta \phi$)* : Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerjidir.

Elektrokatalizörde son derece büyük önemi olan bir başka parametre ise elektrotun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Sabit bir i değerinde η 'nın veya bunun tersinin karşılaştırılması gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa hiçbir değer taşımaz. Çünkü bu durumda yalnızca görünür parametreler karşılaştırılmış olur. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmanın en pratik yolu onun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmektir. Kısaca görünür i değeri

elektrokatalitik etkinliği anlamak açısından büyük önem taşır. Ancak elektrokatalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak kavramak için gerçekte *i* değerinin bilinmesi gerekir. Ancak fiziksel alanı ölçmek kolay değildir. Aşırı gerilim oluşan elektrokimyasal reaksiyonların cinsine de bağlıdır.

Elektrokatalizörün elektrokatalitik etkinliğini belirleyen ana faktör adsorbsiyon enerjisidir. Elektrokatalizörün reaktant ile bağlanma kuvveti ne kadar zayıf ise yüzeyin kaplanma kesri de o kadar küçük, dolayısıyla da reaksiyon yavaş olur. Birçok elektrokimyasal reaksiyonda hız belirleyici basamak kimyasal bir basamakta olabilir. Elektrokatalitik etkinliğe sahip olan elektrotların aşırı gerilimleri düşüktür. Elektrokimyasal reaksiyon sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot/elektrolit arayüzeyinde yürüten reaksiyonlar başlıca beş kademede gerçekleşir.

- 1) Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.
- 2) Adsorbsiyon: Yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeye adsorbe olur.
- 3) Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.
- 4) Desorbsiyon: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.
- 5) Geri difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonlanır. Bu sırada elektrot yüzeyi yeni bir reaksiyonu gerçekleştirmek için hazır hale geçer.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı elektrotu oluşturan maddenin türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür.

Kullanılacak olan elektrokatalizörün seçiminde dikkat edilecek önemli etkenler vardır. Bunlar: elektrotun türü, elektriksel alanın etkisi, düşük sıcaklıklarda reaktivite, elektrokatalizörün aktifliği, gözenekli elektrot kullanımıdır.

1.3.1. Elektrotun Türü

Elektrokimyasal reaksiyonda elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle metalin katalitik özelliği hakkında genel bir bilgi edinilebilir ve katalitik özelliği yüksek elektrot metali belirlenebilir. Ancak bazı problemler de vardır. Birincisi, akım yoğunluğu değişimleri ancak aynı reaksiyon mekanizmaları için karşılaştırılabilir fakat metanol oksidasyon reaksiyonları (MOR) her metal için farklıdır. Elektrot yüzeyinin çözelti içindeki kararlı hali de metalden metale değişiklik gösterir. Bazı metaller oksitleri veya hidrürleri halinde kararlıdır.

Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltideki iyon transfer olan elektronların enerjisidir. Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir, yük değişimi akım yoğunluğu düşük ise metalin elektrokatalitik özelliği düşüktür.

1.3.2. Elektriksel Alanın Etkisi

Elektrokatalizde reaksiyon hızı üzerine ara yüzeydeki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. Reaksiyon hızı aşırı gerilimin artmasıyla bir kaç kat artabilir. ΔG_η ve ΔG° sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_\eta = \Delta G^\circ - \alpha \eta F \quad (1.1)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısıdır.

Buradan görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun ΔG sini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir.

1.3.3. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik

Heterojen katalizörde çalışma sıcaklığı bir kaç yüz santigrat derecenin üzerindedir. Bununla birlikte enerji dönüşümlerinde, çoğu organik bileşiklerin oksidasyonu gaz fazında elektrokimyasal olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Örneğin doymuş hidrokarbonların oksitlenmesi 100° C'den düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir (Bockris ve Reddy, 1970).

1.3.4. Elektrokatalizörün Aktifliği

Belirli bir elektrot metali, reaksiyon hızını elektrot reaksiyonu sırasında ya da öncesinde aktive edebilir. Reaksiyon hızını sabit bir aşırı gerilimde akım yoğunluğunu yükselterek artırır. Bu tür elektrotlar bir reaktörde kullanıldığında zaman reaksiyon hızını 100-200% kadar arttırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, ikincisi ise ultrasonik irradiation uygulayarak sağlanabilir. Örneğin polonyumdan meydana gelen α emisyonu gümüş elektrot üzerinde oksijen indirgemesine ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) neden olmaktadır. Bu etkinin detaylı mekanizması, katalizörün yapısı üzerine etkisi ve çözeltideki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir.

1.3.5. Gözenekli Elektrot Kullanımı

Prosesteki maksimum reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilmektedir. Bu da limit akım yoğunluğu ile ifade edilip aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$i_l = \frac{DnF}{d} C \quad (1.2)$$

Burada, D: difüzyon katsayısı, δ : difüz tabaka kalınlığı ve C: derişimi göstermektedir.

Varsayalım ki maksimum reaktant konsantrasyonu 1,00 M olsun $\delta=0.05\text{cm}$ alınabilir. (Bu değer karıştırılmayan çözelti için oldukça doğrudur). $D= 10^{-2}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ve $n=2$ alınırsa $i_l = 4 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ olarak bulunmaktadır.

Proseste ekonomik olan, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanıdır. Birim alandaki akım nasıl arttırılabilir? Bir tanesi çözeltiyi karıştırmaktır. Genelde de bu yapılmaktadır. Çözelti karıştırılarak δ , 0,05 cm'nin altına düşürülebilir. Bu sırada limit akım yoğunluğu $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ olur. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekebilir. Çözelti hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden gözenekli elektrot kullanılır. 1960'larda gözenekli elektrotlar kullanılarak daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyük olmaktadır. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer almaktadır ($\approx 10^{-5}\text{cm}$) ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşmaktadır.

1.4. Arayüzey ve Elektrot Potansiyelinin Oluşumu

Elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran arayüzeyin bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanı ortaya çıkmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift tabaka deniyor. Katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve ara yüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi yüklerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift tabaka oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler, kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük olduğu faza doğru geçer. Ancak, metal yüzeyine sokulan iyonların etkisiyle metal içinde sadece elektronlar hareket edebileceğinden, pozitif iyonların yüzeye yaklaşması sonucu metalin dış yüzeyine elektronlar toplanır. Negatif bir iyonun yüzeye yaklaşması sonucunda ise elektronlar iç kısımlara taşınır. Sonuç olarak pozitif iyonların yüzeye sokulması ile metal negatif yüklenirken, OHP pozitif yüklü hale gelir. Metal yüzeyine negatif iyonların yaklaşması sonucunda ise yüklenme bunun tersine olur. Böylece, ara yüzeyin iki yanındaki kimyasal potansiyel

farkını gidermek için başlayan iyon göçü sonunda bir elektriksel potansiyel farkı doğmasına yol açmış olur. Ara yüzeyin iki yanındaki elektriksel potansiyellerin farklı olması, bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçüne sebep olur. Bu iyon hareketi, kimyasal potansiyel farkı nedeniyle oluşan harekete terstir. Yani, Cu^{2+} iyonlarının metalden çözeltiye geçmeleri yönündedir. Sonunda, iki yönde hareket eden iyonların sayısı eşit olur ve dinamik bir denge kurulur. Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabakası birleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir (Bockris ve Reddy, 1977).

1.5. Elektrokimyasal Kaplama

18. yüzyılda elektriğin bulunması ile metallerin, değerli metallerle kaplanması düşünülmüştür. 1805 yılında İtalyan Brugnatelli elektrik kaynağı olarak kullandığı akü yardımı ile altın kaplamayı başarmıştır. 1840 yılında İngiliz Wright'ın altın ve gümüş kaplama için siyanürlü elektroliti bulması, insanlara doğada oksitlenmeye karşı dayanıklı metallerle dayanıksız metalleri kaplama olanağı sağlamıştır.

Metallerin elektrolitik çöktürülmesi ya da çözündürülmesi birçok metal işlerinde kullanılır. En fazla kullanılanı ve tanınanı elektrolitik kaplamadır. Kimi metal kaplamalar sıcak erimiş çinko gibi daldırma (galvanizleme) yolu ile de yapılabilmektedir. Ancak elektrolitik yolla yapılan metal kaplamacılığı, temel metale tutunma ve dayanıklılık bakımından en çok tercih edilen yoldur. Metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir.

Elektrolitik olarak metalik eşyanın bir başka metal tabakasıyla kaplanması şu amaçlar için yapılır.

- 1) Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması
- 2) Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm elde edilmesi
- 3) Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması
- 4) Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığının artırılması

5) Son zamanlarda elektrokatalitik elektrot hazırlanması amacıyla kullanılır.

Elektrokimyasal kaplamada kaplama banyoları kullanılır ve elektroliz yöntemiyle kaplama yapılır. Kaplanacak metal katot ve hangi metal ile kaplanacaksa bu metal de anot olarak kullanılır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99,998) olmalıdır ve sisteme doğru akım verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Galvano teknikte kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır (Berkem, 1993).

1.6. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak metan, doğal gaz, etanol, metanol ve son dönemlerde benzin kullanabilen yakıt pilleri denemelerinden de olumlu sonuç alınmıştır. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir. Yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artması, temiz çevre, küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması ve var olan kaynakların politik olarak kararsız bölgelerde bulunması gibi olumsuzluklardan kaynaklanmaktadır (S. Çetinkaya, <http://w3.gazi.edu.tr/web>).

Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya direk yoldan verilmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak, yakıt pilleri 6 grupta toplanabilir. Bu gruplar içinde basit yapısı, yüksek verimi, çevre dostu çalışma özellikleri, doğrudan kullanılabilmesi ve metanolün kolay depolanabilir olması nedeniyle, Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili, günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım alanı bulacağına inanılan yakıt pillerinin başında gelmektedir.

Çizelge 1.2. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma (M.Çetinkaya ve F. Karaosmanoğlu, 2003)

Yakıt Pili Çeşidi	Çözelti	Çalışma Sıcaklığı, °C
Alkali Yakıt Pili (AFC)	KOH	50- 90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PEM)	Polimer	0- 125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMFC)	H ₂ SO ₄ , KOH veya Polimer	50- 120
Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	Orto Fosforik Asit	190- 210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)	Li/K Karbonat karışımı	630- 650
Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	Stabilize Zirkonyum	900- 1000

Yakıt pilleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanı sıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler (Elektrik İşl. Etüt İd. G. Müd., <http://www.eie.gov.tr>).

- Modüler olmaları
- Kullanıcıya yakın inşaa edilebilmeleri
- Yakıt olarak saf hidrojenin yanı sıra doğal gaz, metanol veya kömür gazlarının kullanılabilmesi
- Sessiz çalışmaları
- Minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları
- İnşaa edilecek alanda çok az çevre kısıtlamaları gerektirmeleri ve kısa sürede inşaa edilebilmeleri
- Katı atık problemlerinin olmaması.

Yakıt pillerinde anot ve katot olarak ucuz, kararlı ve elektrokatalitik özellikte elektrot malzemelerinin geliştirilmesi bu sistemlerin ticarileşmesinde oldukça önemli bir bölümü içermektedir.

1.7. Metanolün Elektrooksidasyonu

Yakıt hücrelerinde kullanımından dolayı, özellikle aktif soy metallerde alkollerin elektrooksidasyonu üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC), enerji üretimi için ümit verici sistemlerden birisi olarak düşünülmektedir. Metanol bir yakıt hücresi olarak, nispeten yüksek aktiviteye sahiptir, ayrıca sıvı halden enerjiye dönüştürülmesi ve transferinin kolay olması avantaj sağlamaktadır (Abdel Rahim ve ark, 2004).

Metanol oksidasyon reaksiyonunun ilerleyişi, alkali ortamda asidik ortamdaki daha hızlı olduğu için tercih edilir. Alkali çözeltinin dezavantajı, alkali ortamda CO_2 ile ilerleyen karbonatlanmadır (Tripkovic ve ark, 2004). Platin, küçük organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonunda önemli bir elektrokataliz olarak kabul edilmektedir (Abdel Rahim ve ark, 2004). Ancak, Pt elektrotta, metanol adsorpsiyonunun potansiyel bölgelerinde adsorplanan, oksijen içeren türlerin yetersizliğinden dolayı, asidik çözeltilerde metanol oksidasyonu için aktivite düşüktür. Bununla beraber platin, düşük potansiyellerde OH^- anyonları ve metanolün dengeli adsorpsiyonu nedeniyle alkali çözeltide tercih edilir (Tripkovic ve ark, 2004).

Elektrokatalitik oksidasyon reaksiyonunu artırmak için, Pt elektrotlarda pek çok değişiklikler denenmiştir. Bu değişiklikler, yeni daldırma teknikleriyle alaşımlama veya düşük potansiyeller altında çeşitli metallerin kullanılmasıdır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) ticarete engellenen problemlerden birisi, metanolün doğrudan elektrooksidasyonu ile birleşen yüksek aşırı potansiyeldir. Elektrokataliz platin temeline dayanması, geliştirilmesi ve iyi aktivite sergilemesine rağmen, yüksek fiyatı çoğu zaman engelleyici bir faktör olmuştur. Son zamanlarda platinden daha ucuz maddelerin seçilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Daha ucuz maddelerin kullanımı için yapılan çeşitli denemelere örnek olarak; Co, Pd, Fe, Ni ve TiO_2 ve Fe, Co, Ni, Mo, Mn, Cr, Cu ve Hg'nin oksitleri ile kaplanmış Ti veya onların kombinasyonları; Sb-Sn, Co-Mn, Ni-Si, Ni-Cr-Mo ve Fe-Cr verilmiştir (Abdel Rahim ve ark, 2004).

Redoks katalizi tarafından organik maddelerin heterojen katalitik oksidasyonu üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Redoks reaksiyonlarının bu tipi

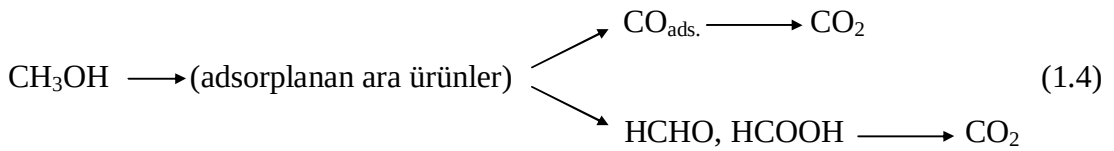
için, nikel iyi bir katalizör olarak bulunmuştur. Nikel, organik sentez ve su elektrolizinde hem anodik hem de katodik reaksiyonlar için elektrokatalizör olarak tercih edilmiştir. Sistemde bulunan oksitler, oksidasyon reaksiyonu için iyi bir elektron transfer aracısı olarak davranır. Bu oksitler elektrooksidasyonda nikelin redoks çiftini içerir. Bu, nikel hidroksitin $Ni(OH)_2$, nikel oksihidroksite $NiOOH$ dönüşümüdür (Abdel Rahim ve ark, 2004).

Farklı küçük organik moleküllerden olan ($HCOOH$, H_2CO , CH_3OH) metanolün oksidasyonu üzerine, farklı elektrotlar ve farklı çözeltiler kullanılarak pek çok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaların sonuçlarına değinmekte fayda vardır.

Metanol oksidasyonunun CO_2 'e gittiği termodinamik potansiyelin, hidrojenin denge potansiyeline çok yakın olduğu belirtilmektedir (Iwasita, 2002).



Toplam oksidasyon reaksiyonu, aşağıdaki gibi formüle edilmektedir:



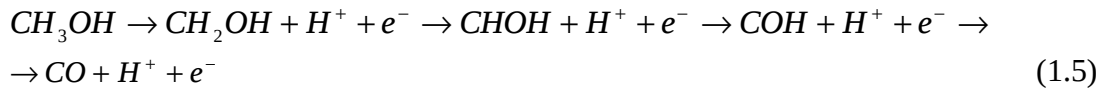
Bu yolların her ikisi, (a) C–H bağınyı ayıran ve (b) bazı oksijen içeren türlerin CO_2 oluşumuyla (veya $HCOOH$) sonuçlanan ara ürünlerin reaksiyonunu kolaylaştıran bir kataliz gerektirdiği belirtilmiştir. C–H bağının kırılması açısından en iyi katalizör olarak bilinen saf bir Pt elektrot üzerinde tamamlama reaksiyonu, ayrı potansiyel bölgelerinde meydana gelen iki proses yoluyla oluşmaktadır:

- İlk proses, yüzeyde birkaç komşu yer gerektiren metanolün adsorpsiyonunu içerir. Adsorplanan hidrojen atomları yer değiştiremeyeceği için, metanol adsorpsiyonu sadece bir polikristal Pt elektrot için SHE'a karşı yaklaşık 0,20 V da olan hidrojenle serbest olan yeterli Pt bölgelerindeki potansiyellerde başlayabildiği söylenmektedir (Iwasita, 2002).

- İkinci proses, reaksiyonda oksijenin döner olduğu suyun ayrıştırılmasını içerir. Saf Pt elektrot üzerinde, katalizör yüzeyi ile suyun güçlü etkileşimi sadece, SHE'a karşı 0,40-0,45 V'un üstündeki potansiyellerde mümkün olduğu söylenmektedir.

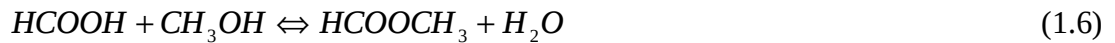
Böylece metanol oksidasyonunun CO₂'e gidişinin saf bir platin katalizöründe 0,45 V'un aşağısında başladığı söylenmektedir. Buna karşın adsorplanan tabakanın, yaklaşık olarak 0,70 V'un aşağısındaki değerlerde iyi bir reaktivite sergilemediği belirtilmektedir (Iwasita, 2002).

Metanol adsorpsiyonunun molekülün ayrıştırılmasından dolayı, farklı türlerin birkaç basamakta oluştuğu söylenmektedir:



Formaldehit ve formik asidin, sırasıyla CH₂OH ve CHOH ürünlerinden oluşturulduğu belirtilmektedir (Iwasita, 2002).

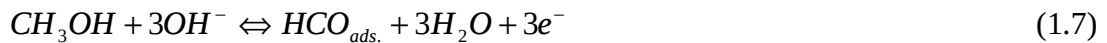
Metanolün oksidasyon ürünleri konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunlar, SHE'a karşı 0,50 ve 0,60 V arasında potansiyellerde CO₂, HCHO, HCOOH ve HCOOCH₃ ürünlerini bulmuşlardır. Son ürün, metil format, aşağıdaki reaksiyonda gösterilmektedir (Iwasita, 2002).



Oksidasyon ürünlerinin veriminin, metanol konsantrasyonuna, sıcaklığa, elektrot pürüzsüzlüğüne ve elektroliz zamanına bağlı olduğu belirtilmektedir (Iwasita, 2002).

Pt elektrotta metanol oksidasyonunun alkali ortamdaki reaksiyonu aşağıda belirtilmektedir (Tripkovic ve ark, 2004).

Alkali ortamda metanolün dehidrojenasyonu ile oluşturulan HCO_{ads} :



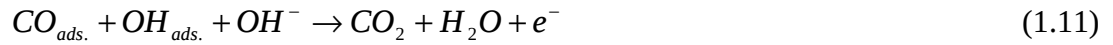
OH^- iyonunun çıkarılmasıyla oluşturulan $\text{OH}_{\text{ads.}}$:



Alkali ortamda format iyonunun oluşumu:



HCOO^- , CO_2 'e yükseltgenebilir veya yüzeyden çözeltiye geçebilir. En son olarak da, Langmuir-Hinshelwood tipi reaksiyon yoluyla CO'in, CO_2 'e oksidasyonunun



gerçekleştiği belirtilmektedir (Tripkovic ve ark, 2004).

Alkollerin oksidasyonunda elektrokatalizör olarak, Ni elektrotla ilgili de yaygın çalışmalar yapılmıştır. Primer alkollerin bazik ortamda Ni elektrottaki genel mekanizması aşağıda gösterilmiştir (Fleischman ve ark, 1971).



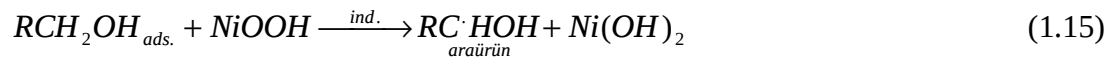
- Yüzeyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in, NiOOH e oksidasyonu :



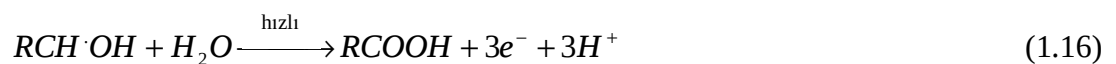
- Alkolün adsorpsiyonu:



- Alkolden hidrojen atomu ayrılma reaksiyonu:



- Adsorplanan araürünün oksidasyonu (hızlı):



veya



Metanolün elektrooksidasyonu ve oluşum basamakları, Kowal ve arkadaşları tarafından aşağıdaki gibi verilmiştir (Kowal ve ark, 1997);



veya



veya



Bu mekanizmaya göre, öncelikle çözeltideki metanol elektrot yüzeyine adsorplanmaktadır. Ortamdaki hidroksil iyonları ile hidrojen ayrılması gerçekleşip, $C\cdot H_2OH$ radikali oluşmaktadır. Bu radikal, oksidasyona uğrayıp $CHOOH$ 'a dönüştüğü ileri sürülmektedir (Kowal ve ark, 1997).

1.8. Karbonun Yapısı

Karbon, çeşitli katı formları ve allotropları ile kimyasal elementler içerisinde benzersizdir. Hem hekzagonal hem de rombik formları ile grafit doğal olarak yumuşaktır. Grafitte atomlar, polimerik yapı ve tabakalı yapı olmak üzere iki boyutta düzenlenir. Her bir tabaka hekzagonların bir füze sistemi olarak düşünülebilir. Hekzagonların paralel tabakaları yaklaşık 0,335 nm civarında Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Karbon atomlarındaki valans elektronlarından sadece üçü, sp^2

hibrit bandında oluşur. Dördüncü elektron π bandında oluşur. Çünkü π elektronları hareketlidir, grafit bu yüzden elektriği iyi iletir. Bu özelliğinden dolayı yakıt hücresi uygulamaları için önemlidir. Grafit içindeki π elektronları tabaka yapısı tahrip olmaksızın diğer elementlerle reaksiyon verebilir.

1.8.1. Karbon Siyahı

Karbon siyahı olarak bilinen materyal, karbon içeren soy bir materyalin neredeyse hiç ısıtılmadan, oksijensiz ortamda üretilmesiyle oluşur. Örneğin is, karbon siyahıdır ve bir karbon bileşiği oksijenin sınırlı sağlanmasıyla havada ısıtılır. Karbon siyahı, basit olarak karbonun amorf formu olarak düşünülebilir. 250 nm çapındaki topakları ve kümeleri birleştirebilen 50 nm çapının altındaki grafitin küresel parçalarından ibarettir. Partiküller, paralel tabakaların hepsinin üç boyutlu bir yapıda olduğu yerde para-kristalli bir yapı gösterir. Birbirinden ayrı olan grafit tabakaları karbon siyahı partiküllerinin temel bina bloklarıdır. Her bir kristal düzlemler arası 0,35-0,38 nm aralıkta, çeşitli ‘turbostratik’ tabakalardan ibarettir. Karbon siyahının morfolojisi ve partikül boyutunun dağılımı kaynak materyali ve termal bozunmasına bağlıdır. Partikül boyutu ve dağılımı doğrudan yüzey alanını belirler ve muhtemelen son uygulamalarda karbon siyahı için en önemli özelliğidir. Elektron mikroskobu altında bazı karbon siyahları ‘sert karbonlar’ olarak isimlendirilen ve amorf olmak için çok yüksek sıcaklıklarda (≈ 2500 °C) ortaya çıkan pirolizle hazırlanır. Diğerleri, bu kadar yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında çabucak grafitize olur ve tabakalı yapı kolayca görülebilir. Karbon siyahına, ya kimyasal yolla (karbon öncülüğünde H_3PO_4 veya $ZnCl_2$ ekleyerek) ya da buharla ve/veya yüksek basınç ve 800-1100 °C de CO_2 uygulandığında karbon siyahı aktive edilmiş bir mikroyapı kazanır. Kömür, ahşap, linyit, hindistan cevizi kabukları ve bataklık kömürü, aktif karbon üretmek için önemli hammadde materyallerindendir. Aktif karbonların partikül boyutları bağıl olarak büyük olmasına rağmen (20-30 μm) aktivasyon prosesi gözenekliliği (gözeneklerin oranı ≈ 2 nm dir) ve BET yüzey alanını artırır (aktivasyon derecesine bağlı olarak 800-1200 $m^2 g^{-1}$). Aktif karbon uzun yıllardır endüstriyel olarak önemli metal katalizörleri için destek olarak

kullanılmıştır ve fosforik asit (PAFC), alkali (AFC) ve proton-değişim membran (PEMFC) yakıt hücrelerinde destek elektrokatalizörü olarak doğal bir seçim olmuştur.

1.8.2. Elmas

Karbonun diğer iyi bilinen doğal allotropu da iki formda veya çok formda meydana gelen elmadır. Her bir karbon atomunun dördü, güçlü, kovalent bağları oluşturmak için sp^3 hibrit orbitallerinin kullanıldığı yerde kübik kapalı-paket yapısı en yaygın olanıdır. Bunlar kolayca kırılmaz, dayanıklıdır ve elmanın erime noktası oldukça yüksektir. Elmanın diğer formu 1967 de meteor (göktaşı) çukurunda keşfedilen iki tabakalı hegzagonal yapıya sahip Lonsdaleite'dir.

1.8.3. Fulleren

Düzenli elmas ve grafit yapıları arasında diğer allotroplar yeni belirlenmiştir. Bunların bazıları doğada bulunur, örneğin karbon küreleri Murchison meteorunda keşfedilmiştir. Ancak diğerlerinin çoğu laboratuarda sentezlendi. 1985'de Kroto ve Smalley, karbon dünyasına yeni bir çıkış açan allotropu 'buckminsterfullerene' i keşfettiler. Moleküler yapısı Futbol Federasyonunda kullanılan topa benzediği için (ikozahedron) kısaca 'buckyball' olarak isimlendirilir. 12 adet beş üye halka ve 20 adet altı üye halkadan oluşmuş 60 adet karbon atomu kafesinden ibarettir. Her bir karbon atomu, iki tane 6 üyeli halka ile bir tane 5 üyeli halkanın birlikte olduğu yerin köşesinde bulunur. Ayrı 60 lı-atom kafesleri, buckminsterfullerene benzen gibi çözücülerde kolayca çözündüğü için zayıf olarak bir arada tutunurlar. Bu materyallerin kimyada ayrılması ve izole edilmesine olanak sağlar. Keşfinden beri buckminsterfullerene'in doğada ara sıra ortaya çıktığı görülür. Karbon kafeslerinin farklı boyutlarıyla diğer fullerenler sentezlenmiştir. Örneğin C_{140} , C_{260} ve C_{960} gibi.

1.9. Yakıt Hücrelerinde Karbon

Elektrokimyasal uygulamalarda karbonun cazip özellikleri, yüksek elektriksel iletkenliği, uygun kimyasal kararlılığı ve düşük maliyetidir. Karbon yakıt hücresi sistemlerinde çeşitli yollarla karakterize edilebilir, bunlar:

- Yakıt hücresi ve kümesinin (stack) yapısının bir kısmı olarak (örn; bipolar tabaka veya PEMFC’de gaz difüzyon tabakası olarak);
- Bir elektrokatalizör veya elektrokatalizör desteği olarak;
- Hidrokarbon-Yakıtlı sistemlerde reaksiyon veren türler olarak;
- Hidrojen depolamada bir potansiyel aracı olarak;
- Doğrudan Karbon Yakıt Hücrelerinde (DCFC) kendi gerçek yakıtı olarak;

1.9.1. Yakıt Hücrelerinde Yapısal Bileşen Olarak Karbon

Önceleri PAFC kümeleri, her bir bölümde makineyle yapılan gaz kanallarıyla grafitin tek tabakasından meydana gelen bipolar tabakalarda kullanıldı. Makine edilmiş grafit, PEMFC’lerin bipolar akış-alan tabakalarında geniş bir şekilde kullanılır. Bu yaklaşımın iki dezavantajı vardır. Bunlar: (i) mekanik bütünlük sağlamak için oldukça kalın olmak zorunda olan tabakalar; (ii) grafit tabakasındaki kanallar, üretimin metodu olmasına rağmen pahalıdır. Daha ince tabakalar, azaltılmış ağırlık ve stakların güç yoğunluğunu artırır. İnce tabakalar, tabakalardaki karbon materyalinin geliştirilmesiyle yapılabilir ve bu yaklaşım PAFC’ler için çıkıntılı substrat tabakalarının yapısında benimsenmiştir; karbon materyalinden yapılan çıkıntılı kanallarla iki eş gözenekli tabaka, ince bir su geçirmez tabaka ile ayrılır. Bu metot, yaşam boyu hücrede artışa yardımcı olan ve elektrolit için depo olarak kullanılan gözenekli çıkıntılı substratlarda depolanabilen fosforik asitin kullanıldığı PAFC için özellikle avantajlıdır.

İlk zamanlar, alkali yakıt hücreleri (AFC’ler) değişmez bir şekilde metal bağlanmalarında kullanılmasına rağmen, karbon bipolar tabakalarının gelişme çalışmaları yenilerde bildirilmiştir. Her ne kadar metallerin çok sıkı ve hafif olanları

tercih edilse de, karbon PEMFC’lerde bipolar tabakalar için tercih edilen materyal olarak kullanılır. Metal bipolar tabakalar, PEMFC staklarında kullanıldığında korozyon direnci ve iyi elektriksel iletkenlik sağlamak için dağılan karbonlarla kaplanabilir.

Çeşitli tabakalar normal olarak PEMFC için membran elektrot toplanması (MEA) ile yapılır. MEA, karbon-destekli Pt veya Pt-alaşımı’nın iki elektrokatalizörü ve elektrolitten ibarettir. Gözenekli gaz-difüzyon tabakaları (GDL’ler), katalizör tabakalarının arkasında ve karbon kağıdından yapılmış veya ısıtılmış karbon örtüsüne yerleştirilir. GDL’ler sadece elektrotlar için yapısal destek değil aynı zamanda da akım toplama ve oksidan veya yakıt gazlarının eş zamanlı olarak elektrolite ulaşmasını da sağlar.

1.10. Karbon Bipolar Tabakalar

Bipolar akış sahası tabakası PEMFC’lerin temel metal bileşimidir ve doğrudan metanollü yakıt hücrelerinden (DMFC) farkı budur. Bu bir takım gereklilikler doğurur. Bunlar;

- İyi elektriksel iletkenlik;
- Reaktif gazlar için gözeneksiz ve su-sızdırmaz kanallar;
- Yakıt, oksitleyici gazlar, su ve üretilen gazların yerini değiştirmenin dağıtım koşulu;
- Stak’ı hava veya su ile soğutma koşulu;
- Hücreler arasında düzgün bir sıcaklık dağıtımı ve stak soğutmayı başarmak için iyi termal iletkenlik;
- Geniş hacimde büyük tolerans için yapı;
- Kabullenilir korozyon direnci;
- Düşük kalınlıkta iyi mekanik kararlılık;
- Özellikle transfer uygulamaları için düşük ağırlık;
- Düşük maliyet;

Uzun yıllardır yapılan çalışmalarla karbonun bu ihtiyaçlarının çoğunu karşıladığı görüldü. Yine de düşük maliyetli ve gözeneksiz karbon materyali

geliştirme çalışmaları devam etmektedir ve bipolar tabaka PEMFC sistemlerinde hayli maliyetli bileşimlerden biri olarak kalmıştır.

PEMFC'ler için bipolar tabakaların dizaynı hücre yapısına, kullanılan yakıt ve stak soğutma metoduna (ör: su veya hava soğutmalı) bağlıdır. Yakıt hücrelerinin çoğunda hücreler planar ve bipolar tabakayla hücrelerin gaz akış dağıtımı olsun diye geleneksel tabaka-çerçeve yapısı kullanılmıştır. Bipolar tabaka bu yüzden, yüzeyden uzaklaştırılmış (dağlanarak) ve makinize edilmiş gaz kanalları içerirler. Bunlar hücreden suyun hareketini oksitleyici gazları ve yakıtı sağlarlar. Tabakaların bazı alternatif dizaynları iyi yapısal bütünlük ve düşük bağlantı direncinin aksine yüksek volumetrik güç yoğunluğu sağlayabilen ve planar olmayan hücre yapısı önerilmiştir.

PEMFC uygulamaları için karbon bipolar tabakalar, polimer resinle kaplanmış makinize edilmiş grafit tabakalarıyla geleneksel olarak yapılır ancak, bu çok pahalı bir prosesdir. Maliyeti düşürmek için gelişmeler, ya metal ya da karbon bileşim materyallerine dönmektedir. Metaller, maliyeti düşürme sürecinde damgalamayla oluşturulabilmeleri ve çok inceltilebilmeleri sebebiyle avantaj sağlarlar. Karbon bileşikler on yıllardır endüstriyel olarak kullanılır ve genellikle polietilen, polivinil klorür veya epoksi reçineleri gibi organik polimerler için kuvvet takviyesi sağlayan karbon fiberleri kapsar. PEMFC bipolar tabakaları için çeşitli bileşik materyalleri araştırılmıştır. Bunlar, karbon-karbon bileşikler, grafit/polimer karışımları, karbon-fiber/epoksi resini ve polimer ve çeşitli iletkenlerle kaplanan karbon örtüleridir.

1.11. Destek Katalizörü Olarak Karbon

1.11.1. Yakıt Hücresi Katalizörleri İçin Gerekenler

Endüstriyel metal katalizörleri için karbon uzun yıllardır destek materyal olarak kullanılmaktadır ve aktifleştirilmiş karbon, karbon siyahı, grafit ve grafitik materyaller çeşitli katalitik proseslere uygulanmıştır. Alümina, ve MgO gibi çeşitli destek materyaller ile karbon karşılaştırıldığında, karbon hem asidik hem de bazik ortamda daha kararlı bir yapıya sahiptir. Aktif metalleri geri kazanma zamanı

geldiğinde onları tüketebilir ve bu nedenle ekolojik ve çevresel avantaj sunabilir. Yakıt pilleri için karbonun üç-faz sınırı anlamına gelen elektronik iletkenlik özellikleri önemli performans yaraları ile elektrot içine yayılabilir.

Bir yakıt hücresinde, elektrokatalizörler katotta oksijen indirgenmesiyle ve anotta yakıtın oksidasyonu ile elektriksel gücün üretilmesine olanak sağlar. PEMFC, AFC ve PAFC’de kullanılan katalizörler genelde Pt bazlıdır ya da yüksek yüzey alanlı karbon siyahı üzerine desteklenmiştir. Katalizör yüzeyi a) katalizör tabakası içine proton difüzyon hızını, b) ürünlerin ve reaktantların kütle transfer hızını minimize edecek şekilde ince olmalıdır. İkincisi özellikle yüksek akım yoğunluklarında, elektrotların polarizasyonuna veya aşırı gerilimlerine katkıda bulunabilir. Katalizör tabakasının kalınlığını minimize etmede, yakıt pilleri uygulamalarında metal yükleme % 40 ya da daha fazla olmalıdır, aksine normal endüstriyel kaynaklı metal katalizörlerde bu % 5 in altındadır.

PEMFC’de üç-faz sınırı, katalizör tabakası içine proton-iletken elektrolitin çözünür formun birleştirmesiyle genişler. Bu, elektrolitin karbon siyahı ile karıştırılmasıyla hazırlanan çözeltisiyle yapılabilir. Karışım içine daha sonra Pt grubu metaller çöktürülür, genelde kimyasal indirgeme ile mürekkep formu ile boyanır veya elektrolit üzerine elekle ya da gaz difüzyonu ile yayılır. Katalizör hazırlamanın bu metodu çok küçük tanecikli Pt metallerinin yüzey alanı $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olacak şekilde çok iyi yayılmasını sağlar, hatta Pt yüklemesi katalizör içinde % 70 kadardır.

1.12. Grafit ve Nikelin Pourbaix Diyagramları

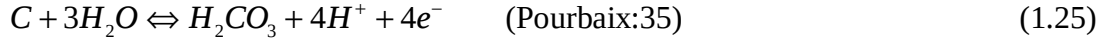
Grafit elektrotun elektrokimyasal davranışını anlayabilmek için 25°C ’de grafit-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.1’de verilmektedir (Pourbaix 1966).



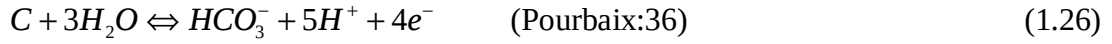
$$E^0 = 0,627 - 0,0591\text{pH} + 0,0295\log(\text{HCO}_2\text{H})$$



$$E^0 = 0,724 - 0,0886 pH + 0,0295 \log(HCO_3^-)$$



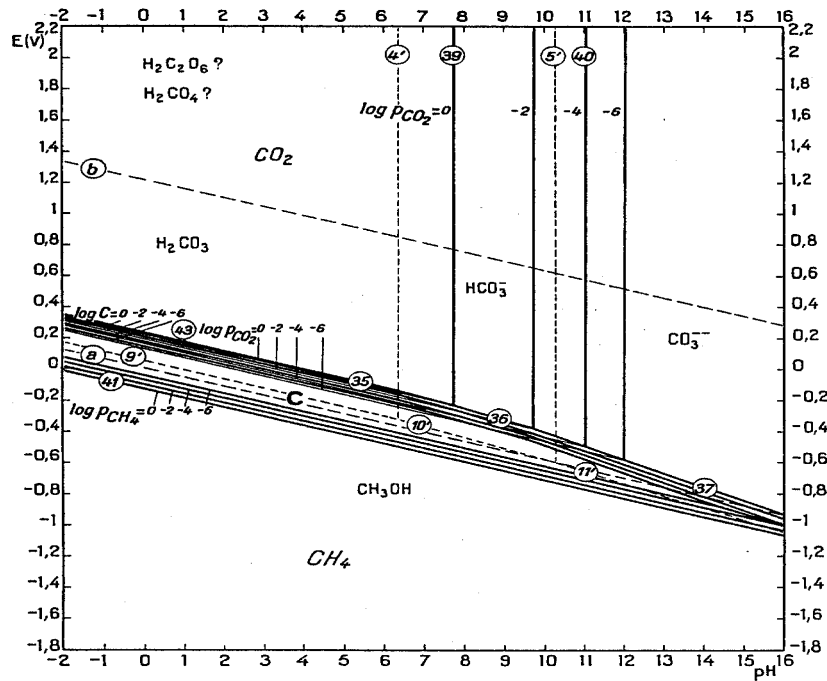
$$E^0 = 0,228 - 0,0591 pH + 0,0148 \log(H_2CO_3)$$



$$E^0 = 0,323 - 0,0739 pH + 0,0295 \log(HCO_3^-)$$



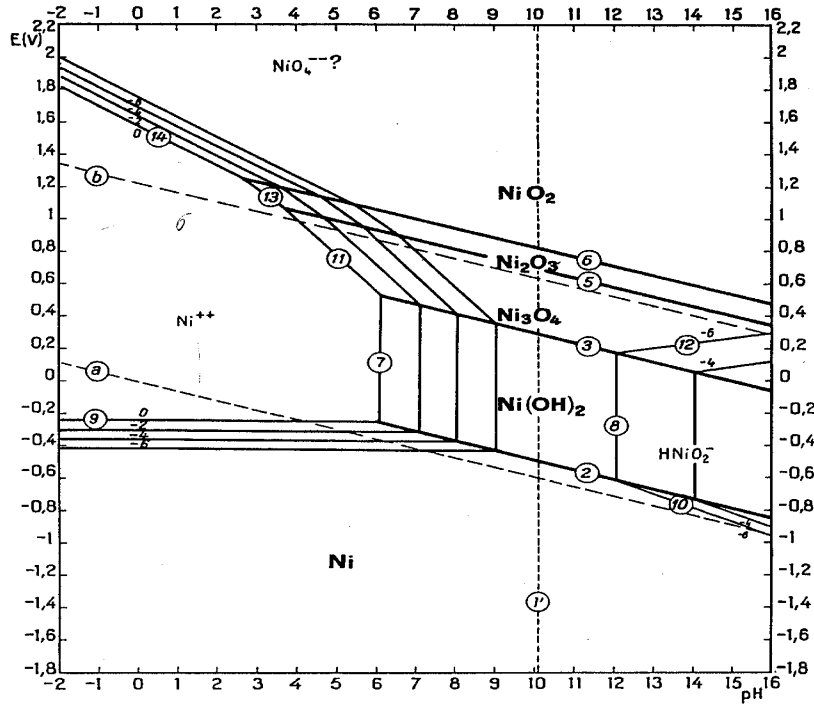
$$E^0 = 0,475 - 0,0886 pH + 0,0295 \log(CO_3^{2-})$$



Şekil 1.1. Grafit'in Pourbaix diyagramı

Pourbaix'nin sulu çözeltilerde grafitin termodinamik kararlılığı ile ilgili potansiyel-pH diyagramlarına göre, pozitif potansiyellerde, karbon dioksit CO_2 , karbonik asit H_2CO_3 , bikarbonat HCO_3^- ve CO_3^{2-} ların oksidasyon reaksiyonları, negatif potansiyellerde ise metan CH_4 , metanol CH_3OH ve diğer organik maddelerin indirgenme reaksiyonları görülmektedir.

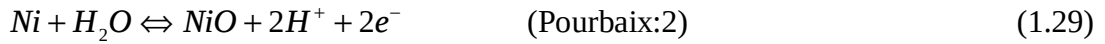
Nikel elektrot için Pourbaix tarafından oluşturulan $25^\circ C$ de, nikel-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.2'de verilmiştir (Pourbaix 1966).



Şekil 1.2. Nikel'in Pourbaix diyagramı



$$\log \frac{[\text{HNiO}_2^-]}{[\text{Ni}^{2+}]} = -30,40 + 3\text{pH}$$



$$a.E^0 = 0,110 - 0,0591\text{pH}$$

$$b.E^0 = 0,116 - 0,0591\text{pH}$$



$$a.\log[\text{HNiO}_2^-] = -18,22 + \text{pH}$$

$$b.\log[\text{HNiO}_2^-] = -17,99 + \text{pH}$$



$$E^0 = -0,250 + 0,0295 \log[\text{Ni}^{2+}]$$



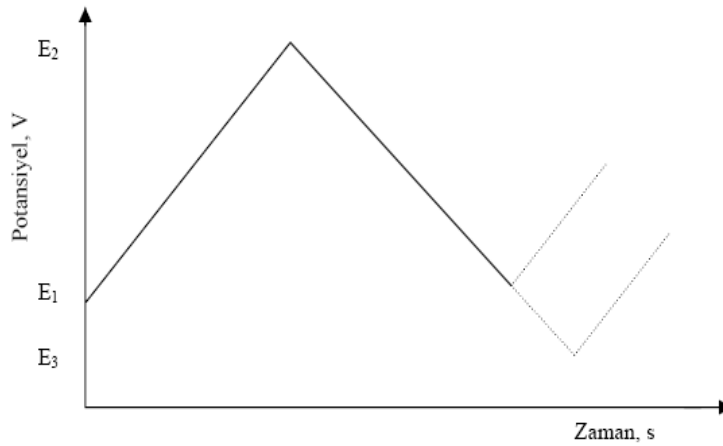
$$E^0 = 0,648 - 0,0886\text{pH} + 0,0295 \log[\text{HNiO}_2^-]$$

Alkali ortamda nikel, metal yüzeyinde Ni(OH)_2 'ler şeklinde bulunur. Yüzeydeki Ni(OH)_2 'ler pozitif potansiyellerde $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 'ten $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 'e dönüşürler. Ni(OH)_2 'ler NiO(OH) 'e dönüşürken bir yükseltgenme meydana gelir. Ni(OH)_2 'in yüzey tabakasına giren OH^- lar kalın bir NiO(OH) tabakasının oluşumuna öncülük ederler ve $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$ geçişi oluşur.

1.13. Elektrokimyasal Yöntemler

1.13.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil 1.3'de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılması ile ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilmektedir.



Şekil 1.3. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametrinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Potansiyel taramasının E_1 ve E_2 potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda metot, doğrusal taramalı voltametri; E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktife dönüştürülebilir. İleri taramada

indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. CV’de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s’den birkaç yüz V/s’ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelettrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı-pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elettrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir.

Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında fikir edinilebilir.

Tersinir Reaksiyonlar: Eleettrot-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonunun;



şeklinde gerçekleşen tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve eleettrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde, tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım-potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Tarama hızı arttıkça akım-potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Elektrokimyasal sistemde, sabit şartlar altında ve tarama hızının yavaş olması durumunda, çözeltide, eleettrot yüzeyinden belli uzaklıktaki analit derişimi sabittir. Ayrıca Nernst Difüzyon Tabakası’nda derişimde meydana gelen değişme doğrusaldır. Difüzyon tabakasında meydana gelen tersinir bir reaksiyon için, [O]/[R] oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme, negatif yönde potansiyel uygulandıkça, analitin eleettrot yüzeyindeki konsantrasyonu ([O])

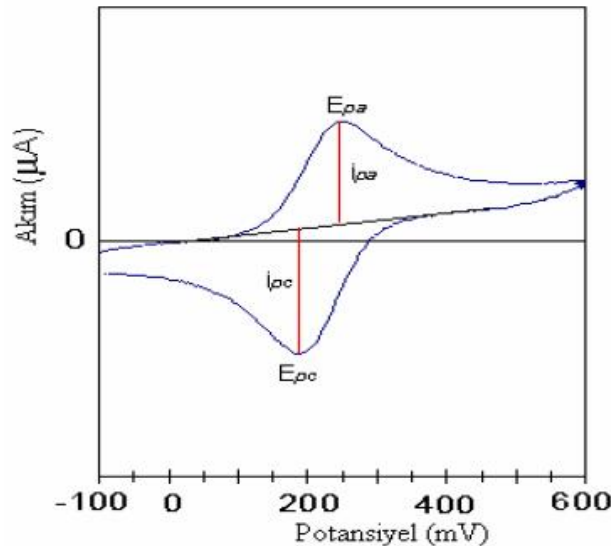
azalır ve buna bağlı olarak derişimdeki farklanma yani akım artar. Bu durum aşığıdaki eşitlikten (Nernst Eşitliğı) kolayca görülebilir;

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (1.34)$$

Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi belli bir süre sonra sıfır olur. Analit derişiminin sıfıra düştüğü bu potansiyelden sonra “O” ve “R” türleri için derişim farklanması ortadan kalkar ve bu durumun sonucu olarak akım sabit hale gelir.

Uygulanan potansiyelin zamanla değışme hızının yüksek olması durumunda, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı, denge koşullarının sağlanmasına yetecek kadar yüksek değıldir. Böyle bir durumda, difüzyon tabakasındaki derişim farklanması doğrusallıktan sapma gösterir ve uygulanan potansiyel ile [O]/[R] ilişkisi Nernst eşitliğine göre ifade edilemez. Uygulanan potansiyel, çözeltideki “O” türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, henüz, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltideki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde “O” türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki “O” derişimi arasında bir fark oluşacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında meydana gelen derişim farklanmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bir akım oluşacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydıkça, elektrot yüzeyindeki “O” türünün derişimi, çözeltideki “O” türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, “O” türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde, elektrot yüzeyindeki derişim farklanması, kararlı haldeki derişim farklanmasına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farklanmasının azalması ile birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak akım-potansiyel grafiğı pik haline dönüşecek ve pik yüksekliğı (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağlı olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından,

daha pozitif potansiyelerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağlı olarak, ters taramada da akım oluşacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekleşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirken aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 1.4’deki gibidir.



Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, CV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur) “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (i_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Eşitlik 1.35)

$$I_p = 0,4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o D^{1/2} n^{1/2} \quad (1.35)$$

Bu eşitlik, 25 °C için eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o D^{1/2} n^{1/2} \quad (1.36)$$

Bu eşitlikte “A” elektrotun yüzey alanı (cm^2), “n” aktarılan elektron sayısı, C_o elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm^3) ve n , tarama hızıdır (V/s).

Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir.

Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Söz konusu denge, “O” ve “R” türlerinin yüzey derişimlerinin Nernst bağıntısına uyan değerlerde, sabit tutulmasını gerektirir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir.

- Bütün tarama hızlarında ve 25 °C de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p (= E_{pc} - E_{pa}) = 58 / n \text{ mV}$.
- Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı $= i_{pa} / i_{pc} = 1$
- Pik akım fonksiyonu $(i_p / n^{1/2})$, tarama hızından (n) bağımsız.

Tersinmez Reaksiyonlar: Tersinir sistemleri karakterize eden en önemli özellik, bütün potansiyel değerlerinde, elektron aktarım hızının, kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olmasıdır. Tersinirlik, Nernst eşitliğine uyan değerlerde, “O” ve “R” türü derişimlerini sabit tutmaya yetecek hızda elektron transfer kinetiğini gerektirir. Bu sebeple tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti (k_s) ve potansiyel değişme hızına (tarama hızı) bağlıdır. k_s / n oranı, Nernst derişimlerini sabit tutamayacak kadar küçükse, böyle elektrot prosesleri “yarı-tersinir” olarak adlandırılır. Yarı-tersinir, prosesleri karakterize eden parametre, tarama hızı arttıkça, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 58/n mV’tan büyük olmasıdır. Sistemin tamamen tersinmez olduğunu gösteren parametre ise, katodik pik akımının karşılığı olan bir anodik pikin bulunmamasıdır. Tersinmez sistemler için, 25 C°’de, Fick yasalarından türetilen pik akımı eşitliği aşağıdaki gibidir.

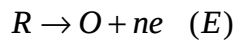
$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (a_c n_a)^{1/2} C_o D_o^{1/2} n^{1/2} \quad (1.37)$$

Bu eşitlikte n_e , aktarılan toplam elektron sayısıdır. Tersinmez proseslerde de pik akımı, elektroaktif türün derişimi ve potansiyel değıştirme hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Dönüşümlü voltametri deneyinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değışimi, elektrot-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın tabiatı hakkında önemli bilgiler verir. Örnek olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce veya sonra olduğu veya elektrokimyasal olayı takip eden kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekleşip gerçekleşmediğı, farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilir.

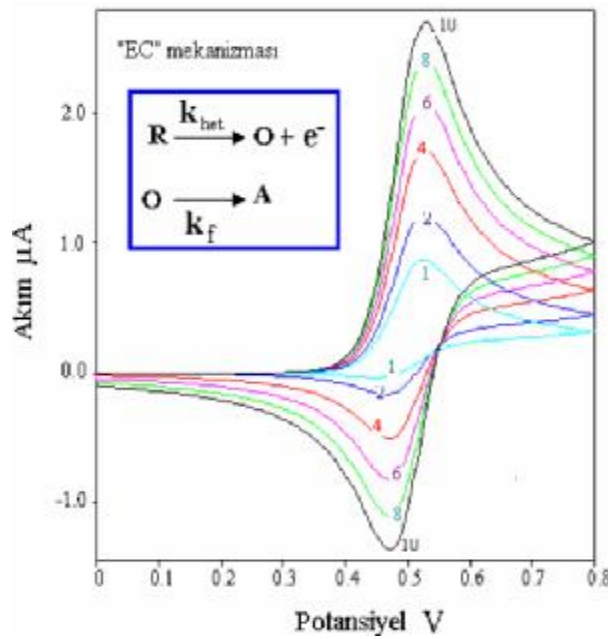
Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Reaksiyonun kimyasal yapısından kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal prosesin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılabilecek bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile, elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Mesela, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir proseste, önce elektron aktarım basamağının gerçekleştiğı, bunu bir kimyasal olayın takip ettiğı ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın oluştuğı anlaşılır. Kimyasal basamak, sistemde bulunan çalışma elektrotuna veya çalışma elektrotundan sisteme, elektron transferinin olmadığı basamaktır. Böyle bir basamakta, elektroda veya elektrottan herhangi bir yük akışı meydana gelmez.

EC mekanizması: “EC” mekanizması, adından da anlaşıldığı gibi, elektron aktarım basamağından sonra, bir kimyasal olayın gerçekleştiğı proseslerdir. Olayın aşağıdaki şekilde genelleştirildiğı düşünülürse;



ilk basamakta (E), indirgenmiş tür (R), elektrot yüzeyinde “O” türüne yükseltgenir. Elektrokimyasal basamağın ürünü olan “O” türü kararsızdır ve elektrokimyasal

basamağı takiben başka bir “O” türüyle, komşu moleküllerle veya çözücü ile kimyasal reaksiyona girerek (C), “A” türünü oluşturur. “A” türü, elektroaktif olmadığı gibi, sadece çalışılan potansiyel aralığında da elektroaktif olmayabilir. Şekil 1.5, “EC” mekanizmasının bulunduğu bir proseste, pik akımlarının, tarama hızı ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



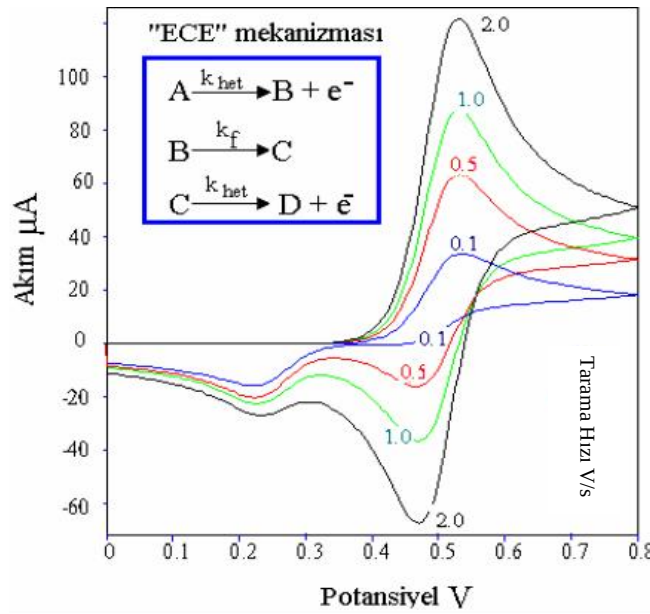
Şekil 1.5. “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($n = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ V/s)

Çok hızlı gerçekleştiği kabul edilen elektrokimyasal reaksiyon, heterojen hız sabiti “ k_{het} ” ile kimyasal reaksiyon ise, homojen birinci mertebeden hız sabiti “ k_f ” ile karakterize edilir. Elektrokimyasal sistemde “EC” mekanizmasının varlığı, aşağıdaki parametrelerle de desteklenmelidir.

- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ dir. Ancak n arttıkça 1’e yaklaşır.
- $I_p^k / n^{1/2}$ oranı n arttıkça çok az da olsa azalır.
- E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.

ECE mekanizması: Dönüşümlü voltametri tekniğinde yaygın olarak karşılaşılan başka bir mekanizma şekli de “ECE” mekanizmasıdır. “ECE” harfleri,

mekanizmanın üç basamakta gerçekleştiğini gösterir. İlk basamak, elektrot yüzeyinde elektron aktarımını içeren elektrokimyasal prostesten oluşur. Bu basamakta oluşan ürün kararsız olup, kimyasal reaksiyon ile ikinci bir türe dönüşür ve oluşan bu yeni tür, çalışılan potansiyel aralığında elektroaktiftir. Potansiyel tarama yönü, başlangıç değerine doğru ters çevrildiğinde, oluşan bu yeni türe ait yeni bir pik tespit edilir.



Şekil 1.6. “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($n = 0,1, 0,5, 1,0, 2,0$ V/s)

Kimyasal basamakta oluşan tür, başlangıçta çözeltide bulunan türden daha zor yükseltgeniyorsa, ikinci elektrokimyasal reaksiyon ileri taramada da gözlenebilir. Şekil 1.6’ da “ECE” mekanizmasının bulunduğu bir elektrokimyasal olayda, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi görülmektedir. Ayrıca “ECE” mekanizmasının varlığını kanıtlayan ilave parametreler aşağıda verilmiştir.

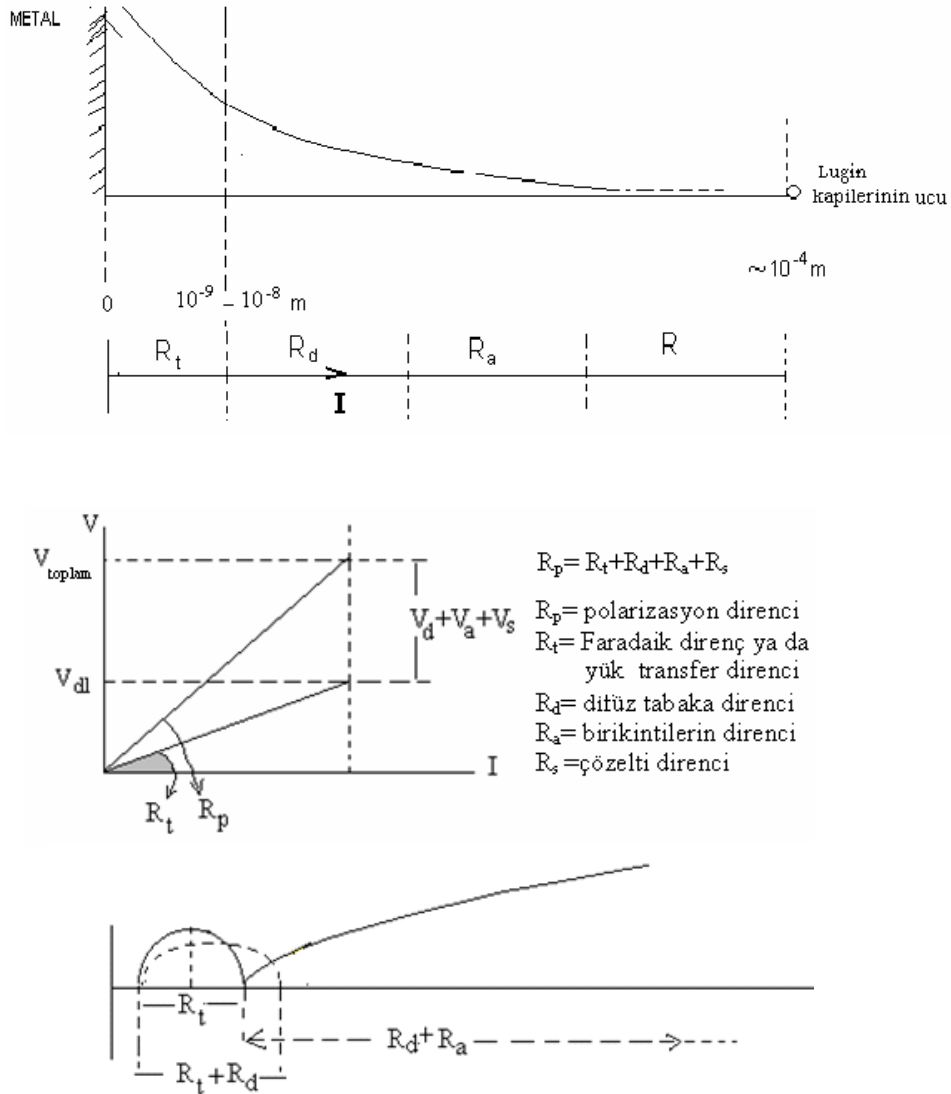
- a) $|I_p^k / n^{1/2}|$ değeri (akım fonksiyonu), tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $|I_p^k / n^{1/2}|$ (düşük n) $>$ $|I_p^k / n^{1/2}|$ (yüksek n) dir.

- b) I_p^a / I_p^k oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

1.13.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği

Elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri de elektrokimyasal impedans spektroskopisidir (EIS). Bu teknik frekans değişimleri uygulanarak yapıldığı için spektroskopi ismini almıştır. Temelde elektrokimyasal bir tekniktir. Modifiye yüzeylerin karakterize edilmesinin yanı sıra korozyon, piller, yarı iletken elektrotlar, sensörler ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı elektrokimyasal sistemleri denge durumunda incelemesidir, çünkü sisteme gönderilen sinyal AC potansiyelidir. Düşük genlikli olan AC potansiyeli sistemin denge durumunu bozmaz. Sistemin denge durumu bozulmadığı için, EIS modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir. İmpedans kavramı bir devre içerisinde direncin de özelliklerini kapsayan bir kavramdır. Elektrokimyasal hücrelerde direncin dışında da devre elemanları bulunur ve bu devre elemanları frekanstan etkilenirken, direnç frekanstan etkilenmez. Direncin dışında frekansla değişen bir impedans tanımına ihtiyaç vardır. İmpedans direnci kapsayan fakat frekansla değişen bir kavramdır.

EIS tekniği genel olarak, elektrokimyasal sistemi bir elektrik devresine benzeterek, sistemdeki tüm elektrotları ve çözeltiyi içeren bir elektrik devresi çizer ve simülasyon tekniği ile elektrik devresindeki tüm parçaların direnç gibi özelliklerinin bulunmasını sağlar.



Şekil 1.7. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987; Tüken ve ark, 2000)

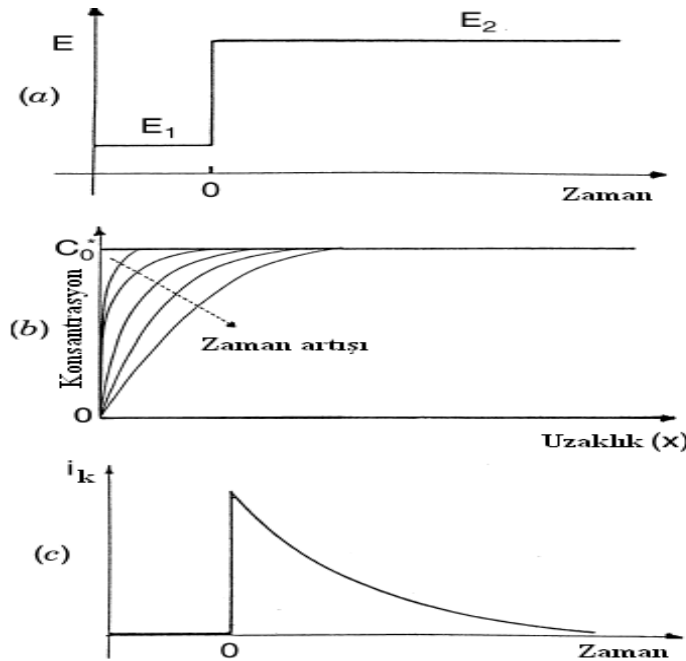
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedeğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987; Erbil ve Dehri, 2000, Erbil, 2004).

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 1.7’de görüldüğü gibi tasarlanabilir (Erbil, 1987; Tüken ve ark, 2000). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı

(OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

1.13.3. Kronoamperometri (CA) Tekniği

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden (E_1), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe “kronoamperometri” (CA) tekniği adı verilir. Bu teknikte akım - zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir. Şekil 1.8’de görüldüğü gibi başlangıç çözeltisindeki O (yükseltgen) türünün olduğu ve $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonu esnasında, öncelikle çalışma elektrotuna indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı bir E_1 potansiyeli uygulanır. Daha sonra potansiyel ani olarak, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) değiştirilir.



Şekil 1.8. Krontamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akım zaman değişimi

Uygulanan E_2 potansiyeli belirli bir süre sabit tutulur ve bu potansiyel uygulanırken oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Bu değişim Cottrell eşitliği ile verilir. Cottrell eşitliğine göre;

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{p^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (1.39)$$

Bu denklemde, I : akım, F : Faraday sabiti, D : difüzyon katsayısı, C : O türünün derişimi ve t : zaman'dır. Cottrell Eşitliği'nden de görüldüğü gibi, akım $t^{-1/2}$ ile doğru orantılı olarak değişir. i değerleri $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden faydalanarak bir maddenin difüzyon katsayısı ve çalışma elektrotunun gerçek alanı bulunabilir. Ayrıca krontamperometri tekniği kullanılarak, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir, elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

1.13. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, grafit yüzeyine Ni kaplama oluşturulmuştur. Ayrıca, nikel-çinko birlikte kaplanıp, çinko uzaklaştırılarak yeni bir elektrot elde edilmiştir. Kaplamaların kimyasal bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının kaplamaların metanol oksidasyonuna etkisi incelenerek en uygun kaplama koşulları oluşturulmuştur. Çinko içeren nikel kaplama derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko çözülmüş ve böylece elektrotların yüzey alanı arttırılmıştır. Bu elektrotun üzerine Ag, Ru, Pd ve Pt gibi elektrokatalitik etkinliği yüksek metaller elektroliz ile iki elektrot tekniği ile çöktürülmüştür. Hazırlanan kaplamalar ve çöktürülmüş yüzeyler, dönüşümlü voltametri, SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Elektrotlar anot olarak kullanılıp metanol oksidasyonu için katalitik etkileri 1,00 M KOH çözeltisinde ve değişik metanol derişimlerinde, farklı tarama hızı ve sıcaklıklarda araştırılmıştır.

Çalışmadaki amaç, metanol oksidasyonu için aşırı gerilimi düşük, elektrokatalitik özelliği yüksek, zamanla özelliği değişmeyen kararlı bir anot belirlenmesidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Duarte M.M., Taberner P.M., Mayer C.E., (1989); Paladyum elektrokatalizörleri karbon ve grafit üzerine emdirilip potansiyodinamik tekniğiyle çalışılmıştır. Paladyum biriktirme metodu ve substrat doğasına bağlı olan voltamogramlarda hidrojen bölgeleri gösterilmiştir. Alkali ortamda oluşumun elektrooksidasyonu farklı sistemlerin elektrokatalitik aktivitesini değerlendirmek için kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, paladyumun karbon üzerine emdirilmesinin elektrokatalizörün elektrokimyasal davranışı üzerine güçlü etkisi olduğunu göstermiştir. Sulu ortamda paladyum aktif karbon üzerine hidrojen ile indirgenmesinde verimli bir sistem elde edilmiştir.

Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., (1997); Aktifleştirilmiş karbonlar çeşitli çalışmalarda elektrot materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bu çalışmada kimyasal oksidasyon sırasında karbon yüzeyinde oluşan oksijen türlerinin katodik indirgenmesi aktifleştirilmiş karbon elektrotlarda çalışılmıştır. Anodik davranan elektrot materyalleri kullanıldığında oksijen türlerinin katodik indirgenmesinin belirgin bir şekilde arttığı anda pik akımı alınmıştır. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak üretilen oksijen türlerinin elektrokimyasal davranışındaki benzerlik ve farklılıklar dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir. Her iki durumda da karbon yüzeyine oksijenin bağlanması benzerlik göstermiştir. Sonuçlar, oksijen türlerinin birikmesi için karbonun aktivitesinin yüzey gelişimine bağlı olduğunu göstermiştir. Buradan, elektrot materyali olarak kullanmak için aktif karbonun seçimli olarak tercih edilebileceğini göstermiştir.

El-Shafei A.A., (1999); Nikel hidroksit/camsı karbon elektrotta alkali ortamda elektrokimyasal metanol oksidasyonunu çalışmışlardır. Oksidasyon sırasında elektrot yüzeyinde oluşan nikel oksihidroksitin (NiOOH) metanol oksidasyonunu katalizlediğini belirlemişlerdir. NiOOH'ın metanol oksidasyonuna etkisini incelemek amacıyla değişik metanol derişimlerinde, tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiş ve kronoamperometrik ölçümler ayrıca alınmıştır. Düşük metanol konsantrasyonlarında oksidasyon reaksiyonu difüzyon kontrollü iken yüksek metanol konsantrasyonlarında ise metanol ve NiOOH

arasındaki katalitik reaksiyonun hızı oksidasyon reaksiyonunun hızını kontrol etmektedir.

Kardaş G., (1999) (Tez Danışmanı: B. Yazıcı); Bu çalışmada, platin, nikel ve kurşunun 0,001 M NaCl ve 0,001 M Na₂SO₄ çözeltileri ile bu çözeltilere değişik alkollerden ekleyerek oluşturulan ortamlardaki (0,001 M NaCl + 1 M alkol) elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Her ortam için pH:3, 5, 7 ve 8’de çalışılarak, elektrokimyasal davranışların pH’ya bağlılığını da ayrıca incelemiştir. Çalışılan ortamlarda ve çalışma koşullarında elde edilen bulgulara göre, alkollerin elektrooksidasyonunda en çok etkiye sahip metalin Pt ve Pb olduğunu saptamıştır.

Davila M.M., Elizalde M.P., Mattusch J., Wennrich R., (2001); C-PVC ve C-PVC/Nafion birleşik elektrotlarının elektrokimyasal davranışı çeşitli sulu elektrolitlerde çalışılmıştır. Elektrotların yüzey bileşimi, topografisi ve morfolojisinde meydana gelen değişimler 0,1 M H₂SO₄ de -0,3 ve 1,3 V potansiyel aralığında dönüşümlü taramaları alındıktan sonra AFM ve SEM çalışmaları ile gösterilmiştir. Sonuçlar, C-PVC/Nafion birleşik elektrodunun C-PVC elektrodundan daha verimli olduğunu göstermiştir.

G. Kardaş ve ark (2003), Platin elektrotta 0,1 M NaCl + 1 M x alkol (x=metil, etil ve propil alkol) çözeltisinde, farklı pH’larda (3,5 ve 8) ve sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) , sabit 5 V potansiyel altında birincil alkollerin hidrojen gazı çıkışına etkisini incelemişlerdir. Alkolü çözeltilerde, alkol platin üzerine adsorplanmakta ve anodik ve katodik reaksiyonların aşırı gerilimlerini düşürmektedir. Bütün pH’larda alkollü çözeltilerde hidrojen verimlerinin arttığını, bütün çözeltilerde sıcaklığın artmasıyla hidrojen veriminin azaldığını belirlemişlerdir. Böyle bir sistem için 25°C’de hidrojen üretiminin daha ekonomik olduğu önerilmiştir.

Shobha T., Aravinda C.L., Bera P., Devi L.G., Mayanna S.M., (2003); Değişik oranlarda Pd içeren Ni-Pd alaşımını bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplayarak H₂SO₄ içerisinde metanol oksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. Kaplama içerisindeki Pd oranının artması ile elektrotun etkinliğinin arttığını belirlemişlerdir. Alaşım içerisindeki Pd oranının artması ile daha küçük boyutlu kristaller oluşmakta ve elektrotun yüzey alanı artmaktadır. Ni-Pd alaşımının

etkinliğine karşın yüzeyinde pasif NiO'lerin oluşumundan dolayı çalışılan koşullarda Ni tek başına metanol oksidasyonu için etkin olmamaktadır. Aynı metanol derişiminde H₂SO₄ derişiminin artması ile ve aynı H₂SO₄ derişiminde metanol derişiminin artması ile sistemdeki aşırı gerilimler düşmektedir. Elektrotun kararlılığının zamanla değişimini incelemek amacıyla sisteme sabit 100 mAcm⁻² akım yoğunluğu 100 saat boyunca uygulanmış ve zamanla aşırı gerilim kaydedilmiştir. Elektrotun etkinliğinin zamanla kararlı olduğu ayrıca belirlenmiştir.

Umeda M., Kokubo M. ve ark., (2003); Değişik miktarlarda Pt çöktürülmüş Pt/C elektrotlarının metanol elektrooksidasyonuna etkilerini araştırmışlardır. Metanol elektrooksidasyonu için en yüksek etkinlik ağırlıkça %30 Pt/C bulunduran elektrotta gözlenmiştir. Ağırlıkça %50 Pt/C bulunduran elektrotta ise daha küçük aktif bölgelerden dolayı daha düşük bir akım gözlenmiştir. Pt-disk elektrot ve bütün Pt/C katalizörleri için metanol oksidasyon aktivasyon enerjisi +44 kJ mol⁻¹ olarak tayin edilmiştir.

Tripkovic A.V., Strbac S., Popovic K.Dj., (2003); % 47,5 Pt, % 54 ve 33,5 PtRu destek katalizörleri üzerinde metanol oksidasyonunun kinetiği üzerine sıcaklığın etkisini, ince-film dönen disk elektrot (RDE) metodu kullanarak, 0,1 M NaOH'de 295, 313 ve 333 K' de çalışmışlardır. Katalizörler, ex situ STM voltametrik çalışmalarla karakterize edilmiştir. Metanol oksidasyonu için bu katalizörlerin aktivitesi, CO_{ad} ve OH_{ad} türleriyle yüzey kaplanması arasında hassas bir uyum içerisinde belirlenmiştir. Çalışılan katalizörlerdeki metanol oksidasyonunun yüksek sıcaklıklarda belirgin bir şekilde kinetik olarak daha hızlı olması aktifleştirilmiş prosten kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın en yüksek etkisi, en yüksek aktivasyon enerjisine sahip en düşük aktiflikteki Pt katalizöründe gözlenmektedir. Aksine, en küçük sıcaklık etkisi, en düşük aktivasyon enerjisine sahip çok aktif Pt₃Ru₂ katalizörü üzerinde belirlenmiştir. Bu olayları, reaktif ara ürünlerinin her ikisinin (CO_{ad} ve OH_{ad}) adsorpsiyon enerjisinin önemli bir rolü olarak açıklamışlardır..

Wu G., Li L., Xu B-Q., (2004); PtRu/C elektrotta 0,5 M H₂SO₄ içerisinde metanol elektrooksidasyonunu incelemişlerdir. Bu amaçla elektrot hazırlandığı gibi, elektrotta 2 saat süresince katodik potansiyel (-0,30 V) ve anodik potansiyel (0,55 V) uygulanarak polarize edilmiş elektrotların metanol elektrooksidasyon hızına

etkilerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre elektrotun katodik olarak polarize edilmesi ile alaşımın metalik hali oluşmakta ve elektrotun bu hali metanol elektrooksidasyonunu hızlandırmaktadır. Buna karşın elektrot anodik olarak polarize edildiğinde aktif olmayan rutenyum oksitlerin oluşması nedeni ile metanol oksidasyon hızı daha az olmaktadır. Tafel ve EIS sonuçlarından elde edilen kinetik parametrelere göre reaksiyon mekanizması ve hız belirleyici basamak potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Düşük potansiyellerde metanol dehidrojenasyon reaksiyonu ve yüksek potansiyellerde ise elektrot yüzeyinde adsorplanmış CO_{ads} 'in yükseltgenmesi hız belirleyen basamaklar olmaktadır.

Abdel Rahim M.A.A., Abdel Hameed R.M.A., Khalil M.W., (2004); 1 M KOH içerisinde oda sıcaklığında değişik miktarlarda nikel çöktürülmüş grafit elektrotta metanol oksidasyonunu çalışmışlardır. Grafit ve nikel elektrotların metanol oksidasyonu için tek başlarına etkin olmamalarına karşın, grafit elektrotun üzerine değişik miktarlarda nikel çöktürüldüğünde metanol oksidasyonu için elektrotun etkinliğinin oldukça arttığını belirlemişlerdir. Metanol oksidasyonunun etkinliği çöktürülen nikelin miktarına ve çöktürme sırasında uygulanan akım yoğunluğunun büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Düşük akım yoğunluklarında daha küçük boyutlu nikel kristalleri oluşmakta ve daha büyük partiküllere oranla daha etkin olmaktadır. Metanol oksidasyonu sırasında tarama sayısı arttırıldığında elektrot etkinliğini kaybetmekte ancak hidrojen çıkışının gerçekleştiği katodik bir potansiyel uygun bir süre uygulandığında elektrot etkinliği tekrar artmaktadır. Oksidasyon pik akım yoğunluğu metanol derişimi ile artmakta ancak 0,5 M'dan daha yüksek derişimlerde önemli bir artış olmamaktadır. Buda metanol oksidasyonunun hızının aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Antolini E., Salgado J.R.C., Gonzales E.R., (2005); Karbon üzerine çöktürülmüş $\text{Pt}_{75}\text{M}_{25}$ alaşımını (M=Ni, Co) metanol oksidasyonu için anot ve katot olarak kullanmışlardır. Bu elektrotları sadece Pt kaplanmış elektrot ile de ayrıca kıyaslamışlardır. Katot olarak kullandıkları zaman $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{C}$ elektrot en etkin olmaktadır. Bu sonucu elektrotun metanolden çok fazla etkilenmemesi ile açıklamışlardır. Anot olarak kullandıklarında ise daha fazla yüzey alanına sahip olması nedeniyle $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{C}$ elektrot en etkin olmaktadır. Elde ettikleri sonuçlara

göre $Pt_{75}Ni_{25}/C$ elektrotunun metanollü yakıt pillerinde katot olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Demir E., (2005) (Tez Danışmanı: G. Kardaş); Bu çalışmada, yakıt hücrelerinde enerji kaynağı olarak kullanılan metanolün elektrooksidasyonu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreler bazik ortamda araştırmışlardır. Çalışma elektrodu olarak Pt, Ni, (PtNi) nikel kaplanmış platin ve (PtNiZn) nikel-çinko banyosunda nikel kaplanmış platin elektrotlar kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Deneyler farklı sıcaklık, potansiyel tarama hızı ve organik madde derişiminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, kullanılan elektrotlardan PtNiZn' nun, oksidasyonda en yüksek akım ve en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu görülmüştür.

Xu C., Shen P.K., (2005); Bu çalışmada CeO_2/C kullanmışlardır. Bunu, mikrodalga ışını altında katı-hal reaksiyonu ile hazırlamışlardır. Etanolün elektrokimyasal oksidasyonu için Pt/C, Pt- CeO_2/C un aktiviteleri dönüşümlü voltametri, kronopotansiyometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile 1 M KOH çözeltisi içinde çalışılmıştır. Sonuçlar Pt- CeO_2/C un Pt/C dan daha iyi performans sergilediğini göstermiştir. Alkali çözeltide platin elektrot üzerinde alkol oksidasyonunun katalitik aktivitesi üzerine CeO_2 nin eklenme miktarının etkisi test edilmiştir. $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ platin yüklenmesiyle Pt'e CeO_2 ağırlık oranı 2:1 olan elektrot en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir.

Xu C., Shen P.K., Ji X., Zeng R., Liu Y., (2005); MgO 'i Pt/C elektrokatalizörü üzerine aralıklı mikro dalga ısıtma metodu ile hızlı bir şekilde hazırlamışlardır ve farklı tekniklerle karakterize etmişlerdir. Hazırlanan elektrotta etanolün elektrooksidasyonunu alkali ortamda çalışmışlardır. Elektrotlar saf Pt elektrokatalizörüne göre oldukça üstün olmuştur. Etanol oksidasyonu için katalizördeki MgO 'in miktarının katalitik aktiviteye etkisini araştırmışlardır. Pt ve MgO oranının ağırlıkça 4:1 olduğu elektrotun etanol oksidasyonu için en yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Dicks A.L., (2006); Karbon prosesleri yakıt hücre yapımlarında kullanmak için elektriksel ve yapısal özellikleri nedeniyle ideal bir materyaldir. Alkali, fosforik

asit ve proton değişim membran yakıt hücrelerinde (PEMFC'ler) karbon, bipolar tabaka ve gaz-difüzyon tabakasını oluşturmada kullanılmıştır. Katalizör tabakalarında aktif metaller için destek olarak aktivite gösterebilirler. Direk karbon yakıt hücrelerinde (DCFC), karbonun yanma enerjisi % 100 termodinamik verimle elektriksel güce dönüştürülmüştür.

Seland F., Tunold R., Harrington D.A., (2006); Platin elektrot üzerinde metanol oksidasyonu AC voltametri ile çalışılmıştır. 0,5 Hz'den 20 kHz frekansta voltamogram verileri, elektrokimyasal impedans spektrumu ve eşdeğer devre kullanılarak birleştirilmiştir. İndüktif davranış ve negatif relax zamanı, çekirdeklenme ve gelişme davranışını gösterir. Oran belirleme basamağı, serbest reaksiyon bölgeleri için OH ve CO adsorpsiyonu arasında rekabetle OH adasının kenarında adsorplanan CO ve OH'ın reaksiyonu önerilir.

Jafarian M., Moghaddam R.B., Mahjani M.G., Gobal F., (2006); 1 M NaOH içinde Ag/AgCl' e karşı 0-600 mV aralığında 50 potansiyel tarama döngüsünde, atomik oranı 60/40 olan Ni-Cu alaşımı (NCA) üzerinde metanolün elektrokatalitik oksidasyonu, dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve impedans spektroskopisi (EIS) ile çalışılmıştır. Elektrooksidasyon hem anodik hem de katodik potansiyellerde 420 mV civarında geniş bir anodik pik gözlenmiştir. Elektrokatalitik yüzey, metanol oksidasyonu için saf nikel göre oldukça büyüktür. Difüzyon katsayısı ve metanol oksidasyonunun orantı sabiti sırasıyla $2,16 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve $1979,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur. EIS çalışmaları katalitik yüzeyin elektriksel karakteristiğinin yanı sıra yük transfer oranını açıklamaktadır. Elektrokatalizör tabakanın direnci 329Ω iken, 5,0 M derişimde metanolün elektrokimyasal oksidasyonu için yük transfer direnci yaklaşık 111Ω olarak elde edilmiştir.

Bauer A., Gyenge E.L., Oloman C.W., (2007); Preslenmiş grafit keçe (kalınlığı yaklaşık $350 \mu\text{m}$) nanopartiküllü katalizör olarak PtRu (43 gm^{-2} , 1:4:1 atomik oran) veya PtRuMo (52 gm^{-2} , 1:1:0,3 atomik oran) direk metanol yakıt hücreleri için anot olarak araştırılmıştır. PtRuMo'in yakıt hücre performansı 333 K'in üstündeki sıcaklıklarda PtRu'a kıyasla daha üstün olduğu görülmüştür. Güç yoğunluğu 353 K 5500 Am^{-2} de PtRuMo'in 2200 Wm^{-2} iken aynı koşullarda PtRu'un 1925 Wm^{-2} olarak belirlenmiştir.

Park I.S., Park K.W., Choi J.H., Park C.R., Sung Y.E., (2007); DMFC için metanolün oksidasyonunda PtRu elektrokatalizörü için destek olarak grafit nanofiberin geometrik etkisi X-ray difraksiyonu kullanılarak çalışılmıştır. GNF-destek PtRu katalizörünün, Vulcan XC-72 destek katalizöründen % 100 den fazla katalitik aktivitede artışa sebep olduğu görülmüştür. FETEM verileri, destekli PtRu nanopartikülleri ve GNF'ler arasında özel etkileşimle katalizör partiküllerinin geometrik modifikasyonunda aktivitede artış olduğunu göstermiştir.

Yong-ping G., Hui H., Wen-kui Z., (2007); Metanol oksidasyonu için karbon nanotüp/grafit elektrot üzerinde platin ve molibden oksit nanopartikülleri (Pt-MoO_x)'nin elektrokimyasal biriktirilmesi ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. Pt-MoO_x /CNTs/grafit elektrodun mikrografiksel ve elementel bileşimi SEM ve X-ray spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Pt-MoO_x /CNTs/grafit elektrodunun methanol oksidasyonu için mükemmel bir elektrokatalitik özellik gösterdiği açığa çıkmıştır.

Park I-S., Park K-W., Choi J-H., Park C.R., Sung Y-E., (2007); Doğrudan metanollü yakıt hücreleri (DMFC) için metanolün oksidasyonu üzerinde PtRu elektrokatalizörü için destek olarak grafit nanofiberin (GNF'ler) geometrik etkisi X-ray difraksiyonu, FETEM ve elektrokimyasal ölçümler kullanılarak çalışılmıştır. DMFC'lerde pratikçe kullanılabilen % 60 oranında PtRu katalizörü GNF'ler üzerine dağıtılmıştır. Destek metal partiküllerinin şekli GNF'lerle etkileştirilmiştir. Elektrokimyasal analizler, Vulcan XC-72 destek katalizörünün %100'ün üzerinde artmış katalitik etki GNF destekli PtRu katalizörlerini işaret etmektedir. FETEM verileri GNF ve destek PtRu nanopartikülleri arasında özel ilgiyle katalizör partiküllerinin geometrik modifikasyonundan arttırılmış aktivite sonucunu işaret etmektedir.

Xu C., Hu Y., Rong J., Jiang S.P., Liu Y., (2007); Bu çalışmada, altın nanopartikülleri tohumlama metodu ile şablon olarak silika küre kullanarak iğne gibi nikel partiküllerinden ibaret nikel çukur küreleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ni çukur küreler alkali ortamda metanol ve etanol elektrooksidasyonu için uygulanmıştır. Sonuçlar, Ni çukur kürelerin çok düşük nikel yüklemesinde 0,10 mg cm⁻², alkol elektrooksidasyonu için çok yüksek aktivite verdiğini göstermektedir. Ni

çukur küreler üzerindeki akım, Ni partikülleri üzerindeki çok daha yüksektir. Ni çukur küreler üzerinde pik potansiyeli ve başlangıç potansiyeli, metanol ve etanol elektrokoksiasyonu için Ni partikülleri üzerindeki oldukça negatiftir. Ni çukur küreler doğrudan alkol yakıt hücreleri ve alkol sensörlerinde büyük potansiyeli olabilir.

Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G., (2008); Galvanostatik biriktirmeyle hazırlanan modifiye camı karbon elektrotlara nikel ve nikel-bakır alaşıımı alkali çözeltilerde metanolün oksiasyonunda elektrokatalitik aktivite ve redoks prosesi çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) yöntemleri çalışılmıştır. NiCu alaşıımının dönüşümlü voltamogramı alkali çözeltide tekrarlayan potansiyel taramasında nikel oksihidroksitin β/β kristalografik formun oluşumunu göstermiştir. CV çalışmalarında metanol varlığında NiCu alaşıımı yüksek değerler göstermiştir.

Lu Y., Reddy R.G., (2008); Kobalt-fitalosiyanın-platin üzerine desteklenmiş karbon (CoPc-Pt/C) elektrokatalizörü sıcaklık ve kimyasal indirgenme reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Termogravimetrik analizler, EDX, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve X-ray difraksiyon teknikleri katalizörün yapısal ve fiziksel özelliklerini araştırmak için çalışılmıştır. Metanol elektrokoksiasyonu için katalizörün elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ile hesaplanmıştır. 980 C° de ısıtılmış (C980) CoPc-Pt/C katalizörü Pt/C ve PtCo/C katalizörüne göre kıyaslandığında metanol elektrokoksiasyonu için en iyi elektrokimyasal performansı göstermiştir. C980, metanol zehirlenmesine karşı direnç göstermiştir. Buradan C980 in DMFC için iyi bir anodik katalizör olduğu sonucu çıkarılabilir.

Antolini E., (2008); Elektrokimyasal olarak aktif yüzey bölgesini artırmak için yüksek yüzey bölge materyalleri üzerine desteklenmiş katalizörler çoğunlukla karbonlar düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılırlar. Son çalışmalar karbon desteğinin fiziksel özelliklerinin yakıt hücre katalizörlerinin elektrokimyasal özelliklerine çokça etki edebileceğini ortaya çıkarmıştır. Karbon materyalleri, hem yüksek yüzey bölgesi hem de iyi kristalleşmesiyle sadece Pt nanopartiküllerinin yüksek dağılımını sağlamaz aynı zamanda da iyi performans sağlayan elektron transferini kolaylaştırır. Bu çalışma yeni karbon materyalleri ile Pt-

destekli katalizörler için karbon desteğine genel bir bakış olmuştur. Yakıt hücre çevresinde kararlılık ve elektrokatalitik aktivite olarak katalizör özellikleri üzerine substrat karakteristiklerinin etkisi tartışılmıştır. Destek elektrolitlerin elektrokatalitik etkinlik açısından daha verimli olduğu gözlenmiştir.

Nagashree K.L., Ahmed M.F., (2008); Metanolün elektrokatalitik oksidasyonunun kıyaslamalı çalışması, 25 °C de dönüşümlü voltametri, polarizasyon, ac impedans spektroskopisi, kronoamperometrik teknikler kullanılarak, sade Pt (Pt), polianilin kaplı platin Pt (PANI) ve Pt modifiyeli polianilin filmi Pt(Pt/PANI) üzerinde, NaOH, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ içinde yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve polarizasyon çalışmaları, alkali ortamların her birinde farklı elektrotlar üzerinde metanol oksidasyonunun başladığı potansiyellerde Pt/PANI<Pt<PANI şeklinde iken, NaHCO₃>Na₂CO₃>NaOH şeklindedir. Bütün ortamlarda Pt'e kıyasla Pt/PANI filmi için oksidasyon akımı en yüksek yük transfer direnci ise en düşüktür. Metanol oksidasyonu için pik potansiyelinde Pt/PANI filminin kronoamperometrik yanıtı, sade Pt ve platinize Pt (Pt/Pt)'e kıyasla CO türleri tarafından zehirlenmeye karşı daha az duyarlıdır.

Cheng F., Wang H., Sun Z., Ning M.,Cai Z., Zhang M., (2008); Yüksek düzende Pd nanowire düzenleri (NWAs) puls çöktürülmesi ile gözenekli alüminyum oksit kalıbı kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen (NWAs) 50 nm çapında ve 850 nm uzunluğundadır ve SEM, EDX ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Ayrıca alkali ortamda, izopropanol ve metanol oksidasyonu için Pd(NWAs) elektrotun elektrokatalitik aktivitesi çalışılmıştır. Elde edilen elektrot alkol elektrooksidasyonu için oldukça iyi katalitik aktivite göstermiştir. İzopropanol oksidasyonu, alkali ortamda metanolden, Pd(NWAs) elektrot üzerinde daha yüksek aktivite göstermiştir.

Garcia M.F., Sieben J.M., Pilla A.S., Duarte M.M.E, Mayer C.E., (2008); Metanolün doğrudan beslemeli olduğu metanol/hava yakıt hücresi, sıvı yakıtı depolamak kolay olduğu için alınmıştır. Bu çalışma, metanol oksidasyonu için PtRu katalizörünün hazırlanması ve bir laboratuvar yakıt hücresinin performansı üzerine farklı uygulanan parametrelerin etkisini yorumlamaktadır. Metal çöktürme tekniği kullanılarak PtRu katalizör hazırlamak için en uygun koşullar bulunmuştur. Camı

karbon, karbon kağıdı, grafit fiber örtü ve grafit keçe gibi farklı karbon materyalleri kullanılmıştır. Çok aktif materyaller, daha yüksek yüzey oksit derişimi elde etmek için elektrokimyasal peroksidasyondan sonra grafit keçe olarak bulunmuştur. Yakıt hücresinin kabul edilir performansı düşük metanol derişimi ve 90 °C de elde edilmiştir. Çünkü, bu koşullarda potansiyel, transfer proses oranı ve elektrot reaksiyon kinetiğı artış gösterir.

Kumar K.S., Haridoss P., Seshadri S.K., (2008); Ni-Pd alaşım katalizörlerinin geniş bir bileşim oranında, alkali koşullarda metanol oksidatif yakıt hücreleri için anot materyali olarak kullanmak için elektrodposit ile hazırlanmıştır. Elektrokatalizörlerin yapısal karakterizasyonu, Ni-Pd katalizörleri nanokristalli, basit fazlı ve kübik materyalli yüzey, alaşımın katı çözeltiden oluştuğına işaret etmektedir. Alaşımın bileşimsel analizi, paladyum bileşimli alaşım akım yoğunluğundaki azalmayla arttığına işaret etmektedir. Alaşımın bileşimindeki bu değışim X-ray difraksiyon piklerindeki kaymayla sonuçlanır. X-ray difraksiyonundan hesaplanan d-aralığındaki yüzde kayma, alaşımdaki paladyumun yüzdesiyle uyumludur. Hazırlanan elektrokatalizörler alkali ortamda metanol oksidasyonu için aktiftir.

Tsiouvaras N., Martinez-Huerta M.V., Moliner R., Lazaro M.J., Rodriguez J.L., Pastor E., Pena M.A., Fierro J.L.G., (2009); Karbon nanofiber üzerine desteklenmiş PtRu-MoO_x nanopartikülleri ile oluşturulan soy katalizörler, CO ve metanol elektrooksidasyonu için araştırılmıştır. Karbon nanofiberler, metanın termokatalitik ayrıştırılmasıyla hazırlanmış ve nitrik asitle işlevselleştirilmiştir. Elektrokatalizörler iki adımda hazırlanmıştır: (1) Pt ve Ru, karbon substrat üzerinde birleştirilmiş ve (2) Mo, PtRu/C örneğı üzerine yüklenmiştir. Diferansiyel Elektrokimyasal Kütle Spektrometresi (DEMS) analizleri yapılmıştır. Karbon desteğinin doğası, metanol elektrooksidasyonunun performansı ve MoO_x'in kararlılığına önemli ölçüde etki etmiştir. Karbon nanofiber üzerine PtRu-MoO_x nanopartikülleri, metanol oksidasyonunda kayda değer bir artış göstermiştir.

Wang M., Liu W., Huang C., (2009); Metanol elektrooksidasyon reaksiyonu, KOH/CH₃OH çözeltisinde karbon üzerine Pd-nikel oksit nanokatalizörünün dağıtılması ile çalışılmıştır. X-ray difraksiyonu (XRD) ve X-ray

fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleri, PdNiO/C katalizörünü karakterize etmek için kullanılmıştır. Metanol oksidasyon reaksiyonunun elektrokimyasal davranışı CV ve tafel eğrileri ile toz-mikroelektrodunda ölçülmüştür. Sonuçlar, NiO eklenmesi ile PdNiO/C katalizörünün zehirleneme etkisini artırdığını, ancak reaksiyon mekanizmasının değişmediğini göstermiştir. PdNiO/C katalizörünün zehirleneme etkisi üç yolla artırılabilir: (1) katalizör yüzeyindeki NiOOH, metanol oksidasyonu için katalizör bileşiminin aktivitesini artırır; (2) metanol dehidrasyonu için NiO'nun katalitik rolü; (3) metanol oksidasyonu için (düşük oksidasyon bölgelerinde) aktif türler-PdO'nun miktarıdır.

Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G., (2009); Metanolün farklı derişimlerinde 1 M NaOH çözeltisinde nikel ve nikel-bakır alaşımlı modifiye camısı karbon elektrot (GC/Ni ve GC/NiCu) üzerinde metanolün elektrooksidasyonu ac-impedans spektroskopisi yöntemi ile çalışılmıştır. Nyquist diyagramının ilk çeyreğinde iki yarım daire, GC/Ni üzerinde metanol oksidasyonu için yük transfer direnci ve adsorplanan ara ürünleri göstermektedir. GC/NiCu üzerinde metanol oksidasyonunda, yarım dairenin ikinci çeyrek dairede sonlanacağına işaret olarak negatif direnç göstermiştir. Farklı anodik potansiyel uygulayarak farklı impedans modelleri oluşmuştur. 0,49 V'tan daha yüksek potansiyelerde (ancak 0,58 V'tan düşük olması şartıyla), yalancı indüktif etki göstermiştir.

Abdel Hameed R.M., El-Khatip K.M., (2010); Metanolün elektrokatalitik oksidasyonu 0,1 M KOH çözeltisinde ticari karbon elektrot üzerine Ni-P ve Ni-Cu-P desteklenerek çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Elektriksiz çöktürme tekniği bu katalizörlerin hazırlanması ile benimsenmiştir. Oluşturulan örneğin katalitik aktivitesinde elektriksiz biriktirme parametrelerinin etkisi çalışılmıştır. Bunlar, çöktürme zamanı, pH ve sıcaklıktır. Taramalı elektron mikroskopu yöntemi, Ni-P yüzeyinde çok az pürüz neredeyse pürüzsüz ve sıkı bir yüzey olduğunu göstermiştir. Nikel ve fosfor miktarları azaltılıp, çöktürme çözeltisine bakır eklenmesi ile oluşturulan katalizör EDX ile incelenmiştir. Ayrıca, Ni-Cu-P/C örneğinin katalitik performansında iyilik fark edilmiştir. Bu durum bakır hidroksit/nikel hidroksit türlerinden kaynaklanmaktadır. γ -Ni(OH)₂

oluşumunu baskımlarken β -Ni(OH)₂ oluşumunu dengelemektedir. Oksidasyon akım yoğunluğunun tarama hızına karşı olan doğrusal değişimi difüzyon kontrollü davranışı göstermektedir.

Danaee I., Jafarian M., Mirzapoor A., Gobal F., Mahjani M.G., (2010); Galvanostatik çöktürmeyle hazırlanan nikel ve nikel-mangan alaşımlı modifiye grafit elektrotlar (G/Ni ve G/NiMn), alkali ortamda metanolün oksidasyonuna elektrokatalitik etkisi ve redoks prosesleri için çalışılmıştır. CV, EIS ve CA metotları çalışılmıştır. CV eğrilerinde, NiMn alaşımlı elektrot metanol oksidasyonu için belirgin bir etki göstermiştir. Nikel hidroksit oksidasyonunun pik akımının artması ile metanol varlığında katodik akım azalmıştır. Anodik pik akımları ile tarama hızının değişimi doğrusal olarak gözlenmiştir. Bu davranış, olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. CA sisteminde reaksiyon Cottrellian davranışını izlemiştir ve metanolün difüzyon katsayısı $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Mekanizma Ni^{3+} aktif bölgelerinin elektro-kimyasal oluşumu temeline dayanır. Kinetik veriler türetilmiştir.

Zhao Y., Yang X., Tian J., Wang F., Zhan L., (2010); Çok duvarlı karbon nanotüplerin üzerine iyi bir şekilde dağıtılarak Ni@Pd nanopartikülleri hazırlanmıştır (Ni@Pd/MWCNTs). Katalizörün yapısı ve kristallliği SEM, TEM, XPS ve XRD analizleri ile belirlenmiştir. İkili Ni@Pd/MWCNTs bileşiğinde, 0,5 M NaOH içinde metanol oksidasyonunun elektrokatalizi araştırılmıştır. MWCNT üzerine desteklenmiş Ni@Pd partikülleri, alkali çözeltilerde DMFC uygulamalarında portatif uygulamalar için umut vericidir.

Qiu C., Shang R., Xie Y., Bu Y., Li C., Ma H., (2010); Farklı bileşimlerde bir seri Pd-Ni ince filmleri, kalıpsız bir şekilde, camsı karbon elektrot (GCEs) üzerinde hazırlanmıştır. Çift potansiyel adımlı elektrodposition tekniği ve bileşimleri elektrodposition koşullarıyla kontrol edilmiştir. Örneğin, elektrolit çözeltisindeki nikel iyonlarına paladyum iyonlarını derişimlerinin oranı, çekirdekleşme ve gelişme zamanı gibi. SEM gözlemleri ve EDS analizleri, çöktürme koşullarıyla çeşitlenmiş Pd-Ni filmlerinin yapısal özelliklerini ve bileşimlerini göstermiştir. Pd-Ni filminin düşük maliyeti ve yüksek katalitik aktivitesi, alkali

ortamda metanol ve etanol oksidasyonu için elektrokatalizör olarak umut vaat etmektedir.

Nagashree K.L., Raviraj N.H., Ahmed M.F., (2010); Perklorik asit ortamında metanol oksidasyonu için karbon pasta elektrot (CPE) üzerinde elektropolimerizasyon ile elde edilen, poliindol (PIn) filmi içerisine dağılmış Pt mikropartiküllerinin elektrokatalitik aktivitesi, dönüşümlü voltametri, potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile araştırılmış ve gösterilmiştir. Sonuçlar, bu elektrotlar üzerinde elde edilen PIn filmleri, Pt ve Pt ile modifiye edilmiş CPE ile kıyaslandığında metanolün elektrooksidasyonu için oldukça iyi katalitik etki göstermiştir. Modifiye ve modifiye edilmemiş filmlerin yapısı ve bileşimi SEM ve EDX teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Tarama hızının etkisi, platin miktarı ve metanol derişimi, elektrotun aktivitesinde incelenmiştir. Farklı miktarlarda nikel ile Pt alaşımının etkisi çalışılmıştır. Metaller 1:1 oranında metal tuzu içeren çözeltilerden çöktürüldüğünde, metanol oksidasyonunun aktivitesi belirgin bir şekilde artmıştır.

Raof J-B., Karimi M.A., Hosseini S.R., Mangelizadeh S., (2010); Bu çalışmada, 6 mM setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) varlığında 20 mM monomer sulu çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri kullanılarak karbon pasta elektrot yüzeyinde m-toluidin elektropolimerize edilmiştir. Kronoamperometri tekniği kullanılarak (-1,0 V, Ag,AgCl,KCl (3 M)'e karşı 15 dakika süresince) 1,5 M NiSO₄ asidik çözeltisinden Ni (II) elektrokimyasal çöktürme ile polimer ile birleştirilmiştir. Sonuçlar, CTAB'nin nikelin metanol oksidasyonu üzerine katalitik etkinliğini belirgin bir şekilde arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, CTAB'nin derişimi, metanol derişimi, çöktürme zamanı, film kalınlığı ve metanol oksidasyonu üzerine monomer derişimi gibi birçok parametre çalışılmıştır. Sonuç olarak, bu, polimerik modifiye elektrot, yüksek akım yoğunluğu ile metanolü oksitleyebilir (40 mA cm⁻² nin üzerinde).

Telli E., Solmaz R., Kardaş G., (2011); Bu çalışmada, platin elektrot, alkali çözeltide metanolün elektrooksidasyonda anot materyali olarak kullanmak için nikel çinko banyosunda NiZn tabakasıyla kaplandı (Pt/NiZn). Metanol oksidasyonunda

elektrokatalitik ve gözenekli bir elektrot oluşturabilmek için % 30 luk NaOH çözeltisinde elektrot yüzeyindeki çinkolar uzaklaştırılmıştır. Kaplamanın yüzey bileşimi ve yapısı uzaklaştırma işleminden öncesinde ve sonrasında SEM, EDX yöntemleri ile belirlenmiştir. NiZn kaplı platin elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi 1 M NaOH içerisinde CV ve EIS teknikleri ile belirlenmiştir. Çeşitli tarama hızları ve sıcaklıklar çalışılmıştır. Sonuçlar, Pt/NiZn elektrotun metanol oksidasyonu için etkili bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Lu X., Hu J., Ford J.S., Wang Q., (2011); Boron doplanmış elmas elektrot üzerine desteklenmiş Pt-Ru alaşım nanopartiküllerinin elektrokatalitik özellikleri, metanol oksidasyonunda çöktürme koşulları çalışılmıştır. İki elementin eş zamanlı ve ardışık çöktürülmesi çalışılmıştır. Çöktürme yapılan elektrotların yüzey yapısı taramalı elektron mikroskopu ile karakterize edilmiştir. Her iki çöktürme metodu ile yapılan Pt-Ru ikili katalizör, sade platinden daha yüksek bir katalitik etki göstermiştir. Ayrıca eş zamanlı çöktürmeden oluşan tabaka, rutenyumun elektrokimyasal olarak çözünmesi bir problem olduğu için ardışık çöktürme ile hazırlanan elektrotlardan metanol oksidasyonu için daha yüksek kimyasal kararlılık ve katalitik aktivite göstermiştir. Çöktürme parametreleri üzerine katalitik özelliklerin bağılılığı belirlenmiştir.

Alcaide F., Alvarez G., Cabot P.L., Grande H-J., Miguel O., Querejeta A., (2011); Son zamanlardaki çalışmalarda, karbon destekli Pd-Pt elektrokatalizörlerinin DMFC’de CO ve metanol oksidasyonuna karşı elektrokimyasal davranışının detaylı karakterizasyonu sunulmuştur. Katalizör tabakası içinde iyonomer içeren teknik elektrotlar, bu amaçla hazırlanmıştır. CO ve metanol elektrooksidasyon reaksiyonları, asidik sıvı elektrolit ve katı polimer elektrolitlerde bimetalli destek nanopartiküllerinin elektrokatalitik davranışını kıyaslamak için test reaksiyonları olarak kullanılmıştır (gerçek yakıt hücresi uygulama koşulları). Deneysel sonuçlar, 25:75 Pd:Pt atomik oranıyla doğrudan metanol yakıt hücresinde en iyi performansı göstermiştir.

Jiang Q., Peng Z., Xie X., Du K., Hu G., Liu Y., (2011); DMFC için karbon elektrokatalizörleri üzerine desteklenmiş Pt nanopartikülleri (Pt/C kütle oranı % 60) farklı indirgenler ve destek karbonlarla sitrat-stabilize metoduyla

hazırlanmıştır. Katalizörler, XRD, TEM ve CV yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Karbon üzerinde platin nanopartiküllerinin boyutu sitrat eklenmesi ve indirgen optimizasyonu ile kontrol edilebilir ve karbon desteğinin yapısı katalizörün elektrokatalitik aktivitesi üzerine büyük etkiye sahiptir. BP2000 karbon üzerinde sitrat-stabilize Pt nanopartikülleri formaldehitte indirgenir ve elektrokatalitik aktif yüzey bölgesinde (EAS) 2 nm çapında 66,46 m²/g (Pt) en iyi performans göstermiştir.

Yan S., Zhang S., (2011); Aktifleştirilmiş karbon üzerinde desteklenmiş altın nanopartikülleri, AuCl₄⁻, amonyak ve AuCl₄⁻ ün reaksiyonuyla aktifleştirilmiş karbonun yüzeyine çöktürüldükten sonra KBH₄ ile hızlı indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Transmisyon elektron mikroskopu ve x-ray toz difraksiyonunun karakterizasyonu altın yüklemesinin artmasıyla altın nanopartiküllerinin (AuNPs) çapı azalmaktadır. EDX analizi Au/C katalizörünün Au miktarını belirlemede çalışılmıştır. % 20 Au içeren Au/C katalizörleri en yüksek yükleme verimine (%94,5) sahip olduğu sonuçlarla görülmüştür. Metanol oksidasyonu için Au/C katalizörünün katalitik aktivitesi CV yöntemi ile çalışılmıştır. Sonuçlar ışığında, metanol elektrooksidasyonu için aktif bölgeler (köşeler, kenarlar ve basamak bölgeleri) önerilmiştir.

Wang H., Wang R., Li H., Wang Q., Kang J., Lei Z., (2011); Yakıt hücresi teknolojisinde objektif anahtarlardan biri, elektrokatalizörde Pt yüklemeyi azaltmak ve aktiviteyi artırmaktır. Bu çalışmada, Pt ve PdC'un yakın ilgisiyle karbon destekli yalancı-iç-kabuk PdCu@Pt nanopartikülleri (PdCu@Pt/C), sulu çözeltide PtCl₆²⁻ ve PdCu/C alaşım nanopartikülleri arasında galvanik yer değiştirme reaksiyonu ile hazırlanmıştır. İç-tabaka yapısı aktarmalı elektron mikroskopu, X-ray difraksiyon, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri ile belirlenmiştir. PdCu@Pt/C elektrot oksijen indirgenmesi ve metanol oksidasyonuna özel artırılmış bir aktivite göstermektedir. Son sentez yolları oldukça kolay ve ekonomiktir. Düşük maliyet ve yüksek aktiviteyle katalizörün geniş bir skalada üretimi uygundur.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. MATERYAL

Elektrolit : 1,00 M KOH

1,00 M KOH + 0,10 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,25 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,50 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,75 M CH₃OH

1,00 M KOH + 1,00 M CH₃OH çözeltileri.

Çözeltiler yukarıdaki derişimlerde destile su ile Merck marka kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

Elektrotlar:

Çalışma Elektroları: Grafit (C) (0,283 cm²),

Nikel kaplı grafit (C/Ni),

Nikel-çinko kaplı grafit (C/NiZn),

Gümüş çöktürölmüş nikel-çinko kaplı grafit (C/NiZn/Ag),

Rutenyum çöktürölmüş nikel-çinko kaplı grafit (C/NiZn/Ru),

Paladyum çöktürölmüş nikel-çinko kaplı grafit (C/NiZn/Pd),

Platin çöktürölmüş nikel-çinko kaplı grafit (C/NiZn/Pt).

Referans Elektrot: Gümüş-gümüş klorür elektrot, Ag, AgCl/Cl⁻ (3,0 M KCl).

Karşı Elektrot : Platin levha (2 cm²)

Nikel Anot : Kaplamalarda anot olarak kullanılmıştır.

Uygulama Sıcaklıkları: 298, 303, 308, 313, 318, 323 K.

Princeton Applied Research (Model 362): Grafit yüzeyinin nikel ile kaplanmasında kullanılmıştır.

CHI 604 Electrochemical Analyzer (Seri No. 64721A): İmpedans eğrileri, Anodik akım-potansiyel eğrileri, dönüşümlü voltamogramlar ve amperometrik i-t grafiklerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (Carl Zeiss Leo 440 SEM Instrument):

Elektrotların yüzeylerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Termostat-Kriyostat (Nüve, BM 101): Çözeltilerin sıcaklığını kontrol etmek için kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı: Elektrotlar kaplandıktan sonra kaplama yüzeyinde oluşan oksitlerin indirgenmesi, elektrot yüzeylerinin temizlenmesi için kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici: Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Kaplamalar sırasında banyo çözeltisinin karıştırılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak grafit elektrotlar çapı 6 mm olan silindirik şekildeki grafit çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluklarda kesilip bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Grafit elektrotların yüzeyleri 320-1200 gritlik zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf sudan geçirilerek kullanılacak çözelti içerisine daldırılarak elektrokimyasal ölçümlere başlanmıştır.

Grafit yüzeyini nikel ile kaplamak için grafit zımparalandıktan sonra saf sudan geçirilip bekletilmeden nikel kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyosunun bileşimi: %30 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1,25 H_3BO_3 dir. Nikel kaplama için farklı kaplama akım yoğunlukları (25, 50, 100, 150, 200 mA cm^{-2}) ve farklı kaplama kalınlığı (10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 μm) çalışmaları yapılmıştır. Denemeler üçer defa tekrarlandıktan sonra akım yoğunluğu 100 mA cm^{-2} , kalınlık 20 μm olarak belirlenmiştir. Kaplamalar üç elektrot tekniği ile Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362) kullanılarak sabit akımda yapılmıştır. Kaplamalarda nikel karşı elektrot ve Ag, AgCl/Cl^- referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında ve banyo çözeltisi sabit hızda karıştırılarak yapılmıştır. Elektrot daldırıldıktan sonra bekletilmeden kaplamalara başlanmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yaklaşık olarak belirlenmiştir. Grafit elektrotun yüzeyi nikel ile kaplandıktan sonra banyo içerisinden çıkarılmış saf

su ile yıkanmış ve 1,00 M KOH çözeltisine daldırılmıştır. Kaplama yüzeyi iki elektrot tekniği kullanılarak doğru akım kaynağından 100 mA cm^{-2} sabit katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Elektrotun yüzeyi temizlendikten sonra hızlı bir şekilde çözelti içeren hücreye daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

Nikel-çinko banyosu hazırlamak için nikel banyosuna farklı miktarlarda (% 1, 3, 5, 8, 10 ve 15) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Her banyoda grafit kaplanmış ve % 30,00 luk NaOH çözeltisinde çinkolar uzaklaştırılmıştır. Elde edilen elektrotların dönüşümlü voltamogramlarından en yüksek akım değeri gösteren banyo denemeler üçer defa tekrarlandıktan sonra % 10 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlenmiştir. Nikel-çinko kaplı grafit elektrotu hazırlamak için grafit zımparalanıp saf sudan geçirildikten sonra nikel-çinko banyosuna daldırılmıştır. Banyo çözeltisinin bileşimi: %30 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1,25 H_3BO_3 ve %10 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dır. Kaplama üç elektrot tekniği ile Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362) kullanılarak sabit akımda yapılmıştır. Kaplamalarda nikel karşı elektrot ve Ag, AgCl/Cl^- referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında ve banyo çözeltisi sabit hızda karıştırılarak yapılmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yaklaşık olarak belirlenmiştir. Kaplama sonunda elektrot banyodan çıkarılıp öncelikle bir süre 1,00 M NaOH çözeltisi içerisinde bekletilip sonrasında ise toplamda 24 saat olacak şekilde %30'luk NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda elektrot çıkartılıp saf sudan geçirildikten sonra elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

Çöktürme yapılan elektrotlar için ise, $1 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ madde (gümüş, rutenyum, paladyum, platin) yüzeye çökecek şekilde iki elektrot tekniği ile C/NiZn elektrot üzerine 1 saat boyunca 1 mA akım uygulanarak çöktürme yapılmıştır. Çöktürme sonunda elektrotlar saf sudan geçirilip çözeltiye daldırılarak bekletilmeden ölçümler yapılmıştır.

3.2.2. Elektrotların Karakterizasyonu

Bütün elektrotlar dönüşümlü voltametri, SEM ve EDX teknikleri ile karakterize edilmiştir. Grafit yüzeyinde kaplamalar oluşturulduktan sonra kaplamanın bulunduğu yüzeyden yaklaşık 2 mm kalınlığında kesilerek SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

Dönüşümlü voltamogramlar CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl⁻ referans elektrotu kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar 1,00 M KOH çözeltisinde hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri aralığında değişik aralıklarda, değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹), değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) ve değişik metanol derişimlerinde (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) elde edilmiştir. SEM resimleri Carl Zeiss Evo 440 SEM cihazı ile alınmıştır.

3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

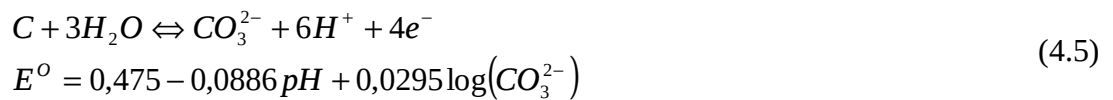
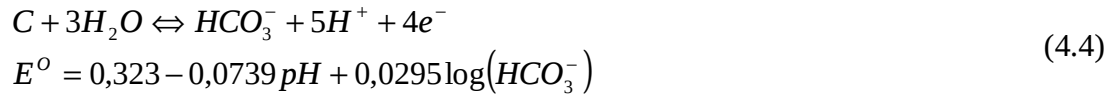
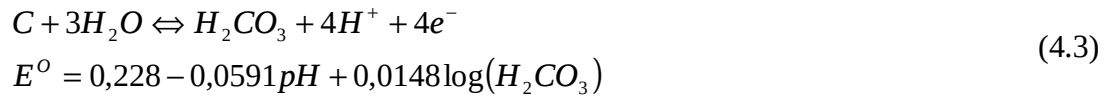
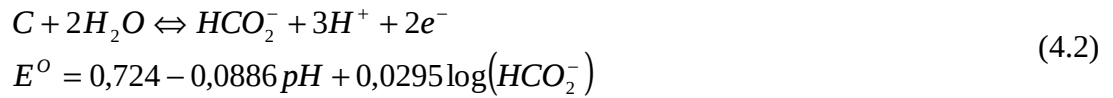
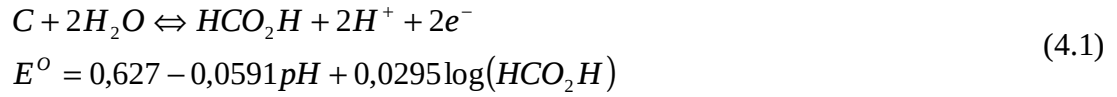
Çalışma elektrotlarının metanol oksidasyonuna etkisi dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve zamanla kararlılık testleri kronoamperometrik teknikler ile 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 298 K'de incelenmiştir. Bütün elektrokimyasal ölçümler CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl⁻ referans elektrotu kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

4.1.1. Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular

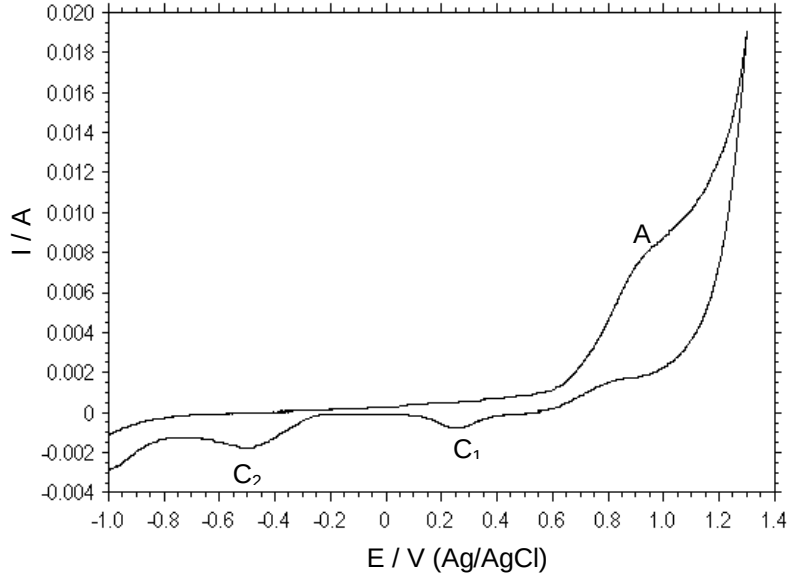
Grafitin elektrokimyasal davranışı, 25°C’de grafit-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri aşağıda verilmektedir (Pourbaix 1966):



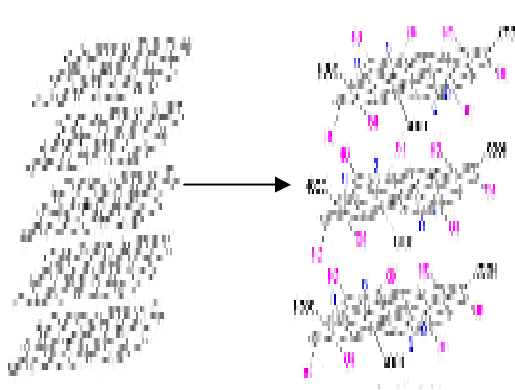
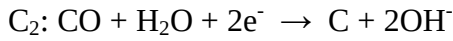
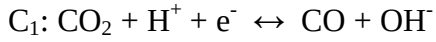
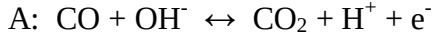
Sulu çözeltilerde pozitif potansiyellerde karbonun yükseltgenmesi ile karbon dioksit (CO₂), karbonik asit (H₂CO₃), bikarbonat (HCO₃⁻) ve (CO₃²⁻)’ların oksidasyon reaksiyonları yukardaki eşitlikler uyarınca gerçekleşmesi olasıdır (Pourbaix 1966).

Grafit elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen eğri incelendiğinde pozitif yönlü tarama sırasında 0,956 V’da (A), negatif yönlü taramada ise 0,250 V (C₁) ve -0,507 V’da (C₂) toplam üç tane pik oluşmaktadır. Oksidasyon pik akımı ise 8,36 mA dir. Anodik yönde tarama sırasında elektrot yüzeyinde karbon

oksidasyonu sonucu karbon dioksit ve karbonatlar oluşmaktadır. İndirgenme pikleri karbon dioksitten karbonatlara ve karbona indirgenme gerçekleşmektedir.

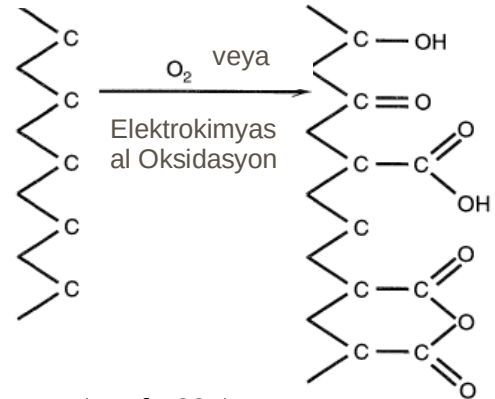


Şekil 4.1. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)



(Li ve ark., 2010)

GRAFİT

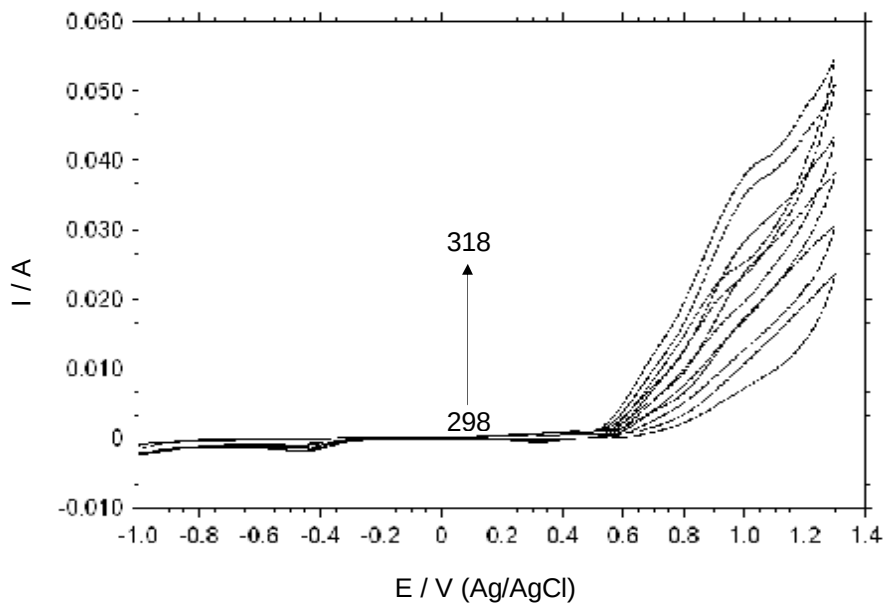


(Bard 1994)

Şekil 4.2. Grafitin alkali ortamda oksidasyonu

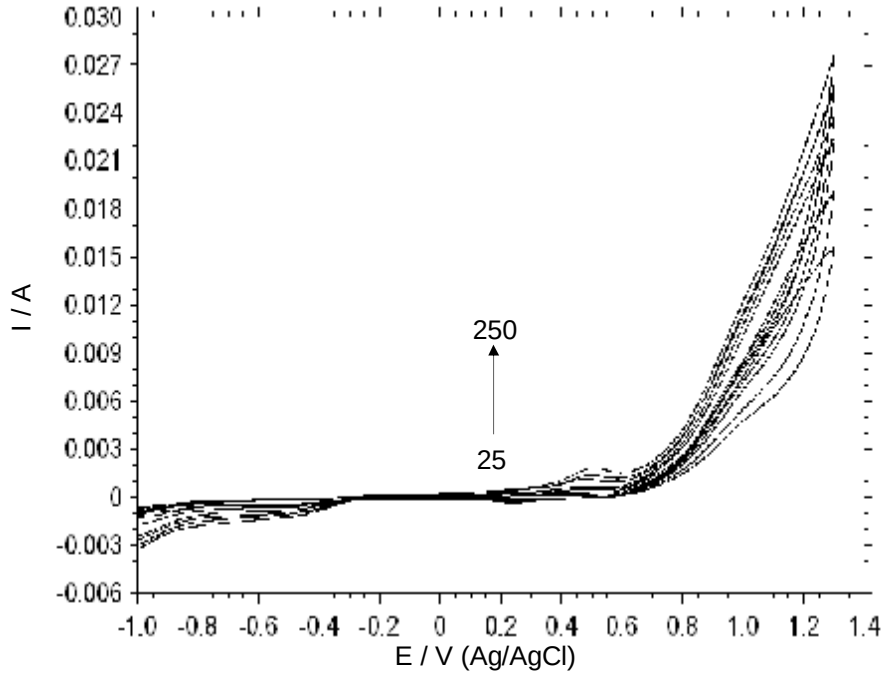
Şekil 4.2’de grafitin alkali ortamda oksidasyonu görülmektedir. Grafitin hekzagonal plakalı yapısı üzerine adsorplanan OH^- iyonları oksidasyonu başlatıp tabaka üzerinde $-\text{COOH}$ yapıları oluşturmuştur. Oksidasyonun devam etmesi durumunda bu yapı yerini CO_2 ’e bırakmaktadır (Samant ve ark. 2005; Li ve ark. 2010).

Şekil 4.3’de grafit elektrotta 1,00 M KOH + 1,00 M CH_3OH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ve farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318 ve 323 K) elde edilen dönüşümlü voltammogramlar verilmektedir. Elde edilen voltammogramlardan sıcaklığın artması ile pik akımlarının arttığı görülmektedir. En yüksek akım 0,039 A olup 323 K sıcaklığında görülmüştür.



Şekil 4.3. Grafit elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

Grafit elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında ($25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 \text{ mV s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, Şekil 4.4’de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre tarama hızının artması ile pik potansiyeli daha pozitif potansiyellere kaymakta ve pik akımı artmaktadır.



Şekil 4.4. Grafit elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)

Grafit elektrotta 1,00 M metanol içeren 1,00 M KOH içinde 298 K'de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.5'de verilmektedir. Şekil 4.5'de 'a' eğrisi metanolsüz ortamda, 'b' eğrisi ise metanol içeren ortamda elde edilmiştir. Grafit elektrotta, metanol oksidasyonu için pik oluşmamakla birlikte akımın artışı metanol oksidasyonunun varlığını göstermektedir. (Yong-Ping ve ark. 2007). Metanol molekülleri grafit yüzeyine adsorplanıp, 0,410 V'tan itibaren yükseltgenmektedir.

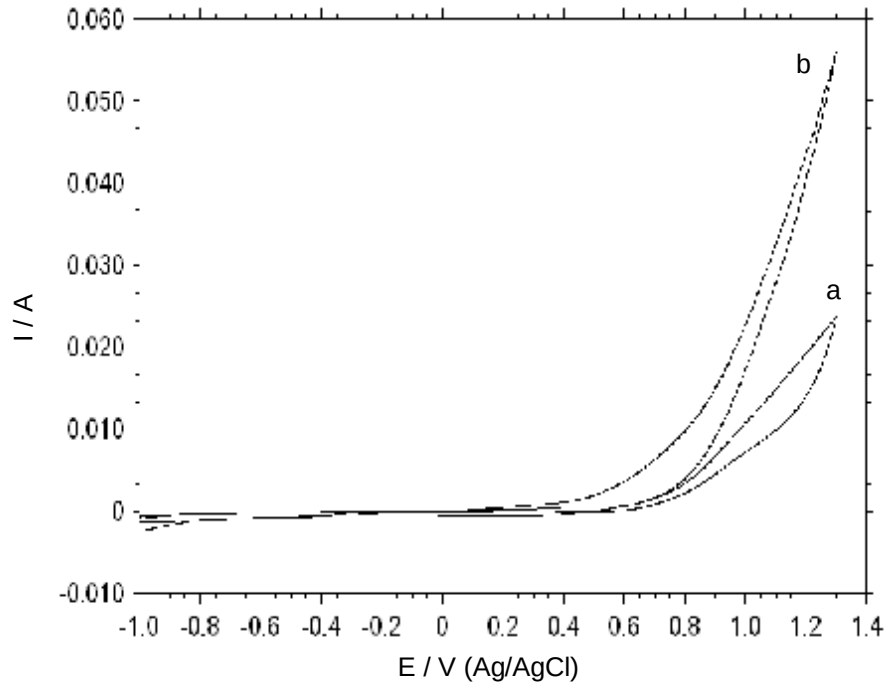
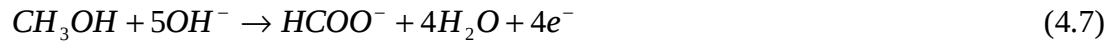
Asidik ve bazik ortamda 0,50 ve 1,00 V aralığında grafit yüzeyinde oluşan reaksiyon basamağı aşağıdaki şekilde verilmektedir (Samant ve ark. 2005; Tripkovic ve ark. 2002);



Bazik ortamda OH^- iyonları katalizör olarak rol oynamaktadır. OH^- iyonunun varlığında metanol oksidasyonu daha yüksek akım değerleri ile gerçekleşmektedir.

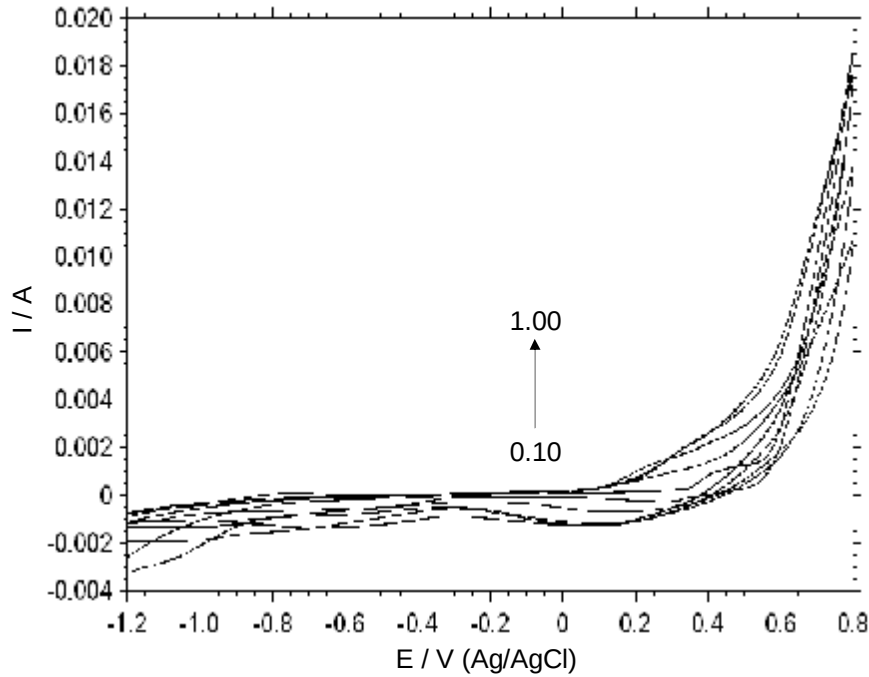
Hem asidik ortamda hem de bazik ortamda yapılan çalışmalar sonucunda, OH_{ads} türlerinin olmadığı durumda, metanol oksidasyonu esnasında metanolün dehidrojenasyon ürünleri zehirlenme etkisi göstererek katalizörü deaktifte edip, metanol oksidasyon reaksiyonunu kısıtlamaktadır (Anderson ve ark. 2003; Conway ve ark. 2002).

Bazik ortamda grafit elektrot üzerinde metanol oksidasyonun dört elektron ve format anyonunun oluşması ile gerçekleştiği ileri sürülmektedir (Raouf ve ark. 2010).



Şekil 4.5. Grafit elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Farklı derişimlerde metanol içeren bazik ortamda grafit elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafit elektrotta metanol oksidasyonu için pik oluşmamakla birlikte derişimin artışı ile oksidasyon akım değerlerinde artış olması oksidasyon varlığını göstermektedir.



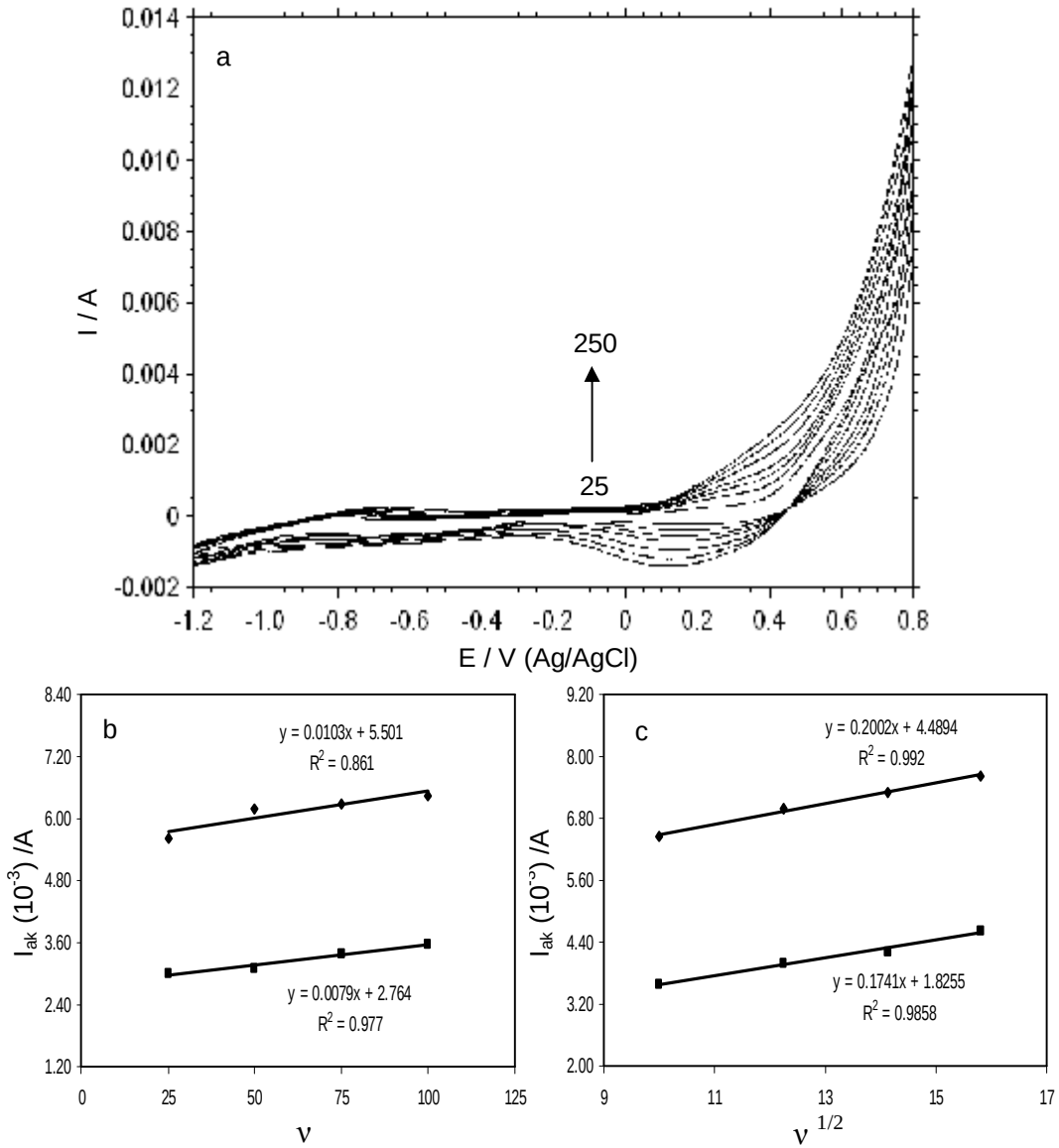
Şekil 4.6. Grafit elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Grafit elektrotta 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında ($25\text{-}250 \text{ mV s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, Şekil 4.7.a'da verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre tarama hızının artması ile anodik ve katodik potansiyellerde daha pozitif potansiyellere kayma ve pik akımlarında artış görülmektedir. Anodik ve katodik akımların düşük tarama hızına karşı grafiği Şekil 4.7.b'de verilmektedir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftlerinin elektrokimyasal aktivitesine işaret etmektedir. Bu grafikten, aşağıdaki eşitlik kullanılarak, redoks türlerinin yüzeye kaplanması (Γ) belirlenebilir (Bard ve Faulkner 2001).

$$I_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4RT} \right) n A \Gamma \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8'de n : transfer edilen elektron sayısı, F : Faraday sabiti ($\approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$), R : ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), A : elektrot yüzey alanı ve T ise sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Şekil 4.7.b'deki anodik doğrunun eğiminden, Γ ,

Eşitlik 4.8'den $3,87 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi Şekil 4.7.c'de görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. a) Grafit elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 mV s^{-1}) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s^{-1}) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s^{-1}) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K)

Farklı ortam sıcaklıklarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.8.a’da görülmektedir. Sıcaklığın artması reaksiyonu hızlandırarak akımın artmasına neden olmuştur. Sıcaklığın artması ile metanol moleküllerinin hareketlilikleri artar ve elektrot yüzeyine adsorplanmaları daha hızlı gerçekleşir. Böylece metanol oksidasyon reaksiyonu da daha hızlı olmaktadır.

Bir kimyasal reaksiyonda genel hız bağıntısı aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\text{Hız} = k.C^m \quad (4.9)$$

Burada k: hız sabiti, C: konsantrasyon, m: reaksiyon derecesidir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda ise hız yerine pik akım değerleri kullanılabilir. Sıcaklıkla pik akımının değişiminden aktivasyon enerjisi aşağıdaki şekilde bulunabilir.

Elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$I = n F V \quad (4.10)$$

n: transfer edilen elektron sayısı

F: Faraday sabiti

V: kimyasal reaksiyon hızı

$$V = k C^m \quad (4.11)$$

k: reaksiyon hız sabiti

C: konsantrasyon

m: reaksiyon derecesi

4.10 ve 4.11 numaralı denklemler birleştirilirse;

$$I = n F k C^m \quad \text{elde edilir.} \quad (4.12)$$

$$\text{Ve akım } I = n F k (C) e^{-\alpha n f \eta / RT} \quad (4.13)$$

şeklinde yazılabilir.

Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius bağıntısına göre aşağıdaki gibidir.

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (4.14)$$

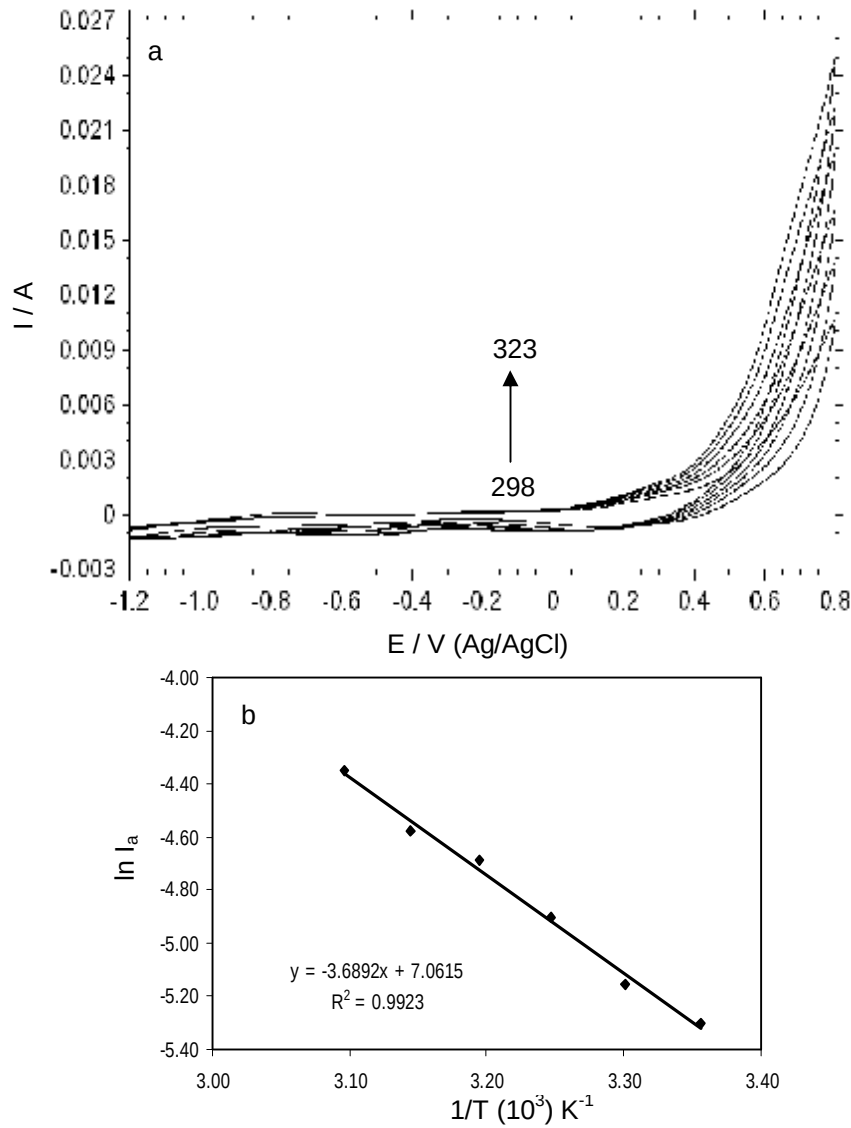
Denklem 4.14 logaritmik formda yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4.15)$$

4.13 ve 4.15 numaralı denklemler birleştirilirse elektrokimyasal bir reaksiyon için akım, aktivasyon enerjisi, sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren denklem elde edilir.

$$\ln i = sbt - \frac{E_a}{RT} \quad (4.16)$$

Eşitlik 4.16'daki Arrhenius bağıntısı uyarınca Şekil.4.8.b'den metanolün grafit elektrot üzerinde elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 30,67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. a) Grafit elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298-323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

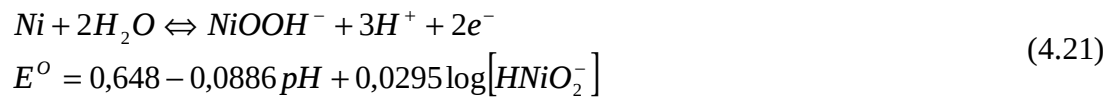
Çizelge 4.1’de grafit elektrotta farklı metanol derişimleri için hesaplanan kinetik parametreler verilmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi derişimle azalmıştır.

Çizelge 4.1. Grafit elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	9,03x10 ⁻¹¹	2,14x10 ⁻¹⁰	2,93x10 ⁻¹⁰	3,23x10 ⁻¹⁰	3,87x10 ⁻¹⁰
Ea (kJ mol ⁻¹)	38,141	35,222	34,863	31,794	30,672

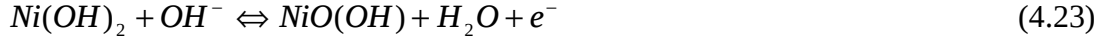
4.1.2. Nikel Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular

Nikel elektrot için 25°C de, nikel-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri aşağıda verilmiştir (Pourbaix 1966):



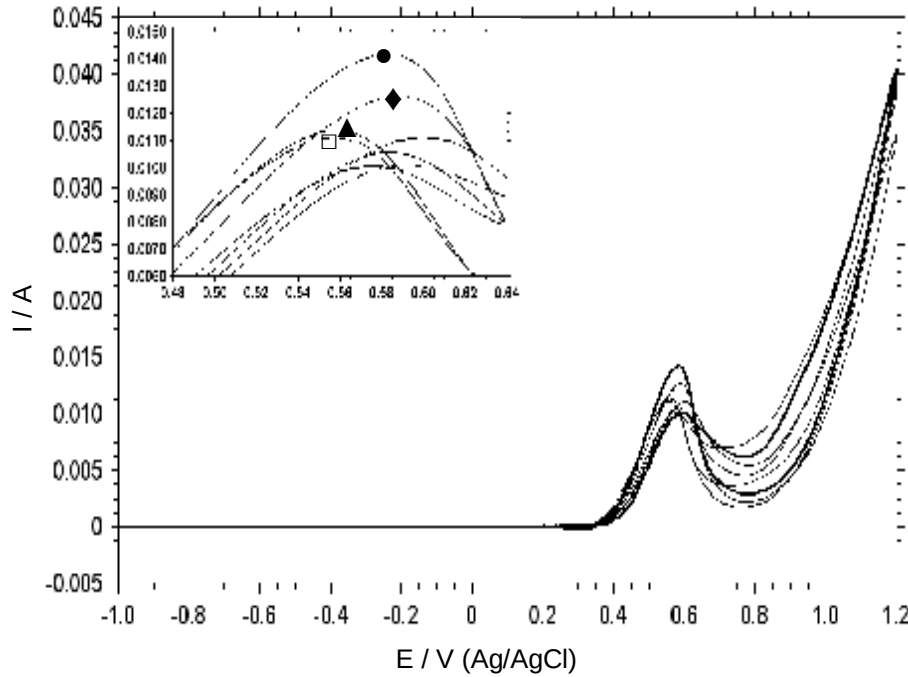
Alkali ortamda nikel, metal yüzeyinde Ni(OH)₂'ler şeklinde bulunur (Abdel Rahim ve ark 2004). Yüzeydeki Ni(OH)₂'ler pozitif potansiyelerde α-Ni(OH)₂'ten β-Ni(OH)₂'e dönüşürler. Ni(OH)₂'ler NiO(OH)'e dönüşürken bir yükseltgenme piki meydana gelir. Bu yükseltgenme reaksiyonu Eşitlik 4.23'de verilmiştir (Norby 1999):





Ni(OH)_2 'in yüzey tabakasına giren OH^- lar kalın bir NiO(OH) tabakasının oluşumuna öncülük ederler ve Ni(OH)_2 / NiOOH geçişi meydana gelir.

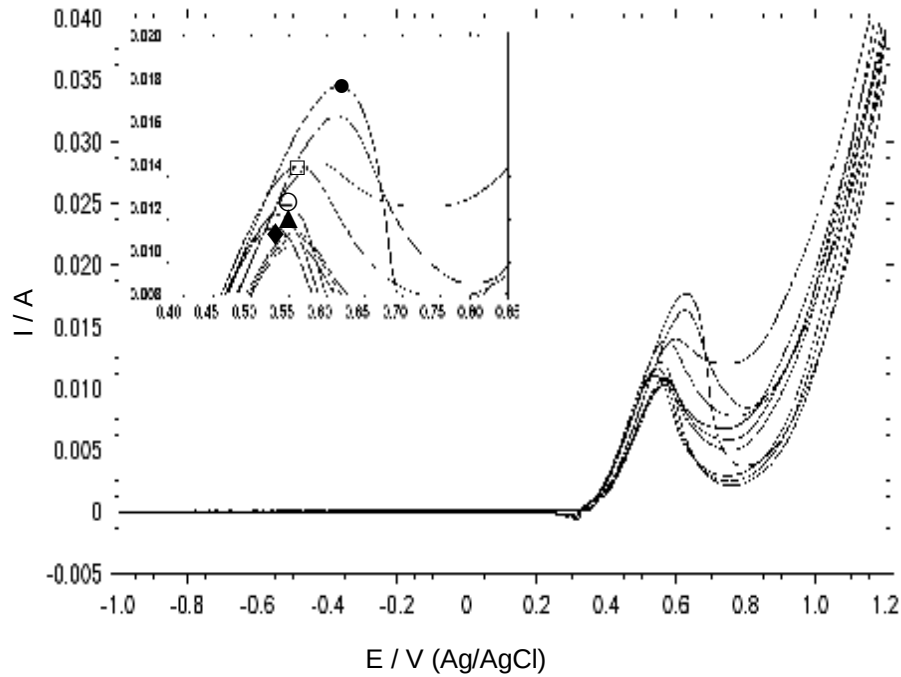
Grafit yüzeyinin nikel kaplanmasında en uygun akım yoğunluğunu belirlemek için, 50, 100, 150 ve 200 mA cm^{-2} da kaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.9'da 298 K'de 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içinde alınan dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Elde edilen verilerden, metanol oksidasyon piki için en yüksek akım yoğunluğu değeri 100 mA cm^{-2} de oluşmuştur. Grafiti nikel kaplamak için 100 mA cm^{-2} nin en uygun akım yoğunluğu olduğu Şekil 4.9'da görülmektedir. Bu akım yoğunluğunun altında ve üstünde akım değerleri azalmaktadır. Bu sebeple grafiti nikel kaplamak için 100 mA cm^{-2} uygun akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içinde farklı akımlarda (50 (♦), 100 (●), 150 (▲) ve 200 (□) mA.cm^{-2}) kaplanmış C/Ni elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Genelde çok yüksek akım yoğunluğu ile çöktürme yapıldığında, yüksek akım yoğunluğu çöktürme prosesini hızlandırdığından daha küçük nikel kristalleri oluşmaktadır (Abdel Rahim ve ark. 2004).

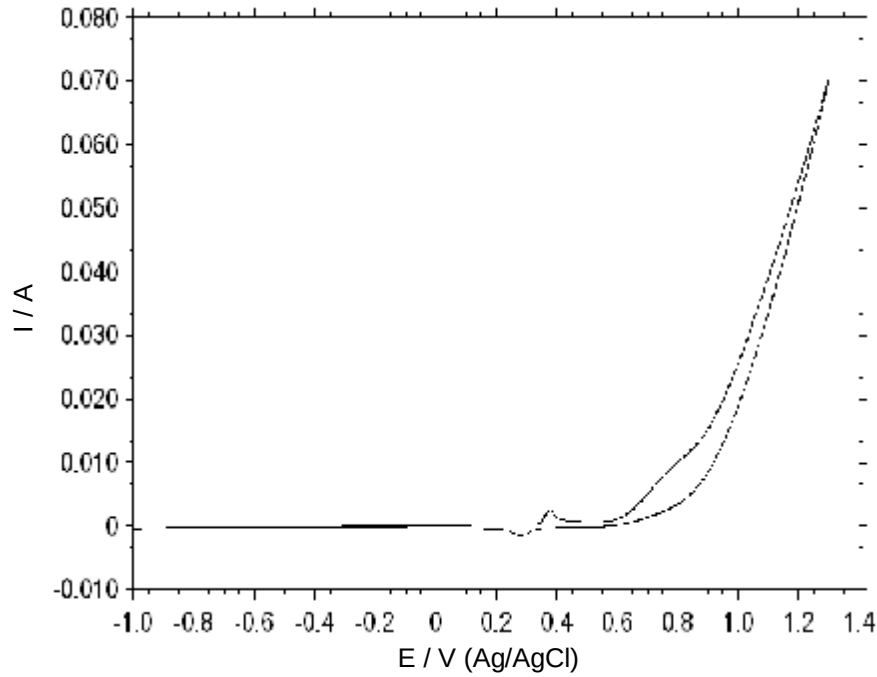
Nikel kaplamada en uygun kalınlığı belirlemek için grafit yüzeyine, 20, 25, 30, 40 ve 50 μm kalınlıklarda kaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.10'da 298 K'de 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içinde değişik kalınlıklarda nikel kaplı grafit elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Şekilde en yüksek oksidasyon akım değeri 20 μm de elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı arttıkça oksidasyon akımı azalmaktadır. Metanol oksidasyon akımının azalmasına kaplama kalınlığının artması ile yüzeyde porözitenin azalması ve aktif bölgelerin kapanması neden olabilmektedir (Taraszewska ve ark. 1994). Ayrıca çok fazla kalınlıkta NiOOH'i katalizleyen NiO'lerin ortamda az olması ve bu oluşan pasif filmin aktif bölgeleri kapatarak zayıf iletkenlik sağlamasıdır. Bunun yanı sıra çok kalın yüzeylerde oluşan film tabakası zamanla mekanik özelliğini yitirebilmektedir (Vaze ve ark. 1997).



Şekil 4.10. 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içinde 100 mA cm^{-2} de farklı kalınlıklarda (20 (●), 25 (◆), 30 (▲), 40 (□) ve 50 (○) μm) kaplanmış C/Ni elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

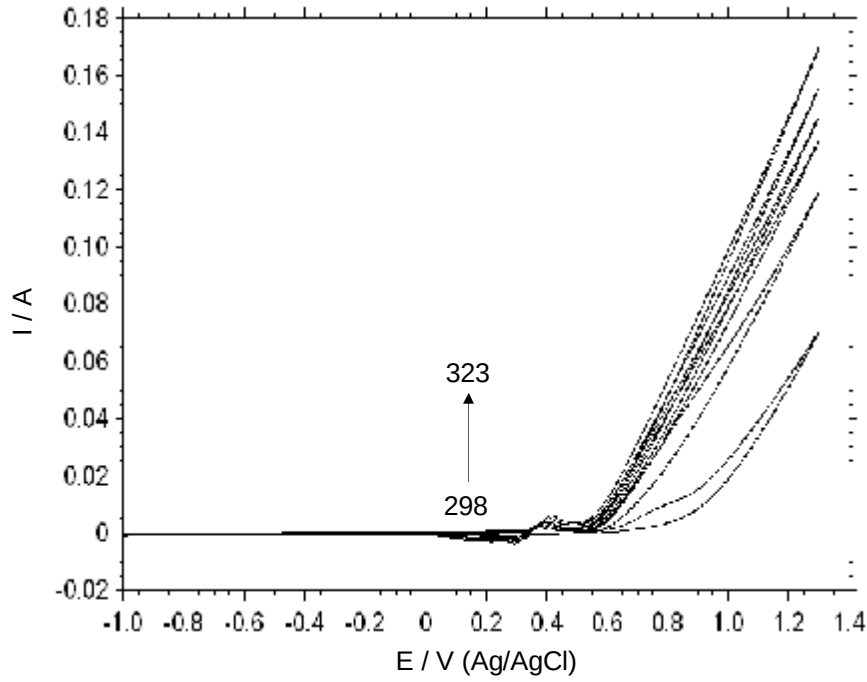
Şekil 4.11'de C/Ni elektrotta 1,00 M KOH içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Bu voltamogramda iki yükseltgenme ve bir indirgenme olmak üzere üç pik

oluşmaktadır. Dönüşümlü voltamogram geniş aralıkta alındığı için -0,780 V'ta elde edilen oksidasyon piki net görülmemektedir. Bu pik Eşitlik 4.22'de verilen Ni/Ni^{2+} dönüşümüne karşılık gelmektedir (Seghiover ve ark. 1998 ; Weininger ve ark. 1963). Pozitif yönlü taramaya devam edildiğinde -0,60 V ile 0,30 V potansiyel aralığında $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 'in $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 'e dönüşümü gerçekleşmektedir (Vukovic ve ark. 1994). 0,377 V'ta görülen pik ise Eşitlik 4.23'deki $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ (Ni(OH)_2 'in NiOOH 'e) dönüşümüne karşılık gelmektedir (Fleischmann ve ark. 1971; Vukovic ve ark. 1994). Yaklaşık 0,49 V'tan itibaren görülen akım artışı ise oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır. Geri yönde tarama esnasında 0,289 V potansiyelde oluşan pik ise $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (NiOOH 'in Ni(OH)_2 'e) dönüşümüne karşılık gelmektedir (Vukovic ve ark. 1994).



Şekil 4.11. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/Ni elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

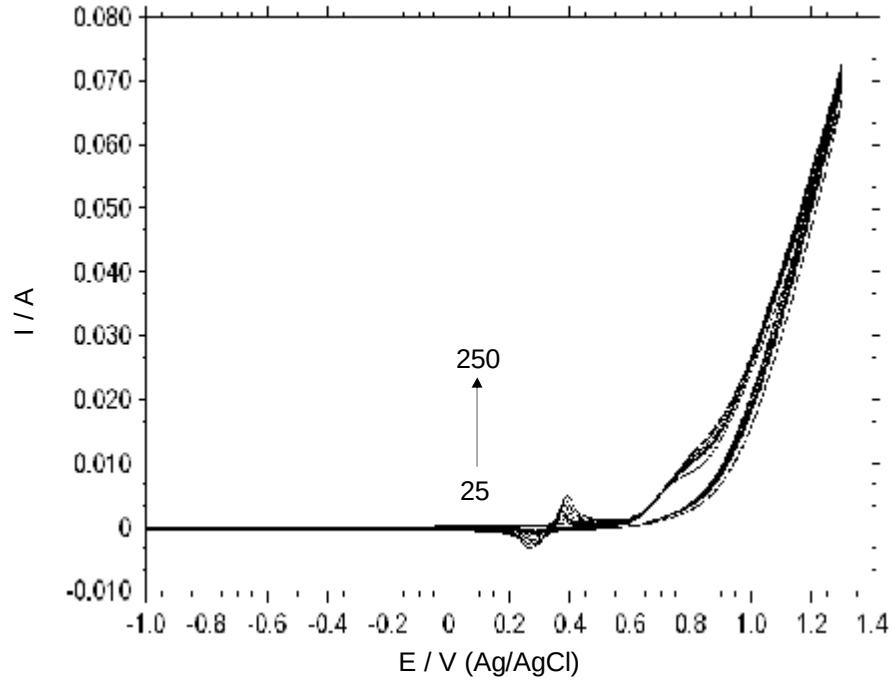
Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.12'de verilmektedir. Sıcaklığın artması reaksiyonu hızlandırarak akımın artmasına neden olmuştur.



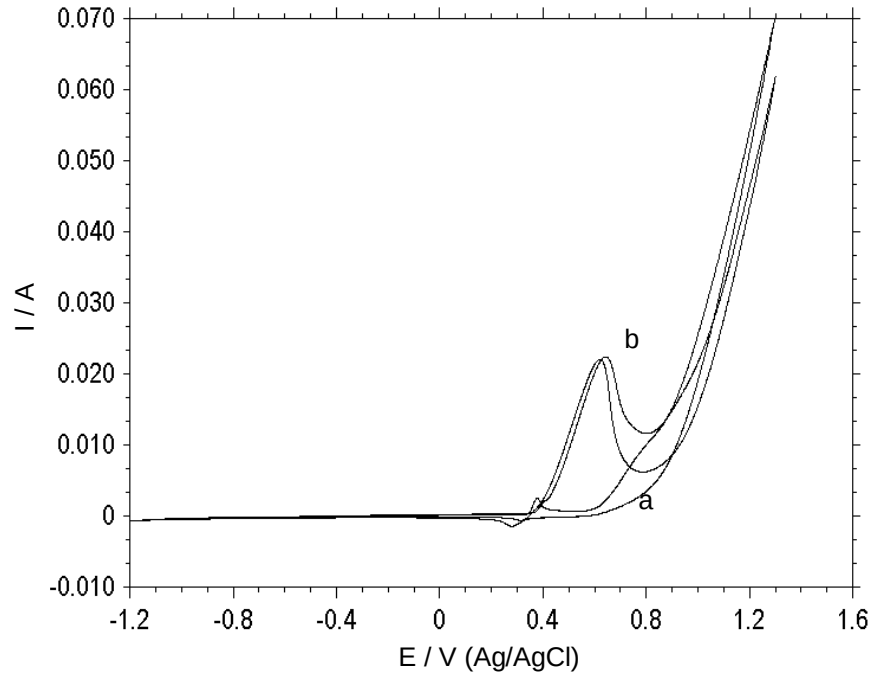
Şekil 4.12. C/Ni elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298-323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

C/Ni elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında ($25\text{-}250 \text{ mV s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.13’de görülmektedir. Tarama hızının artması ile nikelin redoks çiftlerine ait piklerin akım değeri artmaktadır.

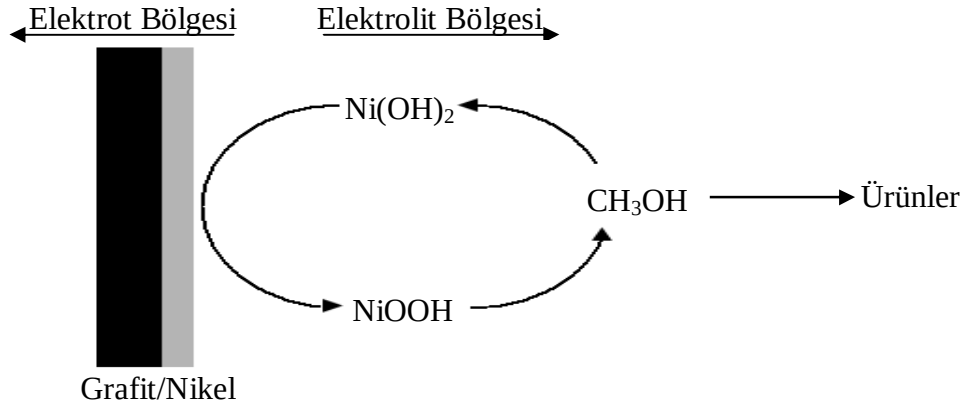
C/Ni elektrotta 298 K’de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.14’de verilmektedir. ‘a’ eğrisi metanolsüz ortamda, ‘b’ eğrisi ise metanol içeren ortamda elde edilmiştir. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde ileri yönlü taramada 0,603 V’ta $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ dönüşümüne ait oksidasyon pikinin maksimum noktası görülmektedir. $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ dönüşümü sırasında Ni^{3+} türleri ile birlikte metanol molekülleri oksidasyona uğramaktadır. Geri dönüşte 0,302 V’ta indirgenme piki görülmektedir. Pik potansiyeline göre, bu pikin $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ dönüşümüne ait indirgenme piki olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. C/Ni elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)



Şekil 4.14. C/Ni elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)



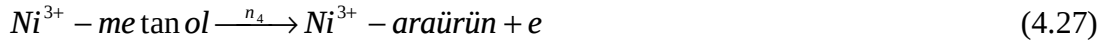
Şekil 4.15. Grafit/Nikel elektrot üzerinde metanolün katalitik oksidasyonu (Khalil ve ark. 2005)

Şekil 4.15’de C/Ni elektrot üzerinde metanol oksidasyonu görülmektedir. Elektrokimyasal hücre elektrot ve elektrolit bölgesi olmak üzere iki bölgeden oluşmuştur. Elektrot yüzeyinin elektrolit ile birleştiği noktada oksidasyon gerçekleşmektedir. Yüzeydeki nikel okside olup devamında metanol oksidasyona uğramaktadır. Metanol oksidasyonu sadece anodik değil aynı zamanda katodik döngünün başında da gerçekleşmektedir. C/Ni yüzeyine adsorplanan metanol molekülleri, Ni^{2+} nin Ni^{3+} e oksidasyonuna paralel olarak yüksek potansiyellerde oksidasyona uğramaktadır (Danaee ve ark. 2008).

Yüzeyde nikel türlerinin redoks geçişi Eşitlik 4.24’de verilmektedir;



Metanol, Ni^{3+} ile birlikte oksidasyona uğrar.



Eşitlik (4.25) ve (4.26) Fleischmann’a ait bir mekanizmadır. Eşitlik (4.27) ve (4.28) de ise, Ni^{3+} , metanol oksidasyonu için aktif yüzey olarak kullanılmıştır. $Ni(OH)_2$ ’ in oksidasyon potansiyelinden çok daha pozitif bir potansiyelde metanol

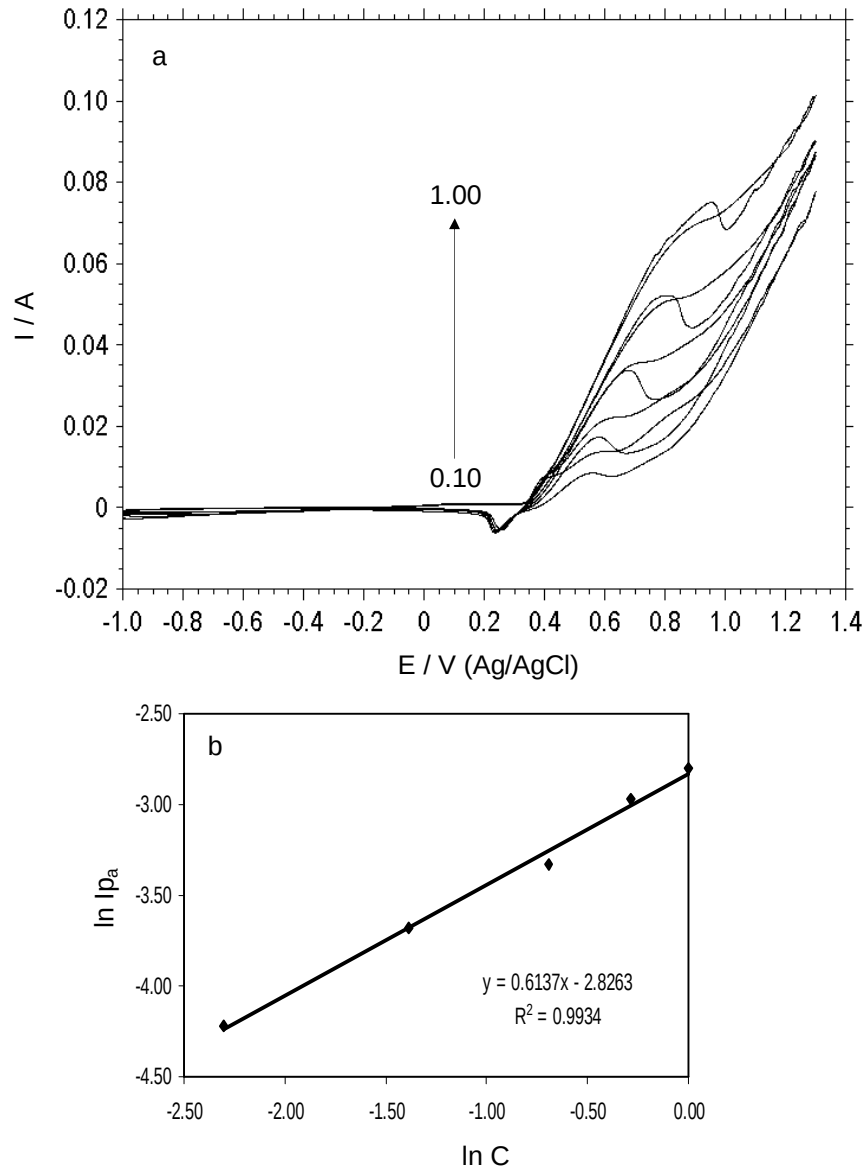
oksidasyonu için yeni bir oksidasyon piki gözlenmesi Eşitlik (4.27) ve (4.28) ile açıklanabilir.

Farklı derişimlerde metanol içeren bazık ortamda C/Ni elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.16.a'da verilmiştir. Derişimin artması pik akımının artmasına pik potansiyelinin ise pozitif değerlere doğru kaymasına neden olmuştur. Pik potansiyelinin pozitif kayması elektrotlar üzerindeki aktif merkezlerin daha fazla molekül ile paylaşılması ile açıklanabilir. Derişimin artması ile anodik akımlarda artış görölmektedir. Bu durum, aktif merkezlerin metanol molekülleri tarafından doyurulmasından kaynaklanmaktadır (Raoof ve ark. 2010). Yüksek derişimlerde yüksek oksidasyon akımı sebebiyle IR düşüşü gerçekleşebileceği literatürde verilmiştir (Abdel Rahim ve ark. 2004). Şekil 4.16.b'de Eşitlik 4.29'a (Abdel Rahim ve ark. 2004) göre pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir.

$$Oran \equiv I = kC^n$$

$$\log I = \log k + n \log C \quad (4.29)$$

I: metanol oksidasyonu pik akımı, k: reaksiyon hız sabiti, C: metanol çözeltisinin derişimi ve n: reaksiyon derecesidir. Buna göre doğrunun kaymasından, C/Ni elektrot için metanol oksidasyon reaksiyonu hız sabiti değeri 0,059 olarak hesaplanmıştır.

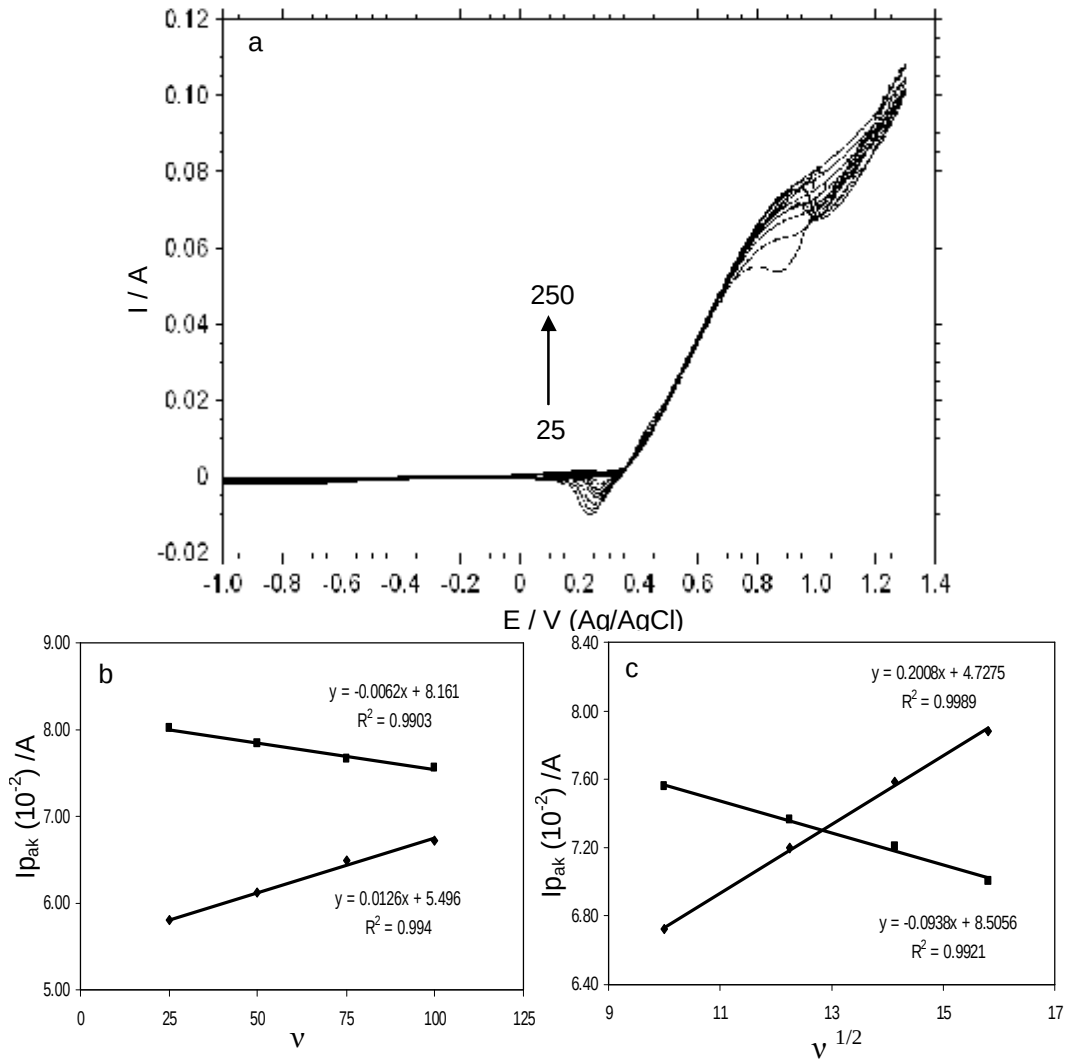


Şekil 4.16. a) C/Ni elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

C/Ni elektrotta 1,00 M KOH + 1,00 M CH₃OH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.17.a’da verilmektedir. C/Ni elektrot üzerinde metanol oksidasyonunda öncelikle Ni²⁺/Ni³⁺ dönüşümü gerçekleşir. Metanol molekülleri, katalizör görevi gören Ni³⁺ yüzeyine adsorbe olarak okside olurlar. Oksidasyon son basamakta format anyonu oluşuncaya kadar devam eder. Burada oksidasyon OH⁻ iyonları ile sağlanır (Khalil ve ark. 2005). Oksidasyon basamaklarında H₂O molekülleri çıktığından dolayı reaksiyon aynı zamanda dehidrojenasyon (su çıkışı) reaksiyonudur.

Şekil 4.17.a’da tarama hızının artması ile nikelin redoks çiftlerine ait piklerin akım değerinin arttığı görülmektedir. Aynı şekilde metanol oksidasyonuna karşılık gelen pik akım değerleri de artmıştır. Ayrıca metanol oksidasyon potansiyelleri pozitif değerlere kaymıştır. Yüksek akım değerlerinde IR düşüşü nedeniyle potansiyellerin daha pozitive kaymış olabileceği literatürde verilmiştir (Abdel Rahim ve ark. 2004). Tarama hızının artması ile, Ni³⁺ ve metanol moleküllerinin arasındaki yer değiştirme daha hızlı olmaktadır. Yer değiştirme esnasında metanol moleküllerinin yüzeyde oksidasyonu gecikerek oksidasyon daha pozitif potansiyelde gerçekleşir (Habibi ve ark. 2011). Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olmaktadır. Bu nedenle metanol oksidasyon hızı artmaktadır. Tarama hızının artmasıyla akım değerlerinin artması olayın difüzyon kontrollü olduğunu gösterir.

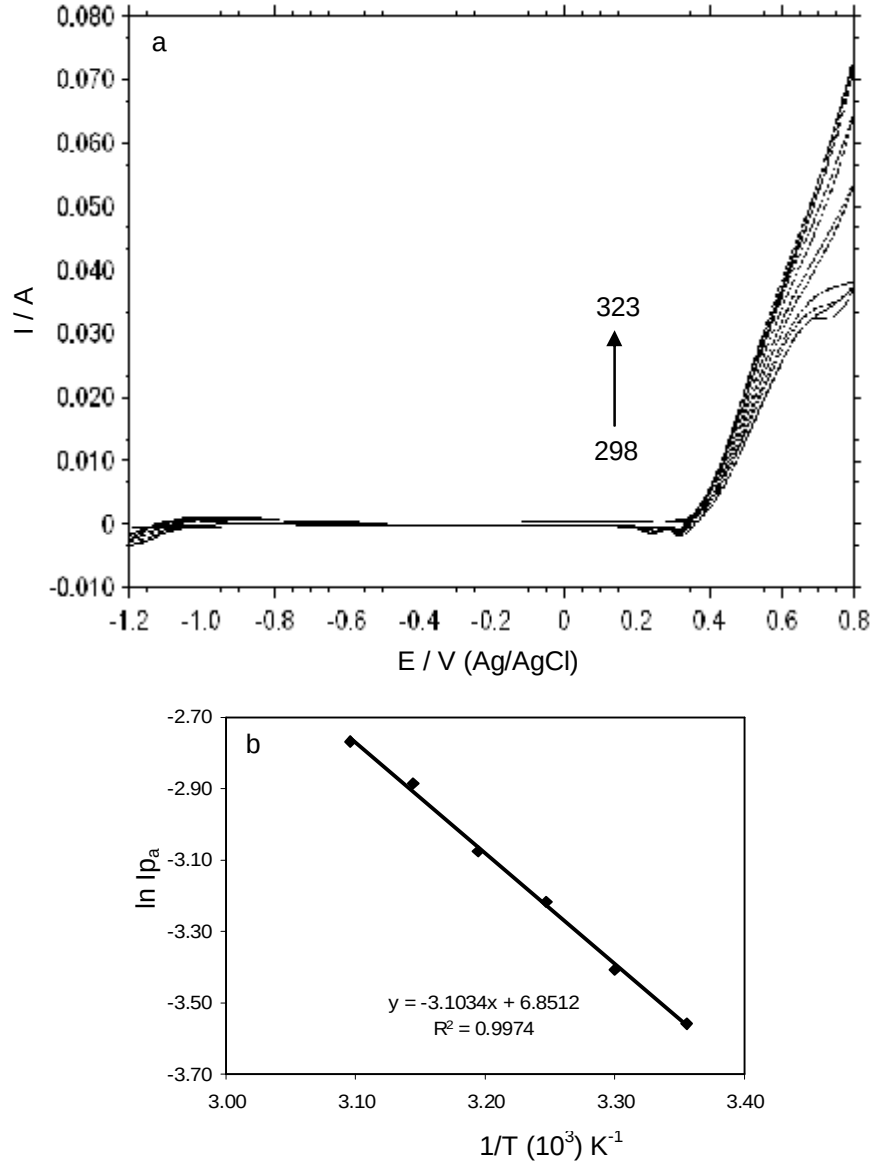
Şekil 4.17.b’de anodik ve katodik pik akımlarının düşük tarama hızlarına karşı olan değişim grafiği görülmektedir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftlerinin elektrokimyasal aktivitesine işaret etmektedir. Şekil 4.17.b’deki doğrunun eğiminden, Γ değeri, Eşitlik 4.8 kullanılarak $4,74 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.17.c’de ise, anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. a) C/Ni elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 $mV s^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 $mV s^{-1}$) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 $mV s^{-1}$) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi

Nikel kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.18'de verilmiştir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artması oksidasyonu katalizlemektedir. Yüksek sıcaklıklarda IR düşüşü daha fazla meydana geldiğinden dolayı potansiyeller sıcaklık arttıkça daha pozitif değerlere kaymıştır. En yüksek sıcaklık olarak 323 K kullanılmıştır. Metanolün kaynama sıcaklığı göz önüne alınarak (64,5 $^{\circ}C$) daha

yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Metanolün C/Ni elektrot üzerindeki oksidasyon aktivasyon enerjisi değeri $25,801 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. a) C/Ni elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298-323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)
b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

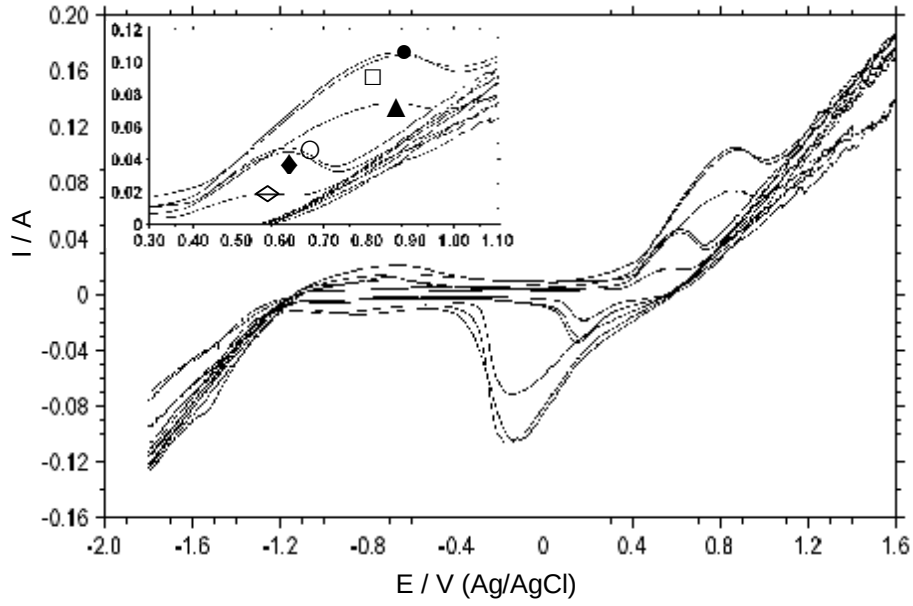
C/Ni elektrotta farklı derişimler için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.2’de verilmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi derişimle azalmıştır.

Çizelge 4.2. C/Ni elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

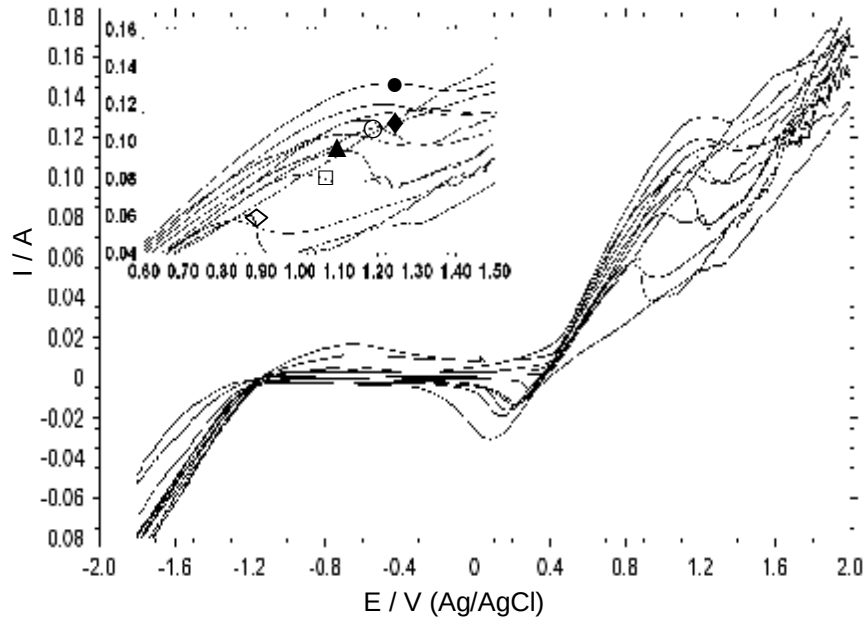
Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	1,58x10 ⁻⁹	2,37x10 ⁻⁹	2,86x10 ⁻⁹	3,23x10 ⁻⁹	4,74x10 ⁻⁹
Ea (kJ mol ⁻¹)	36,179	33,459	32,904	28,036	25,802

4.1.3. Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular

Metanol oksidasyonu için anot yüzeyinde kullanılacak olan katalizörün önemi çok büyüktür. Katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve düşük maliyetli olması beklenmektedir. Platin, soy olması ve elektrokimyasal reaksiyonlarda etkin olması nedeniyle tercih edilen bir elektrokatalizördür. Ancak platinin endüstriyel uygulamalar için pahalı olması ve yüzeyinde CO gibi güçlü adsorbe türlerin oluşması gibi nedenler metanol oksidasyonunda kullanımında sorun oluşturmaktadır (Tripkovic ve ark. 1998). Birçok araştırmacılar platinden daha ucuz ve kolay bulunabilen bir elektrot olan grafiti tercih etmişlerdir. Grafitin yüzeyine yapılan çeşitli kaplamalar metanol oksidasyonu açısından elektrokatalitik etki oluşturmaktadır. C/Ni elektrot metanol oksidasyonu için elektrokatalitik etki göstermiştir. Elektrot yüzeyini büyüterek katalitik etkiyi artırmak için, nikel banyosuna çinko eklenip, alkali ortamda çinkonun uzaklaştırılmasıyla yeni elektrotlar oluşturulmuştur. Farklı oranlarda çinko iyonu içeren banyolar hazırlanmıştır. Bu banyolar standart nikel banyosu içerisine % 1, 3, 5, 8, 10 ve 15 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eklenmesi ile oluşturulmuştur. Grafit elektrot bu banyolarda kaplanıp, % 30'luk NaOH çözeltisi içerisinde çinkolar uzaklaştırılmıştır. Çinko uzaklaştırılmış elektrotların 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.19'da verilmektedir. Elde edilen voltamogramlardan, 1,00 M KOH ortamında % 10 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren banyoda elde edilen elektrotun oksidasyon pik akımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı banyolarda kaplanan elektrotların metanol oksidasyonuna etkisini belirlemek için 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içeren ortamda dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.20'de çinko uzaklaştırılmış elektrotların 1,00 M KOH+ 1,00 M metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Metanollü ortamda da aynı şekilde, % 10 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren banyoda kaplanan elektrotun metanol oksidasyon pik akımının daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 4.19 ve 4.20 den elde edilen sonuçlardan, % 10 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın standart nikel banyosuna eklenmesi ile hazırlanan banyoda bütün deneyler gerçekleştirilmiştir.

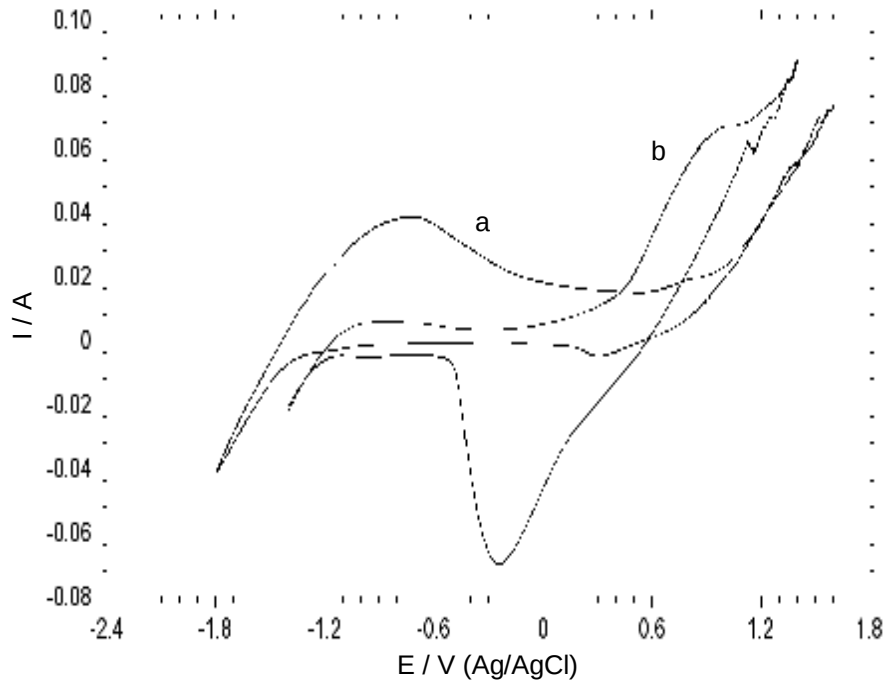


Şekil 4.19. 1,00 M KOH içinde C/NiZn elektrotta farklı çinko oranı (% 1 (▲), 3 (○), 5 (◆), 8 (□), 10 (●) ve 15 (◇) g) içeren nikel-çinko banyolarında alınan dönüşümlü voltamogramlar($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)



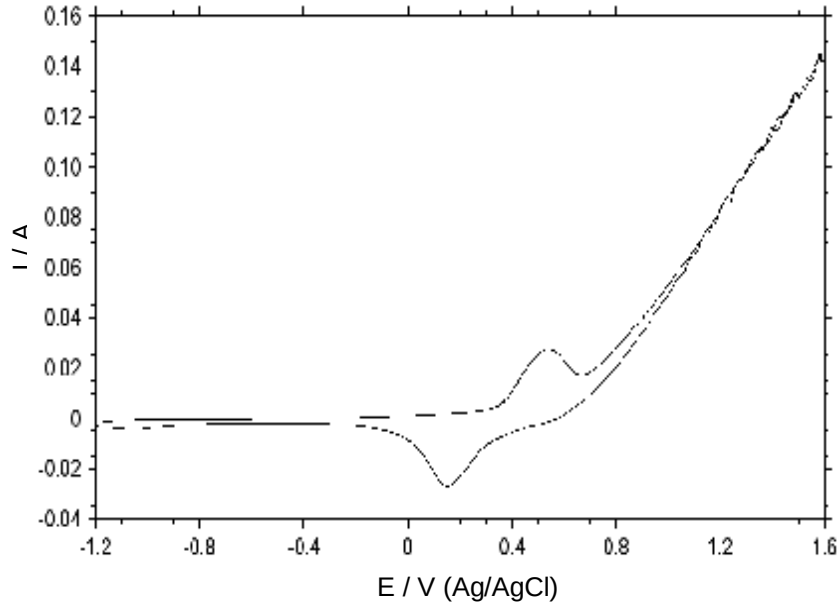
Şekil 4.20. 1,00 M KOH + 1 M Metanol içinde C/NiZn elektrotta farklı çinko oranı (% 1 (▲), 3 (○), 5 (◆), 8 (□), 10 (●) ve 15 (◇) g) içeren nikel-çinko banyolarında alınan dönüşümlü voltamogramlar($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Grafit elektrot nikel-çinko banyosunda kaplandıktan sonra çinkolar uzaklaştırılmadan önce 1,00 M KOH çözeltisi içerisine daldırılıp dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Şekil 4.21.a'da görülmektedir. Buna göre -0,736 V'ta Zn/Zn^{2+} oksidasyonuna karşılık gelen pik görülmektedir. Alkali ortamda $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oluşmaktadır. % 30'luk NaOH çözeltisinde 24 saat bekletilen elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.21.b'de verilmektedir. Şekilde aynı potansiyel bölgesinde çinkoya ait piklerin kaybolduğu görülmektedir.



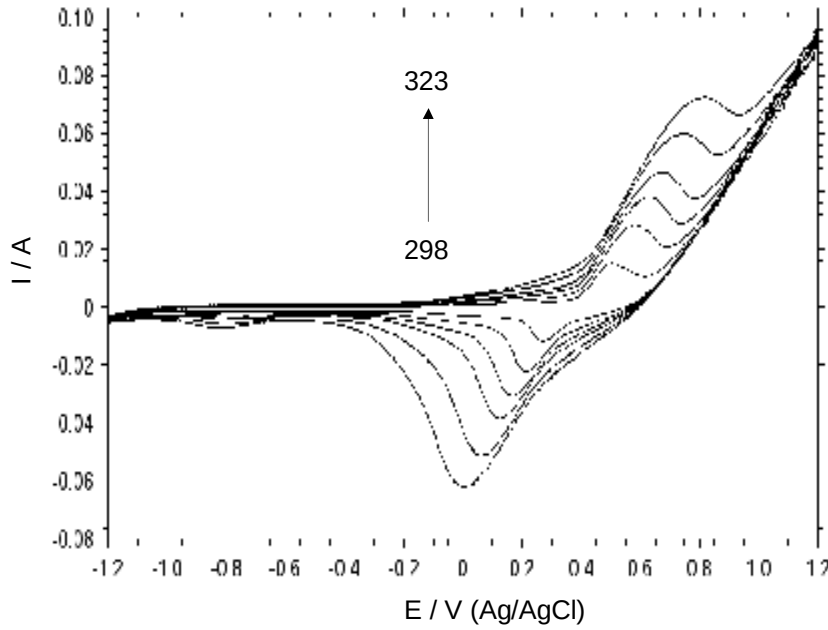
Şekil 4.21. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen (a) çinko uzaklaştırılmamış nikel-çinko kaplı grafit elektrot (b) çinko uzaklaştırılmış nikel-çinko kaplı grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.22'de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde alınan C/NiZn elektrotun dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. 0,410 V ve 0,254 V'ta bir çift redoks piki oluşmuştur. Bu pikler $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ dönüşümüne aittir.



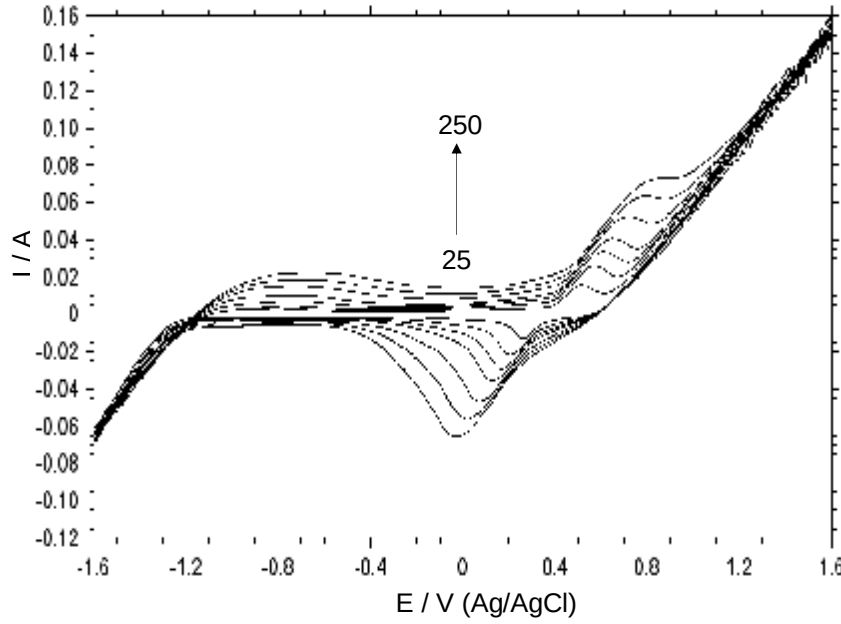
Şekil 4.22. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Farklı ortam sıcaklıklarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.23'de görülmektedir. Sıcaklığın artması reaksiyonu hızlandırarak akımın artmasını sağlamıştır.



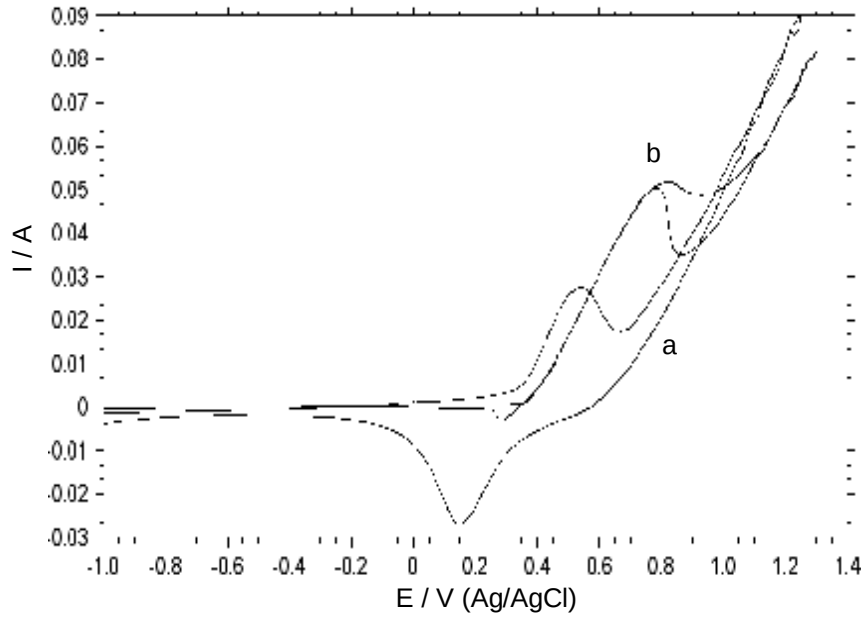
Şekil 4.23. C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

C/NiZn elektrotta 1,00 M KOH içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.24’de verilmektedir. Tarama hızının artması ile nikel a ait pik akımlarında artış ve potansiyellerde pozitif kayma görülmektedir. Aynı zamanda katodik bölgede de negatif doğru pik potansiyellerinde kayma olmuştur.



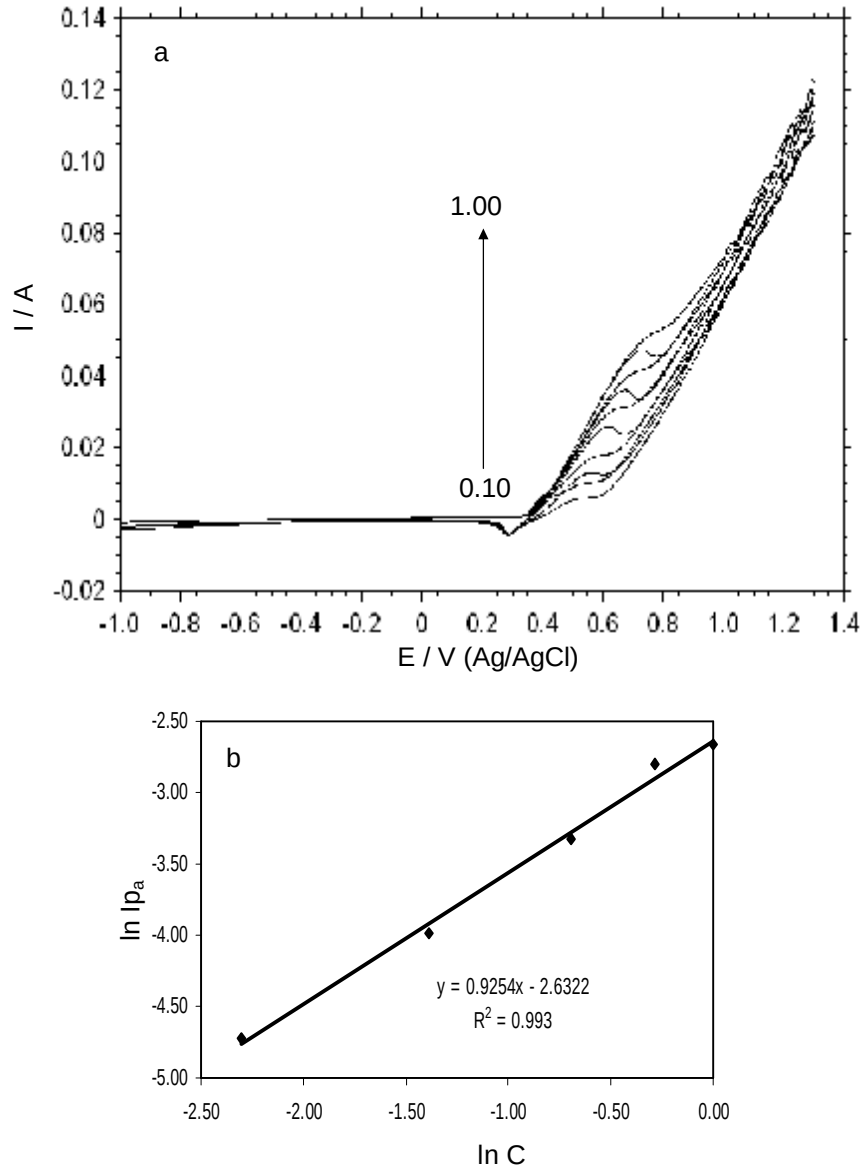
Şekil 4.24. C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.25.a C/NiZn elektrotta 1,00 M KOH içerisinde, Şekil 4.25.b ise 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Şekil 4.25.a’da sadece nikelin redoks çiftine ait anodik ve katodik pikler mevcuttur. Şekil 4.25.b’de ise nikelin oksidasyon piki metanolün oksidasyon piki tarafından gölgelenmiştir. Öyle ki geri dönüşte de metanole ait oksidasyon piki devam etmiş ve nikel oksihidroksitin indirgenme piki ile sonlanmıştır.



Şekil 4.25. C/NiZn elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

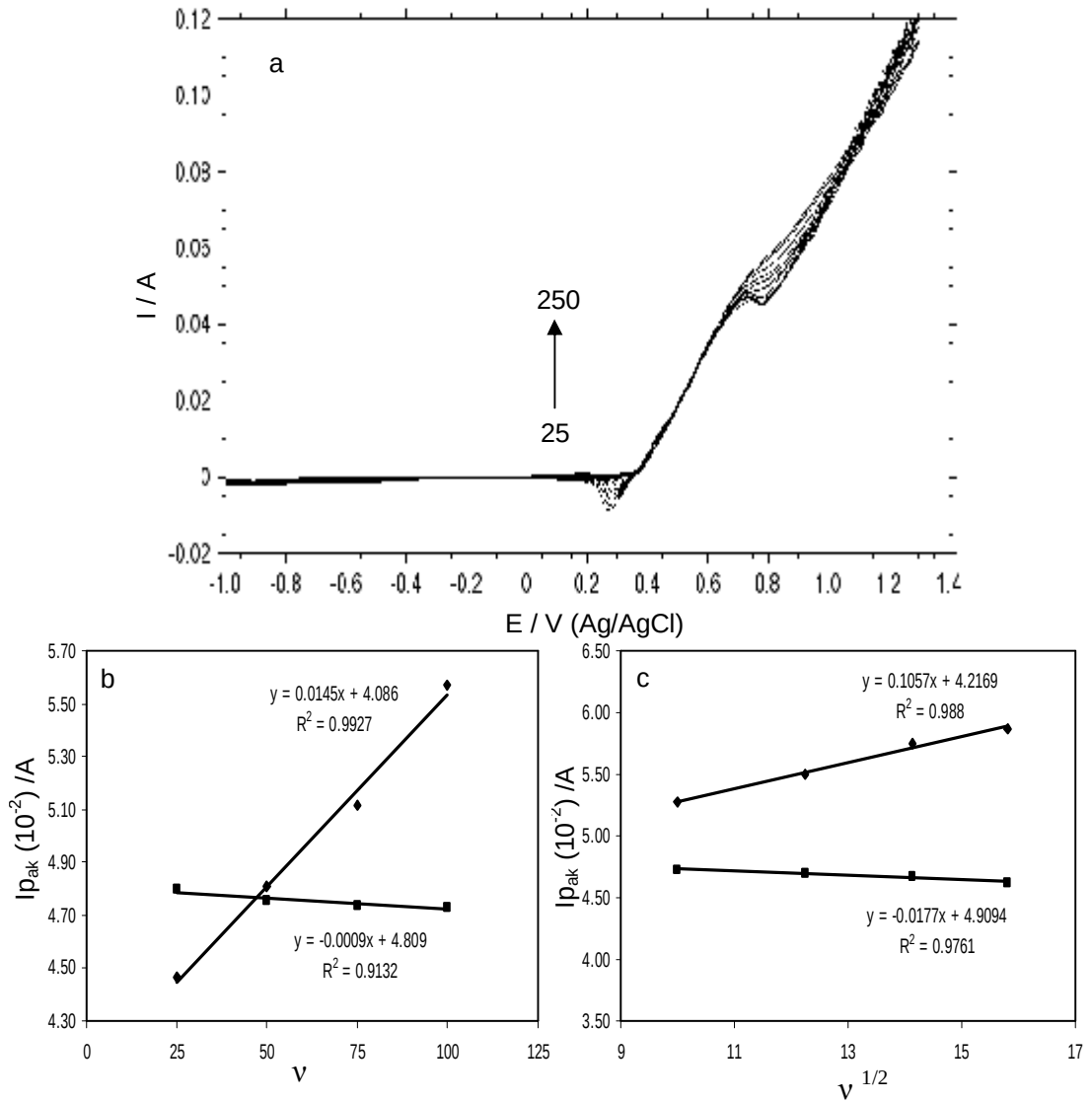
Şekil 4.26.a C/NiZn elektrotta farklı metanol derişimlerinde elde edilen voltamogramları verilmektedir. Derişimin artmasına bağı olarak oksidasyon pik akımları artmakta ve pik potansiyelleri kaymaktadır. İleri ve ters yönde elde edilen oksidasyon pik akımlarının birbirine yakın olduğı görülmektedir. Ters taramada elde edilen pik akımlarının ileri yönde elde edilen pik akımına yakın olması oksidasyonun devam ettiğini göstermektedir. Şekil 4.26.b’de metanol derişimlerinin doğal logaritması ile metanol oksidasyon pik akımlarının doğal logaritmasına karşı elde edilen grafik görülmektedir. Grafik hemen hemen doğrusallık göstermekte ve kinetik olarak reaksiyon hız sabiti eşitliğine uymaktadır. Buna göre C/NiZn elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,0719 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.26. a) C/NiZn elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

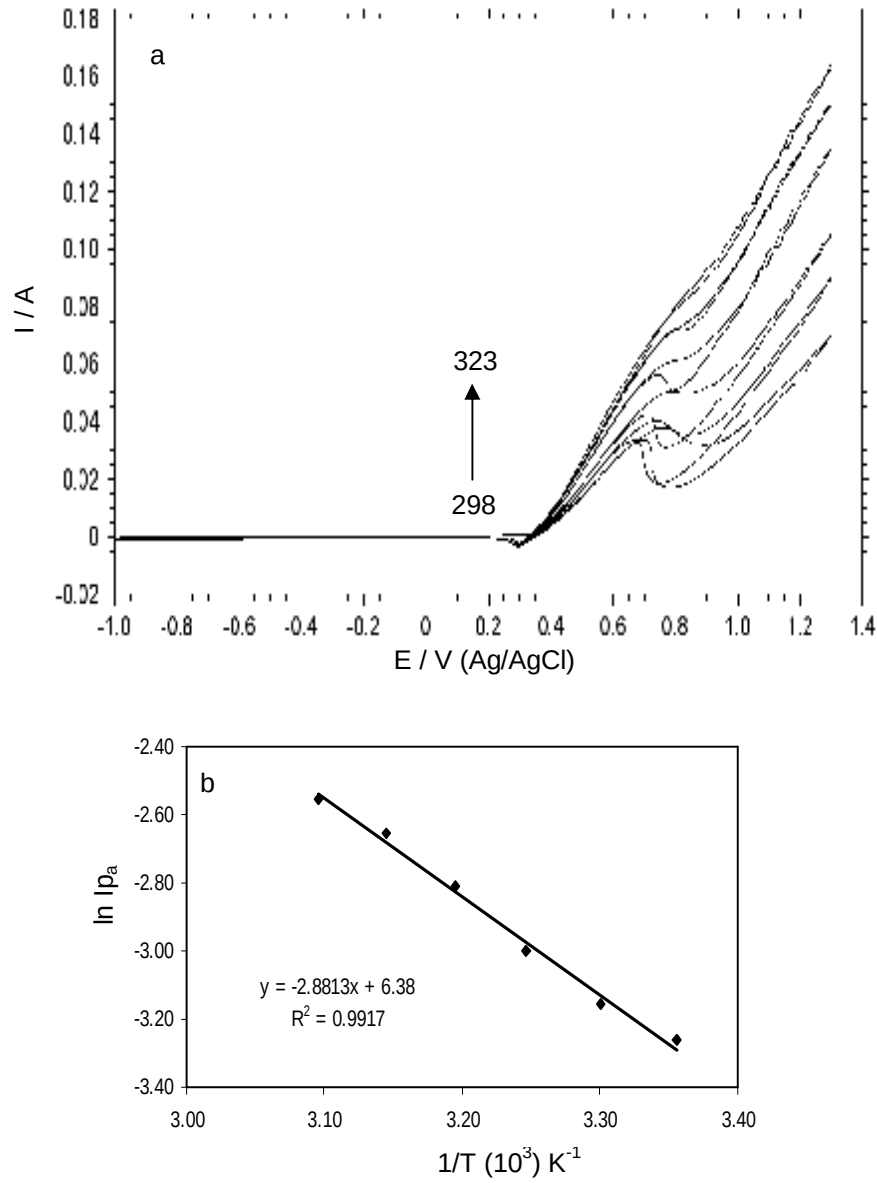
1,00 M metanol içeren ortamda C/NiZn elektrotta farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.27.a'da görülmektedir. Düşük tarama hızlarında katodik pik akımları oldukça düşüktür. Tarama hızının artmasıyla katodik pik akımları negatif bölgede artmaktadır. Yüksek tarama hızlarında $Ni(OH)_2$ 'in oksidasyon potansiyelinden çok daha pozitif bir potansiyelde metanol oksidasyonu

için bir pik gözlenmektedir. Şekil 4.27.b’de anodik ve katodik pik akımlarının düşük tarama hızlarına karşı olan değişim grafiği görülmektedir. Değişimin doğrusal olması bu elektrot üzerinde metanol oksidasyonunun, difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.27.b’deki doğrunun eğiminden, Γ değeri, Eşitlik 4.9’dan yararlanılarak $5,45 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.27.c’de ise, anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın elektrokimyasal-kimyasal (EC’) bir katalitik prosesin tipik bir şekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. a) C/NiZn elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 $mV s^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 $mV s^{-1}$) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 $mV s^{-1}$) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi

Nikel-çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.28’de verilmiştir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. 1,00 M metanol için aktivasyon enerjisi 23,955 $kJ mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.28. a) C/NiZn elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298-323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

Çizelge 4.3’de ise C/NiZn elektrotta farklı derişimler için hesaplanan kinetik veriler görölmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değeri derişimle azalmıştır.

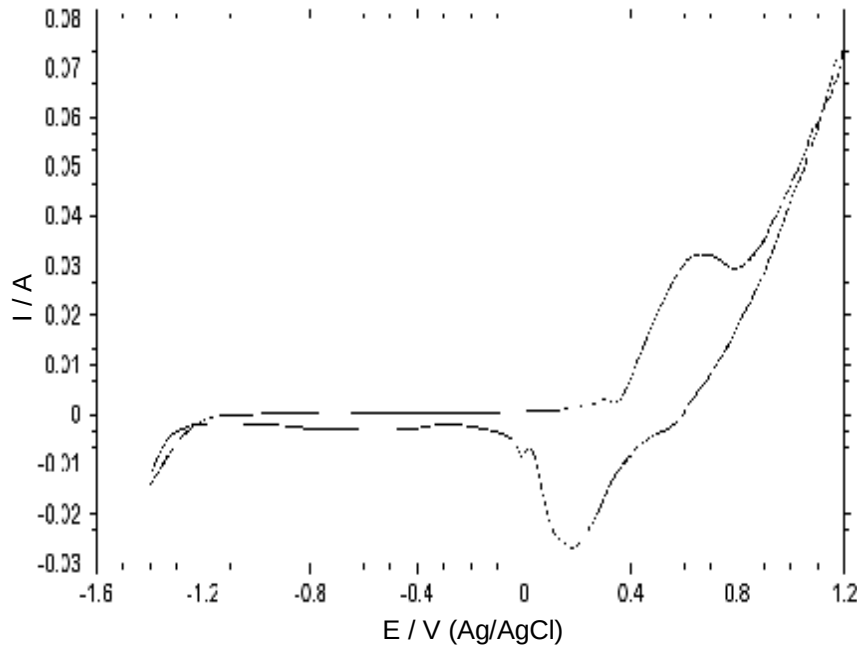
Çizelge 4.3. C/NiZn elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	1,96x10 ⁻⁹	2,82x10 ⁻⁹	3,38x10 ⁻⁹	3,99x10 ⁻⁹	5,45x10 ⁻⁹
Ea (kJ mol ⁻¹)	31,152	30,386	28,275	26,365	23,955

4.1.4. Gümüş Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen

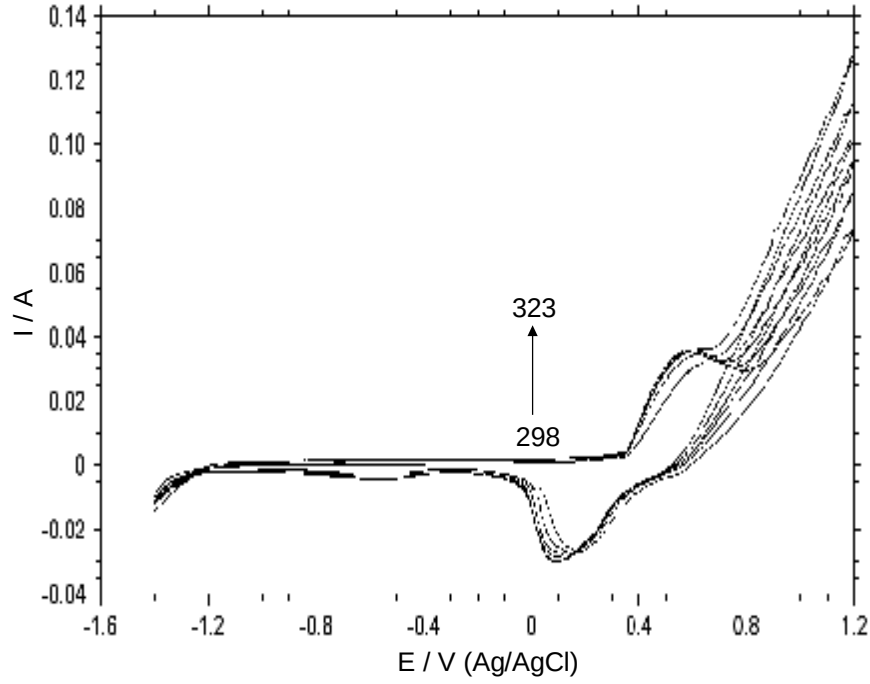
Bulgular

Metanol oksidasyon reaksiyonu için katalizör olarak gümüş metali literatürde pek kullanılmamıştır. Kullanılan katalizörlerin pahalı olması maliyeti arttırmaktadır. Gümüş metalinin bu yüzden tercih edilmemiş olabileceği düşünülmektedir. Kataliz bir yüzey işlemi olduğuna göre kullanılacak katalizörün mümkün olduğunca büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. C/NiZn elektrotta çinkoların uzaklaştırılması ile büyük yüzey alanı oluşturulmuştur. C/NiZn üzerine bir miktar gümüş çöktürerek yeni bir elektrot hazırlanmıştır. C/NiZn-Ag elektrotun 1,00 M KOH içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.29’da verilmektedir. Buna göre -0,80 V civarında çok keskin olmayan bir oksidasyon piki görülmektedir. Bunun Ag^+ in oksidasyon piki olduğu düşünülmektedir (Orozco ve ark. 2000). Ancak bu pikin Ni/Ni^{2+} dönüşümüne ait olması potansiyel tarafından da desteklenmektedir. Nikele ait oksidasyon ve indirgenme pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Pik potansiyellerinde kayma, elektrotun yüzey alanının büyümesinden kaynaklanmaktadır. Geri dönüşte gümüşe ait indirgenme pikini görülmektedir.



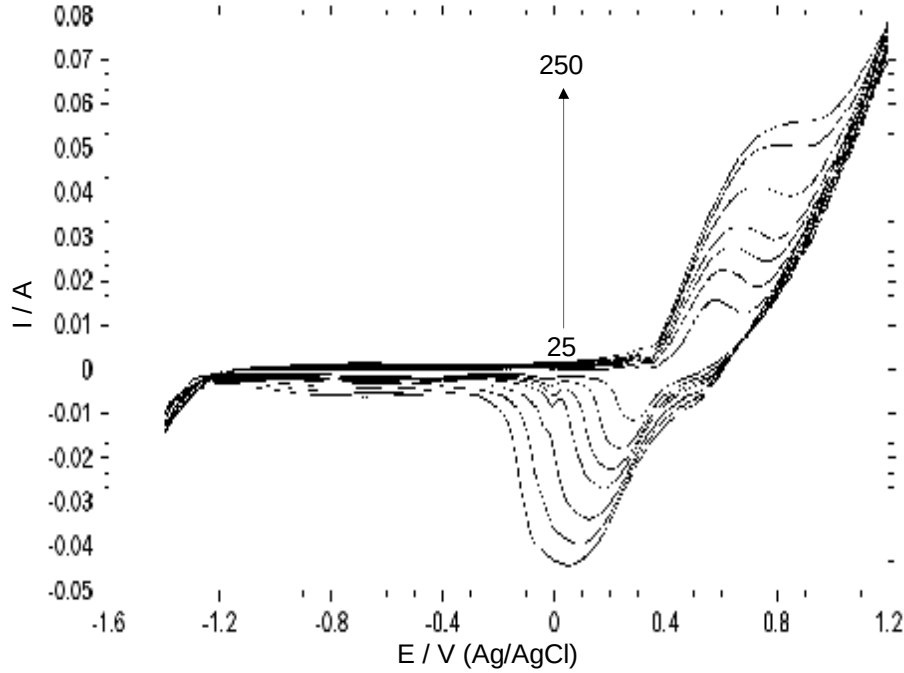
Şekil 4.29. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Ag elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

C/NiZn-Ag elektrot üzerinde 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile metanol daha düşük potansiyellerde yükseltgenmeye başlamakta ve pik akımları artmaktadır.



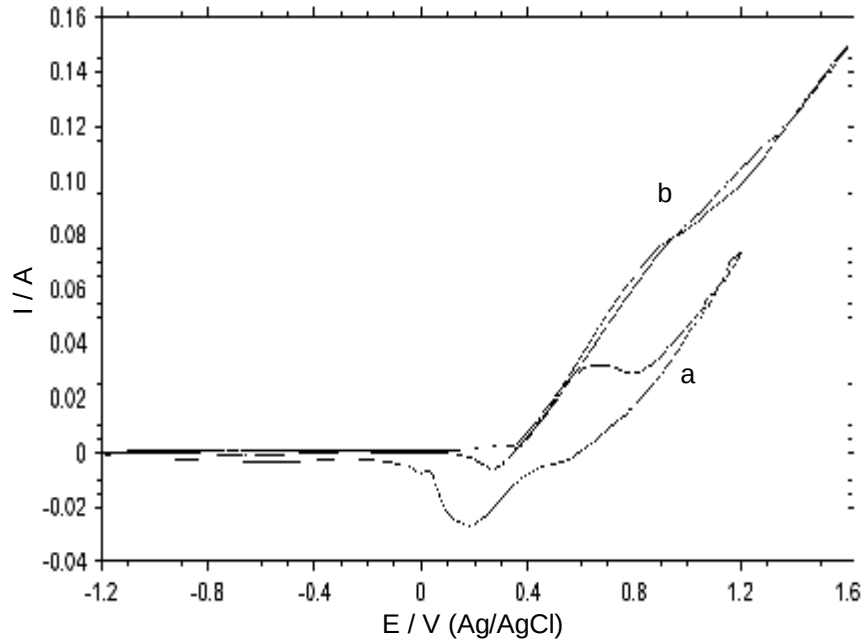
Şekil 4.30. C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

Şekil 4.31'de C/NiZn-Ag elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Tarama hızının artması ile $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ oluşumlarına karşılık gelen pik akımları önemli ölçüde artmaktadır. Tarama hızı arttırıldığında pik potansiyeli daha pozitif değerlere kaymaktadır.



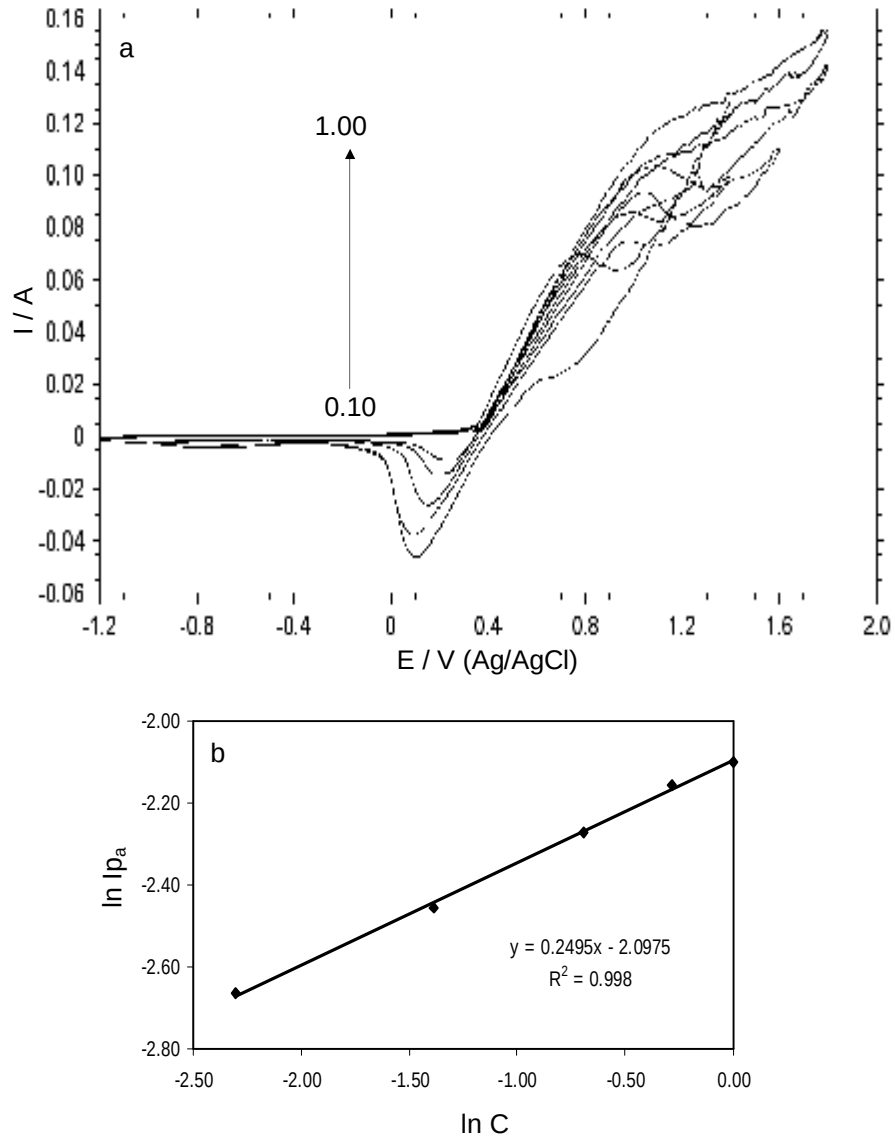
Şekil 4.31. C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.32.a'da 1,00 M KOH içeren ortamda, Şekil 4.32.b'de ise 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içeren ortamda C/NiZn-Ag elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. İki eğri kıyaslandığında ikisinde de keskin olmayan -0,70 V civarında gümüşe ait oksidasyon piki mevcuttur. $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ dönüşümüne ait pikler görülmektedir. Ancak Şekil 4.32.b'de ortamda metanol moleküllerinin oldukça fazla olması sebebi ile nikelin oksidasyon piki gölgelenmiştir. Geri yönlü taramada metanol oksidasyonu devam etmektedir.



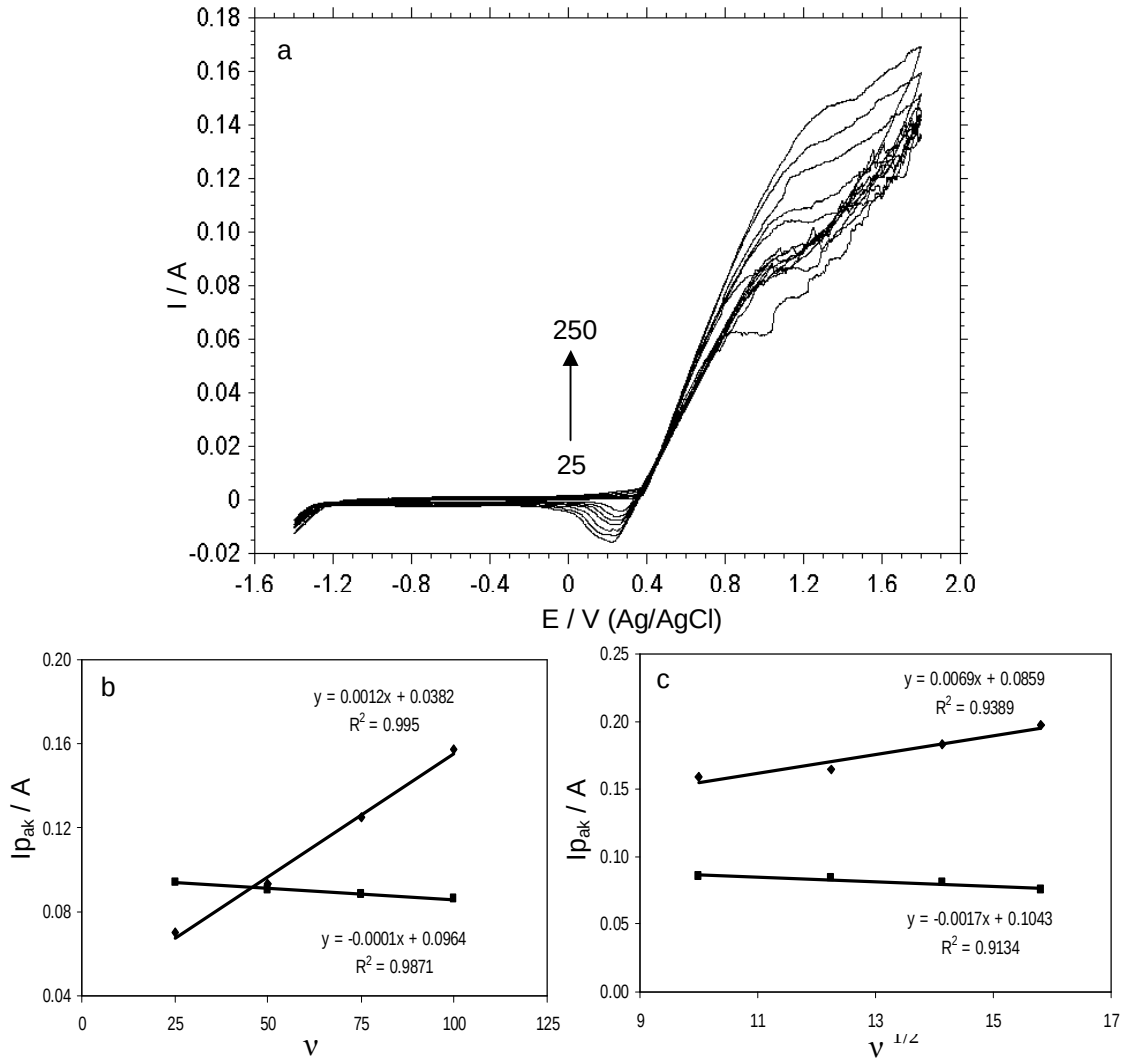
Şekil 4.32. C/NiZn-Ag elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

C/NiZn-Ag elektrotun değişik derişimlerde metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.33.a'da verilmiştir. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde derişim arttıkça pik akımları artmakta ve pik potansiyelleri daha pozitif olmaktadır. $\ln C - \ln I_{p_a}$ grafiği Şekil 4.33.b'de verilmektedir. Bu grafikten C/NiZn-Ag elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,123 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.33. a) C/NiZn-Ag elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

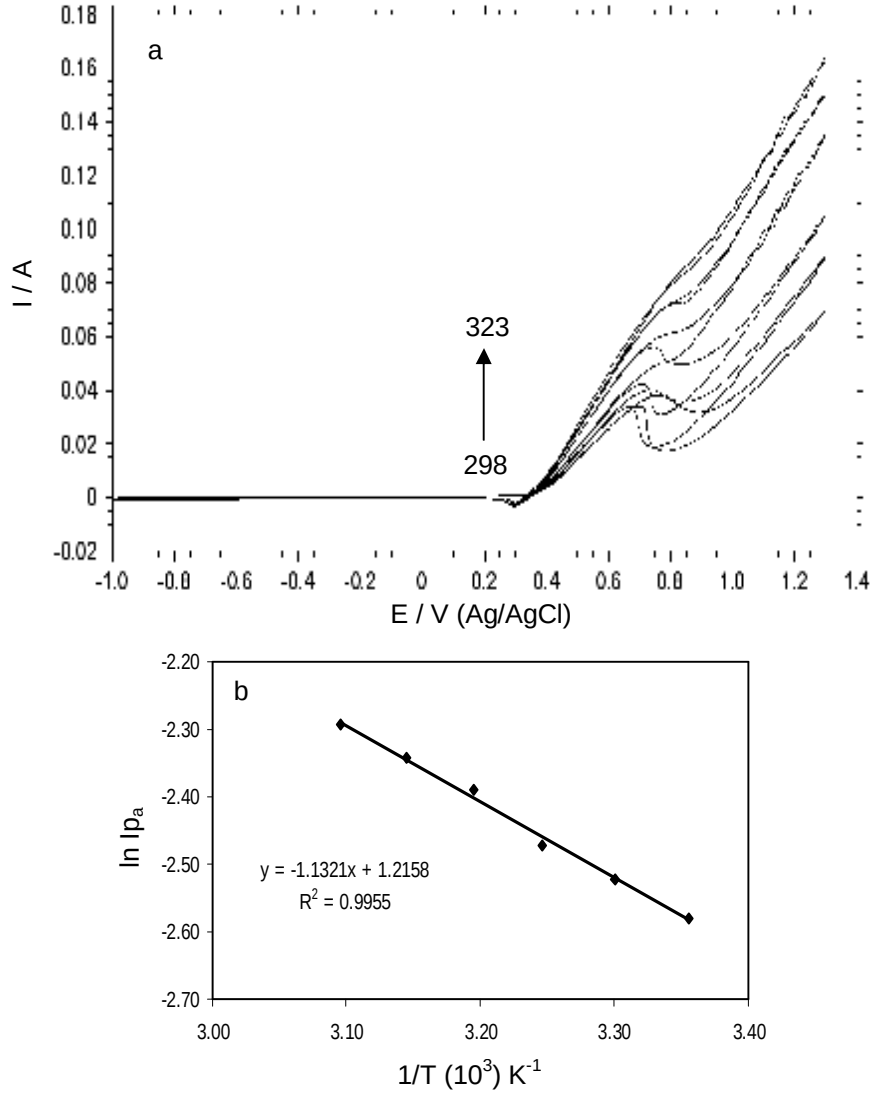
C/NiZn-Ag elektrotta 1,00 M metanollü ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.34.a’da görülmektedir. Tarama hızının artması ile pik akımları artmaktadır. Yüzeye gümüş çöktürülmesi ile elektrotun aktifliği artmış ve metanol oksidasyon reaksiyonu için daha yüksek pik akımı göstermiştir. Şekil 4.34.b’de anodik ve katodik pik akımlarına karşı düşük tarama hızlarının grafiği verilmektedir. Bu doğrusal değişimden Γ sabiti $4,51 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Yüksek tarama hızlarının kareköklerinin anodik ve katodik pik akımlarına karşı olan grafiği Şekil 4.34.c’de verilmiştir. Bu grafiğin doğrusal olması metanol oksidasyonunun bu elektrot üzerinde difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.34. a) C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi

C/NiZn-Ag elektrotta farklı sıcaklıklarda 1,00 M Metanol + 1,00 M KOH içerisinde elde edilen voltamogramlar Şekil 4.35.a'da verilmektedir. Sıcaklığın artması ile pik akımlarında artış olmuş, ancak pik potansiyelleri negatife doğru kayma göstermiştir. Bunun nedeni sıcaklığın artması ile aktif yüzeylerde metanol oksidasyonunun daha erken potansiyellerde gerçekleşmesidir. Şekil 4.35.b'de sıcaklığın tersi ile anodik pik akımlarının doğal logaritmasının değişimi

verilmektedir. Bu doğrunun eğiminden metanol oksidasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi değeri $9,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.35. a) C/NiZn-Ag elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

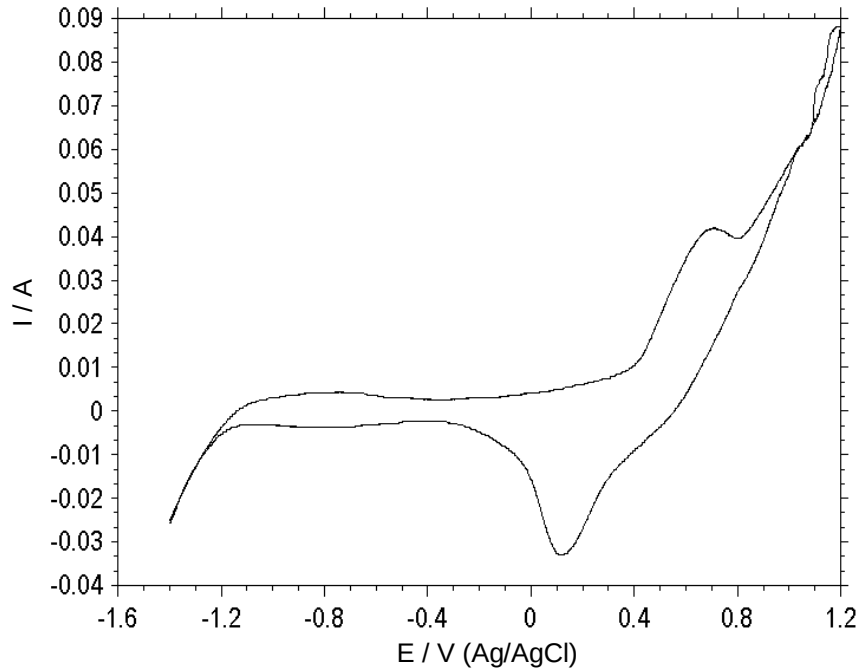
Çizelge 4.4’de ise C/NiZn-Ag elektrotta farklı derişimler için hesaplanan kinetik veriler görölmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değeri derişimle azalmıştır.

Çizelge 4.4. C/NiZn-Ag elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	8,46x10 ⁻⁹	1,49x10 ⁻⁸	3,76x10 ⁻⁸	4,14x10 ⁻⁸	4,51x10 ⁻⁸
Ea (kJ mol ⁻¹)	13,770	13,021	10,327	9,651	9,412

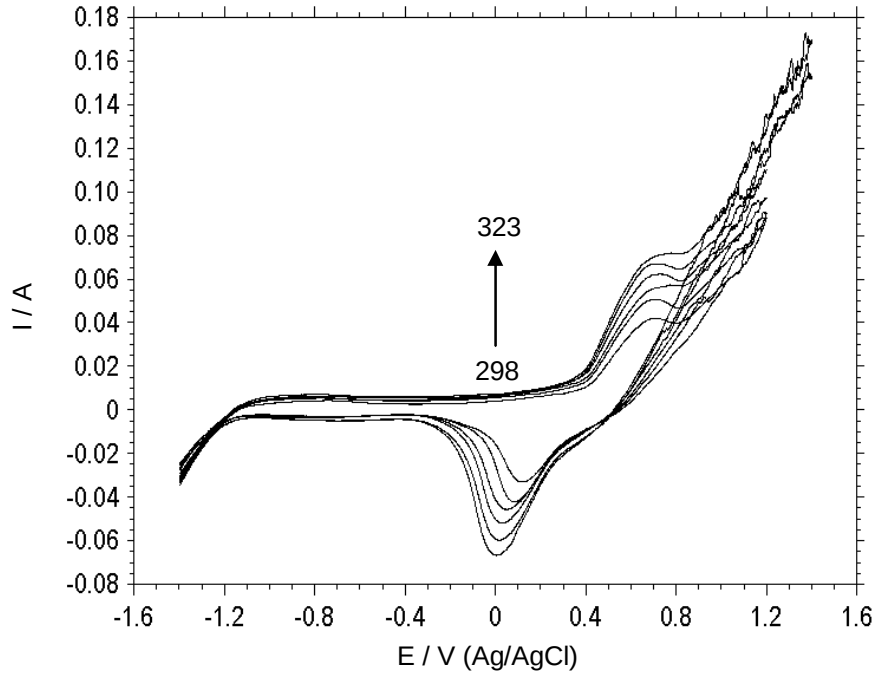
4.1.5. Rutenyum Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular

Metanol oksidasyon reaksiyonlarında rutenyum metali destek materyal olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Ribadeneria ve ark. 2008; Bauer ve ark. 2007; Park ve ark. 2007). Literatürdeki çalışmalar sonucunda elektrot üzerine rutenyum çöktürülmesi, metanol oksidasyonu için elektrotun katalitik etkisini arttırmıştır. Bu nedenle C/NiZn elektrot üzerine rutenyum çöktürülerek metanol oksidasyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 4.36'da 1,00 M KOH içerisinde C/NiZn-Ru elektrotta elde edilen voltamogram görülmektedir. Buna göre -0,80 V'da Ni/Ni^{2+} oksidasyonu, 0,62 V'da $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ dönüşümünün pikleri görülmektedir. Geri dönüşte ise 0,10 V'da $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ çiftinin indirgenme piki ve yine -0,80 V'da Ni^{2+}/Ni çiftinin indirgenme pikleri görülmektedir.



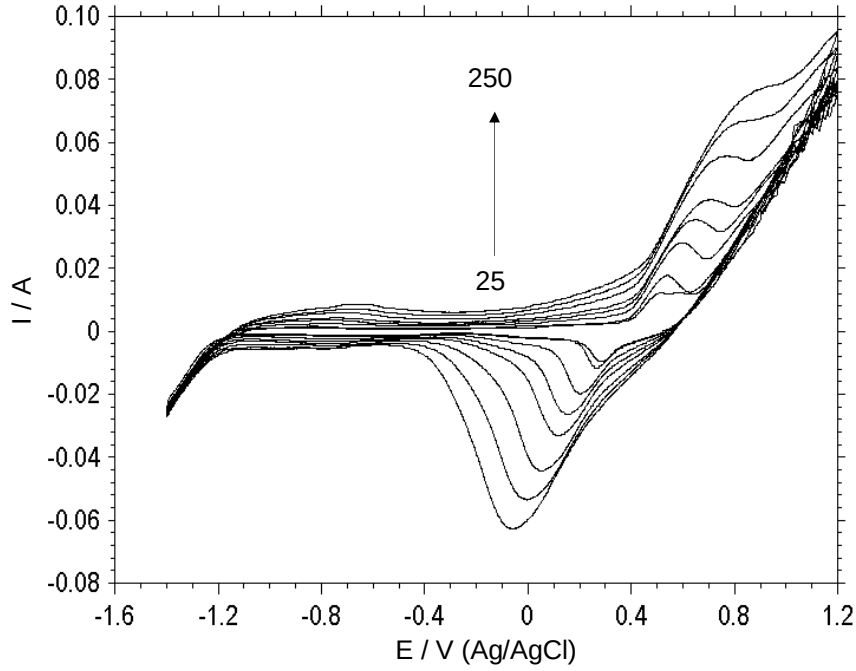
Şekil 4.36. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Ru elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

C/NiZn-Ru elektrot üzerinde 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklar çalışılmıştır. Sıcaklık artışı ile nikele ait redoks piklerinin akım değerinde artış olduğu Şekil 4.37’de görülmektedir. Sıcaklığın artması ile moleküllerin hareketlilikleri artar ve elektrot yüzeyine daha hızlı adsorplanırlar. Bu sebeple akım değerlerinde artış görülür.



Şekil 4.37. C/NiZn-Ru elektrotta, 1 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

Şekil 4.38’de C/NiZn-Ru elektrotta 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Tarama hızının artması ile nikele ait pik akımlarında artış olmuştur.

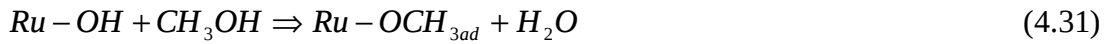


Şekil 4.38. C/NiZn-Ru elektrotta, 1 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)

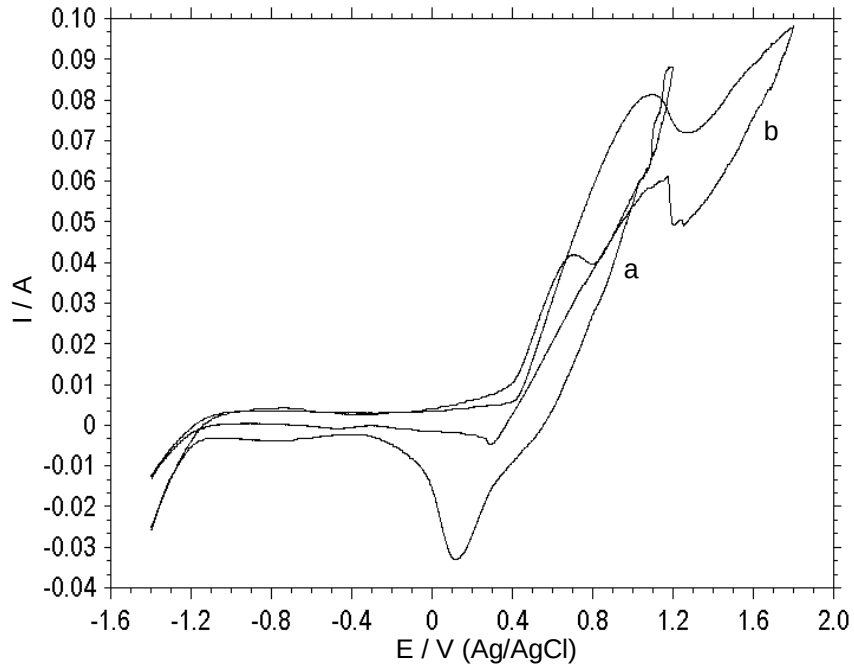
Şekil 4.39.a’da C/NiZn-Ru elektrotta 1,00 M KOH içerisinde Şekil 4.39.b’de ise 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içerisinde alınan voltamogramlar görülmektedir. Rutenyum bazik ortam içerisinde aşağıdaki reaksiyonu vermektedir. (He ve ark. 2007):



metanollü ortamda ise:

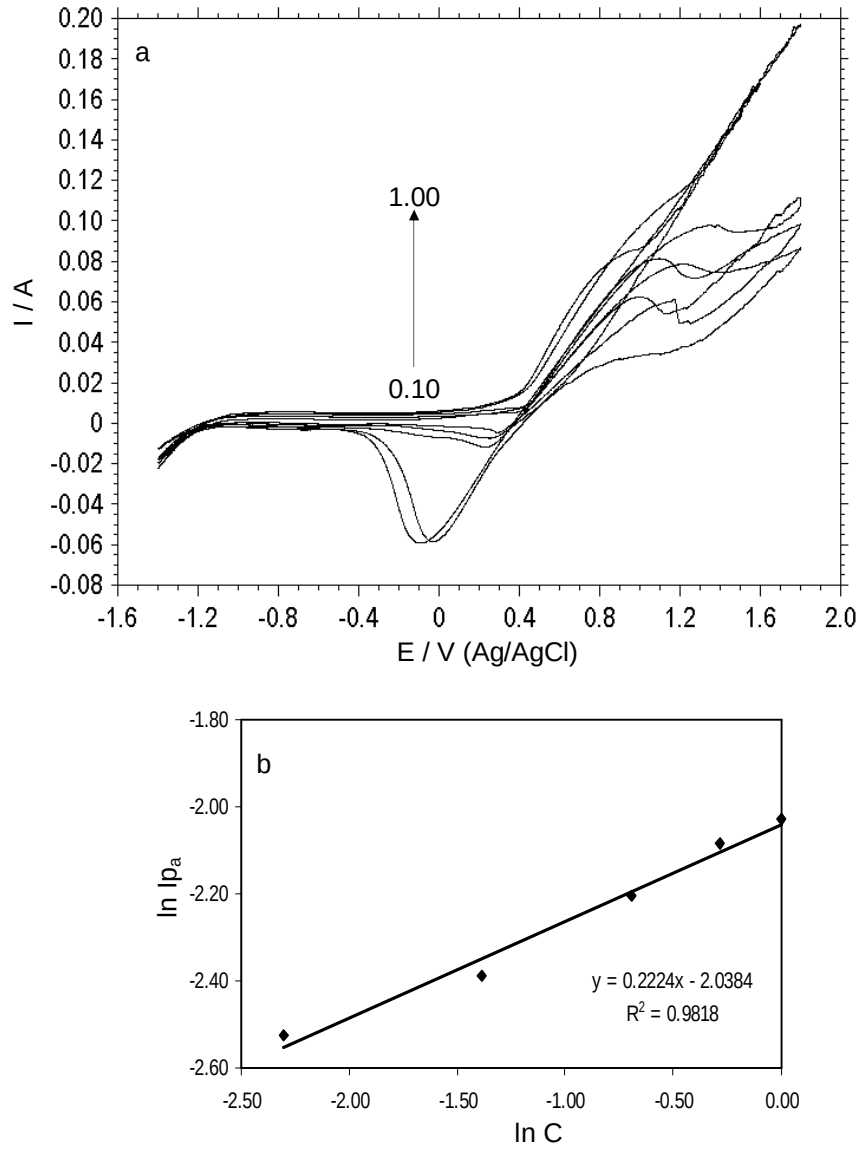


reaksiyonu gerçekleşmektedir. Metanollü ortamdaki eğride metanol oksidasyonu ileri yönde 1,10 V’ta, geri yönde ise 1,20 V’tan itibaren başlamaktadır.



Şekil 4.39. C/NiZn-Ru elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1 M Metanol + 1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

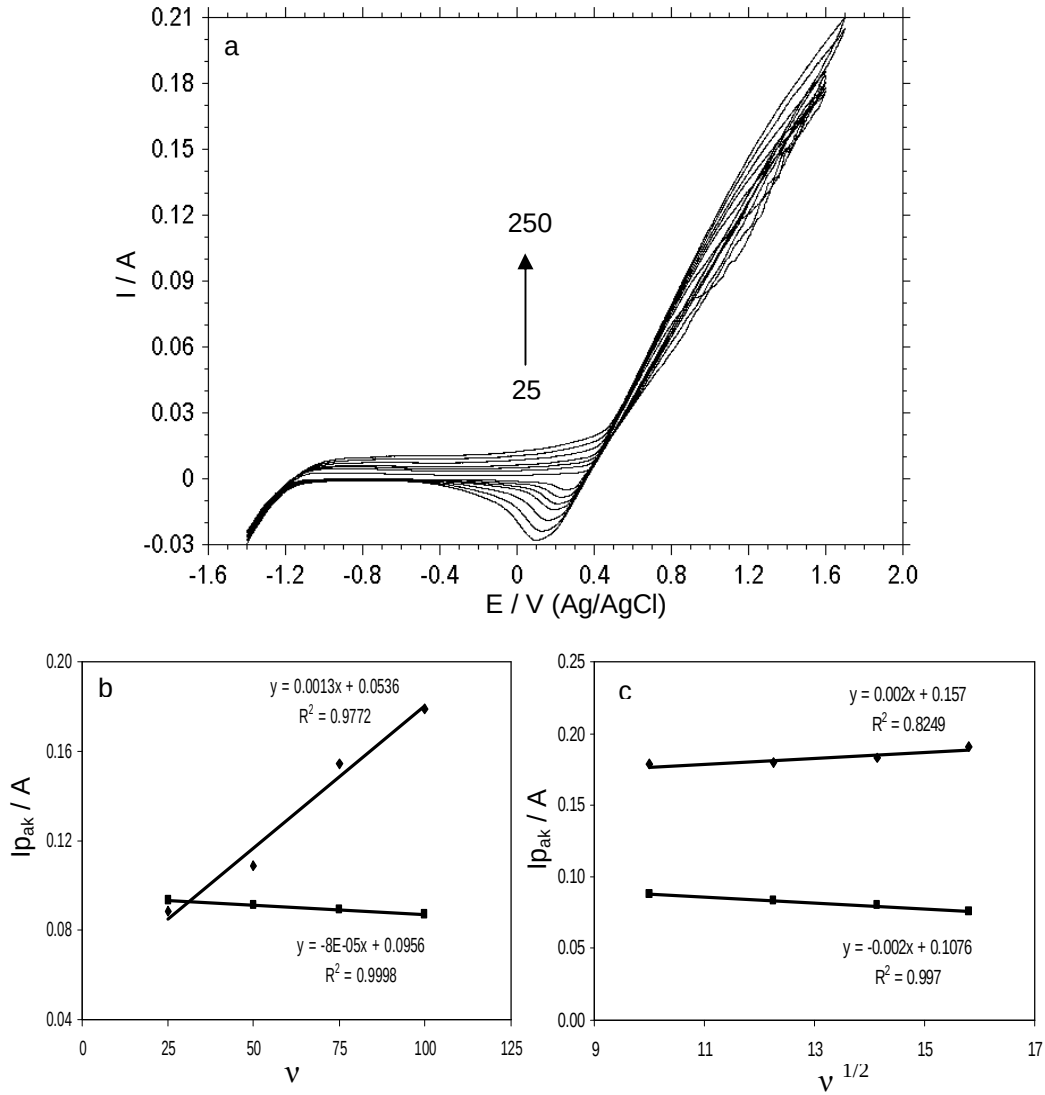
C/NiZn-Ru elektrotunun değişik derişimlerde metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.40.a'da verilmiştir. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde derişim arttıkça pik akımları artmakta ve pik potansiyelleri daha pozitif olmaktadır. $\ln C - \ln I_{pa}$ grafiği Şekil 4.40.b'de verilmektedir. Bu grafikten C/NiZn-Ru elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,130 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40. a) C/NiZn-Ru elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

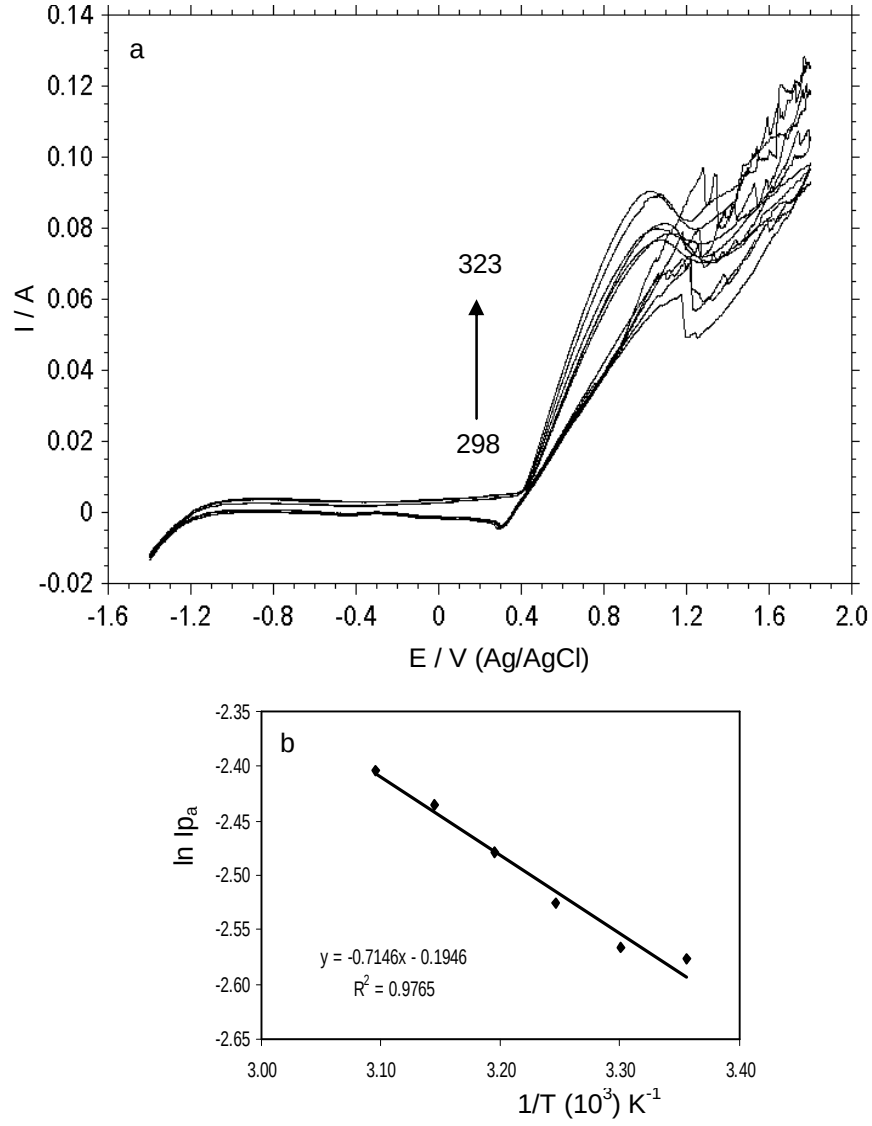
C/NiZn-Ru elektrotta 1,00 M KOH + 1,00 M CH₃OH çözeltisinde 298 K’de farklı tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.41.a’da verilmektedir. Tarama hızının artması ile nikelin redoks çiftlerine ait piklerin akım değerleri artmakta ve bu artış olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ni(OH)₂/NiOOH dönüşümüne ait pikler metanol oksidasyonundan daha baskındır, fakat pik akımlarının yüksek çıkması metanolün oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Geri dönüşte metanol oksidasyonuna ait piklerin çok belirgin olmadığı görülmektedir. NiOOH/Ni(OH)₂ dönüşümüne ait pikler ile voltamogram sonlanır.

Şekil 4.41.b’de anodik ve katodik pik akımlarının düşük tarama hızlarına karşı olan değişim grafiği görülmektedir. Eğrinin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftlerinin elektrokimyasal aktivitesine işaret etmektedir. Şekil 4.41.b’deki doğrunun eğiminden, Γ , Eşitlik 4.9’dan $4,89 \times 10^{-8}$ mol cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.41.c’de, anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.41. a) C/NiZn-Ru elektrotta, 1,00 M metanol + 1 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi

C/NiZn-Ru elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.42’de verilmektedir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artması oksidasyonu artırmaktadır. Metanolün 1,00 M derişimindeki aktivasyon enerjisi değeri 5,941 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42. a) C/NiZn-Ru elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

Çizelge 4.5’de C/NiZn-Ru elektrotta farklı derişimler için hesaplanan kinetik veriler görölmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değerleri derişimle azalmıştır.

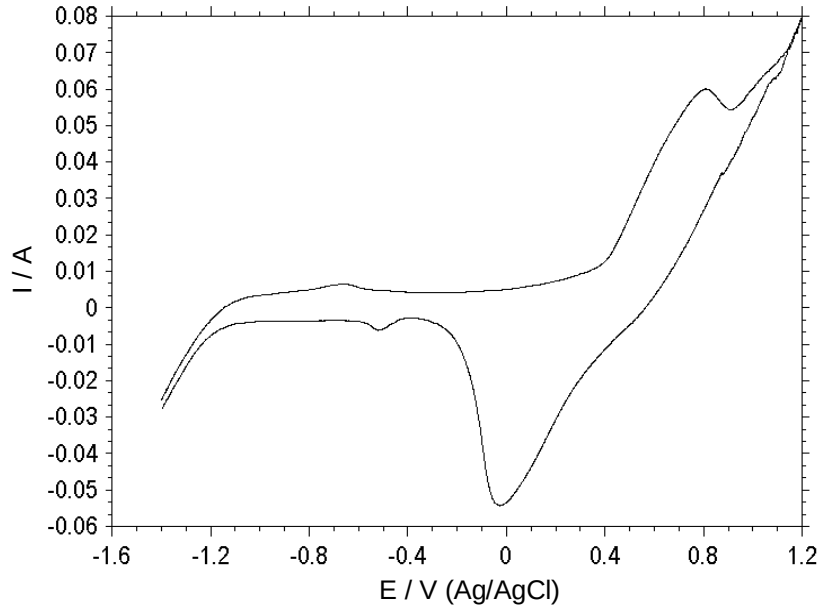
Çizelge 4.5. C/NiZn-Ru elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	1,88x10 ⁻⁸	2,26x10 ⁻⁸	4,14x10 ⁻⁸	4,51x10 ⁻⁸	4,89x10 ⁻⁸
Ea (kJ mol ⁻¹)	10,714	9,936	7,846	7,687	5,941

4.1.6. Paladyum Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen Bulgular

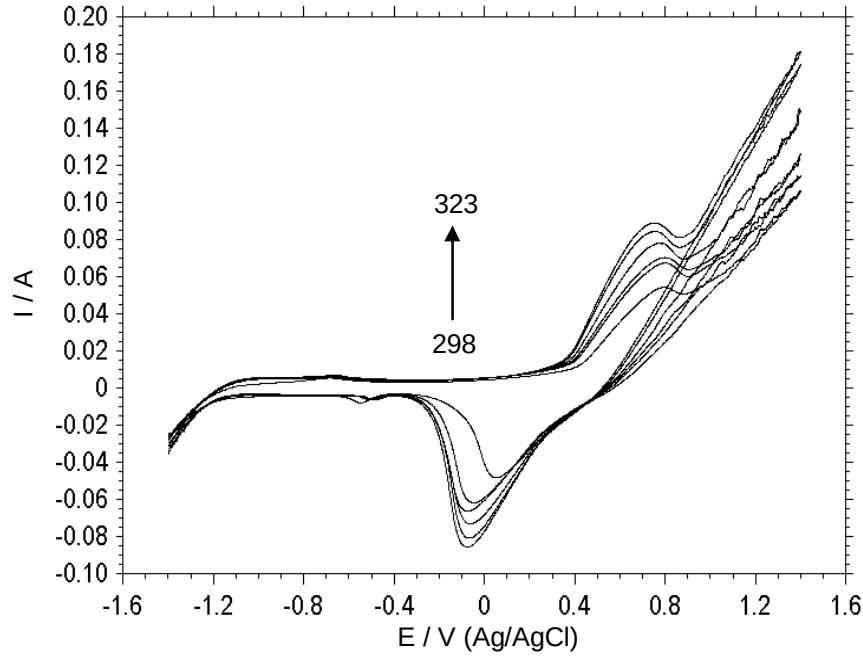
Metanol oksidasyon reaksiyonu için en çok kullanılan materyal platindir. Ancak platinin CO ara ürünleriyle zehirlenmesinden dolayı alternatif maddeler geliştirilmektedir. Bunlardan paladyum, son zamanlarda en çok kullanılanlardandır. Paladyum, metanol oksidasyonunda platinden daha katalitik değildir. Ancak, tercih edilmesinin sebebi, platinden ucuz olması, doğal kaynaklarda bol miktarda bulunması ve paladyumda zehirlenme gerçekleşmemesidir. Paladyum literatürde hidrazin oksidasyonunda (Ye ve ark. 2010), formik asit oksidasyonunda (Du ve ark. 2010), etanol oksidasyonunda (Singh ve ark. 2009), metanol oksidasyonunda (Zhao ve ark. 2010; Wang ve ark. 2009; Yuan ve ark. 2007) ve çeşitli alkollerin oksidasyonunda (Xu ve ark. 2008; Xu ve ark. 2007; Shen ve ark. 2006; Qiu ve ark. 2010) kullanılmıştır.

C/NiZn-Pd elektrotta 1,00 M KOH içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.43'de görülmektedir. -0,50 V civarındaki redoks çiftinin paladyum oksitlerine ait olduğu Zhao ve arkadaşları tarafından önerilmektedir (Zhao ve ark. 2010). 0,70 V ve -0,05 V civarındaki redoks çifti ise alkali ortamda Ni^{2+}/Ni^{3+} dönüşüme aittir.



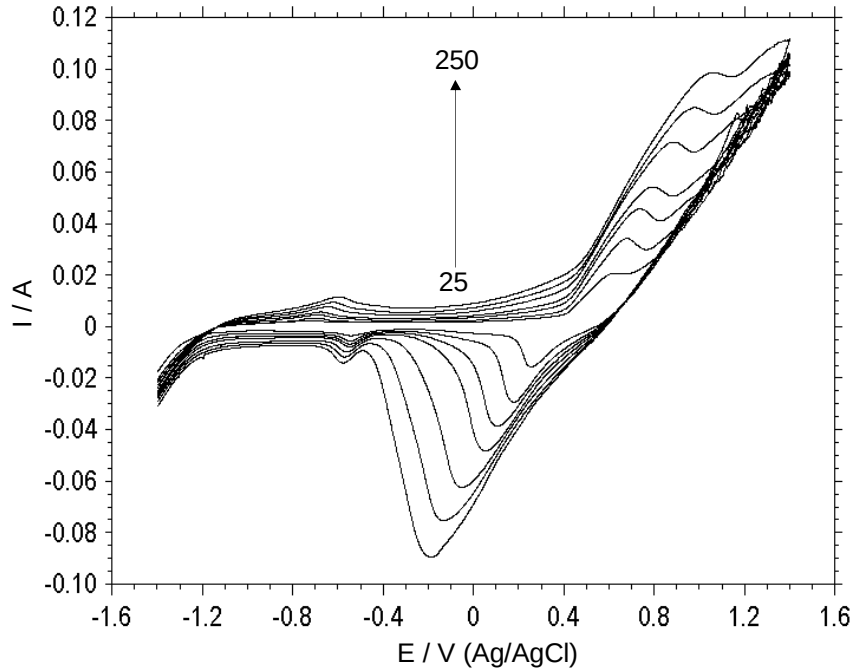
Şekil 4.43. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Pd elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Farklı çözelti sıcaklıklarında C/NiZn-Pd elektrotta 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde alınan voltamogram Şekil 4.44’de görülmektedir. Buna göre nikel ait oksidasyon piklerinin akım değerinde artış olmuştur.



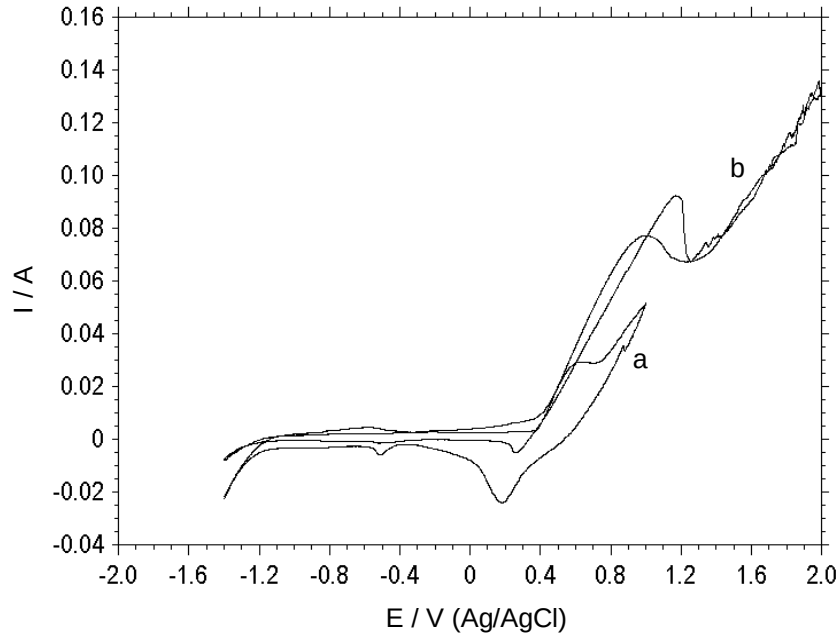
Şekil 4.44. C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

Şekil 4.45’de değişik tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarda tarama hızının artması ile nikel a ait pik akımlarının değ erinin arttığı görülmektedir.



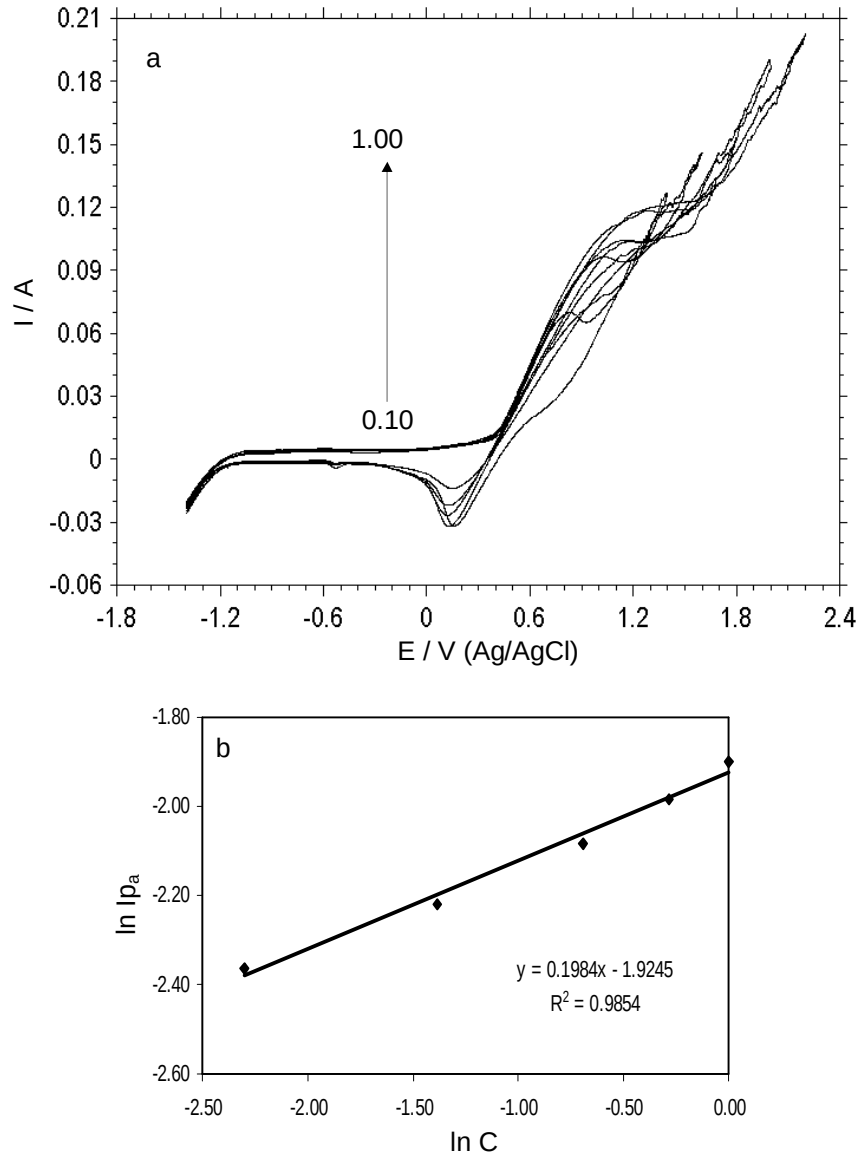
Şekil 4.45. C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.46.a’da 1,00 M KOH içerisinde, Şekil 4.46.b’de ise 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içeren ortamda elde edilen voltamogramların kıyaslanması görülmektedir. Ortama metanol eklendiğinde metanole ait pikler 0,40 V’tan itibaren oluşmaya, geri dönüşte ise 1,30 V’tan itibaren metanol oksidasyonu oluşmaya başlamaktadır. ‘b’ eğrisinde, ileri yönde taramadaki oksidasyon piki, metanol adsorpsiyonundan gelen henüz kemisorplanmış türlerin oksidasyonundan dolayı oluşmaktadır. Geri taramadaki oksidasyon piki, öncelikle ileri taramada tamamen oksidasyona uğrayamamış türlerin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Zhao ve ark. 2010).



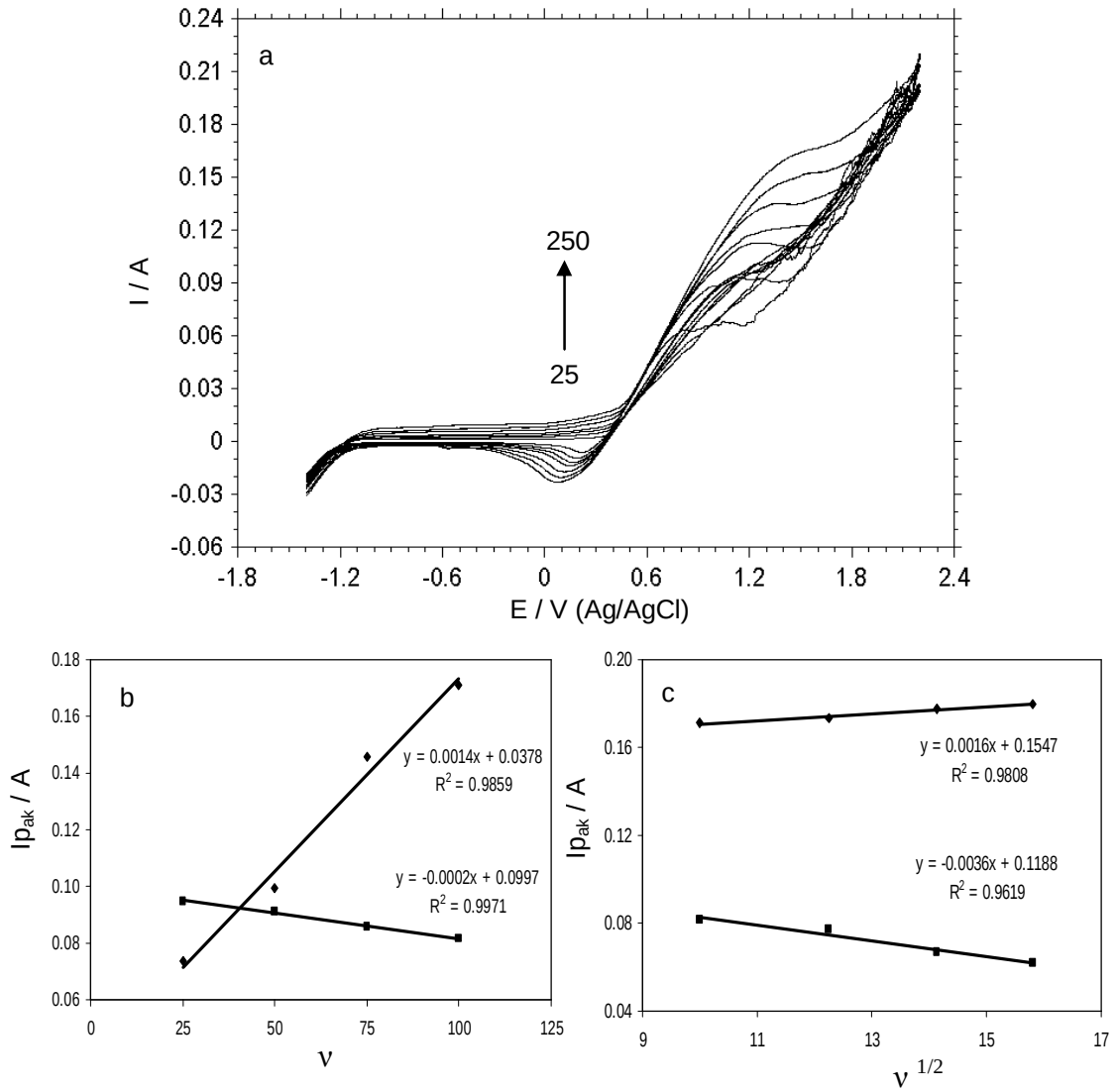
Şekil 4.46. C/NiZn-Pd elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1 M Metanol +1 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.47.a'da farklı metanol derişimlerinde elde edilen voltamogramlar görölmektedir. Metanol derişiminin artması ile elektrot yüzeyine adsorplanan metanol moleküllerinin sayısı arttığından daha fazla metanol molekülü oksidasyona uğraması sebebiyle pik akımlarında artış gerçekleşmektedir. Şekil 4.47.b'de derişim ve pik akımlarının doğal logaritmaları grafiğe alınmıştır. Bu grafikten, C/NiZn-Pd elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonuna ait reaksiyon hız sabiti değeri 0,146 olarak hesaplanmıştır.



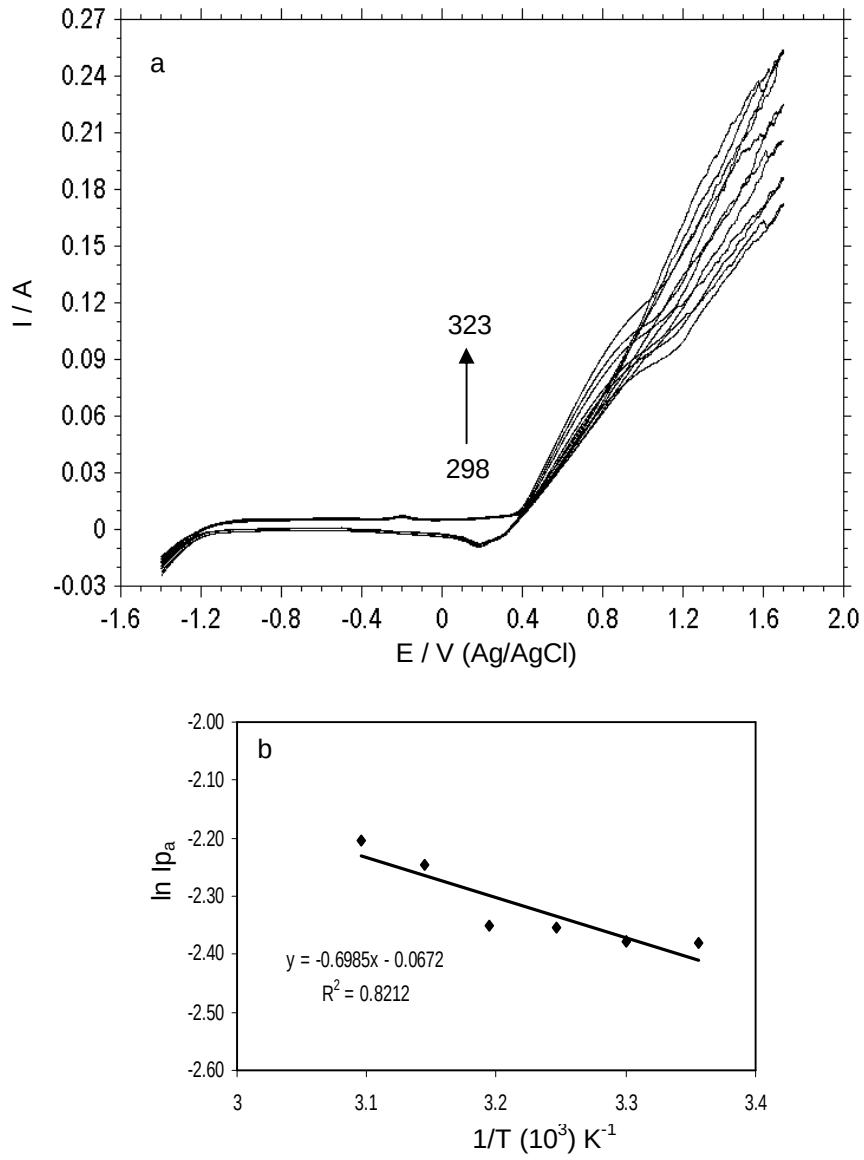
Şekil 4.47. a) C/NiZn-Pd elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.48.a'da C/NiZn-Pd elektrotta 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. 25 mV s⁻¹ de metanol oksidasyonunun başlangıç potansiyeli 0,35 V iken, 250 mV s⁻¹ de 0,58 V'tur. Düşük tarama hızlarında başlangıç potansiyelindeki negatife doğru kayma, elektrot üzerinde kayda değer bir aşırı gerilimde dahi metanol oksidasyonunun gerçekleşebileceğine işaret etmektedir (Zhao ve ark. 2010). Geri yönde taramada keskin bir metanol oksidasyon piki göremiyoruz. Şekil 4.48.b'de düşük tarama hızları ile anodik ve katodik pik akımları grafiğe alınmıştır ve bu grafikten hesaplanan Γ değeri 5,26x10⁻⁸ mol cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.48.c'de yüksek tarama hızlarının karekökleri ile anodik ve katodik pik akımları grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiğin doğrusallık göstermesi olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.48. a) C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi

C/NiZn-Pd elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.49’da verilmektedir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Metanolün 1,00 M derişimindeki aktivasyon enerjisi değeri 5,807 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.49. a) C/NiZn-Pd elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

Çizelge 4.6’da grafit elektrotta farklı derişimler için hesaplanan kinetik veriler görölmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değerleri derişimle azalmıştır.

Çizelge 4.6. C/NiZn-Pd elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	2,63x10 ⁻⁸	3,38x10 ⁻⁸	4,51x10 ⁻⁸	4,89x10 ⁻⁸	5,26x10 ⁻⁸
Ea (kJ mol ⁻¹)	9,624	9,081	7,715	7,532	5,807

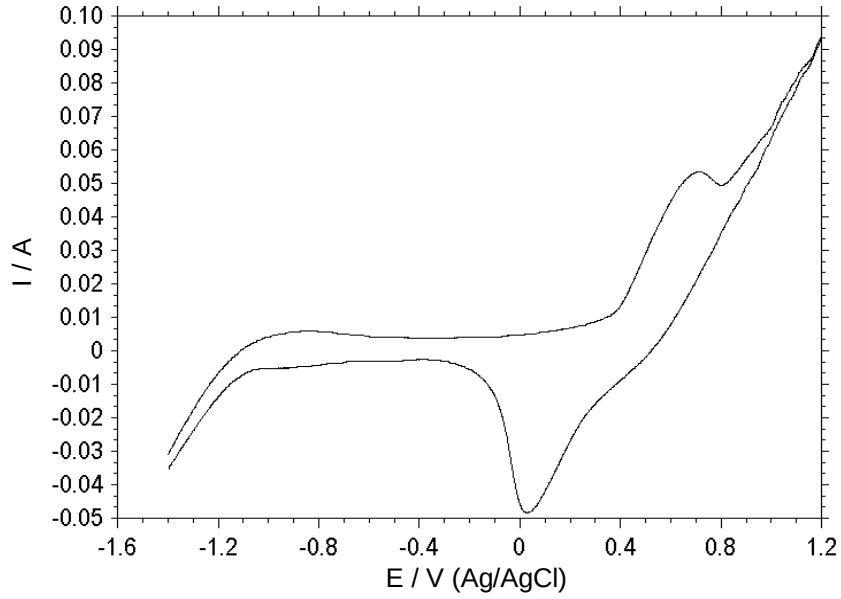
4.1.7. Platin Çöktürülmüş Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrotta Elde Edilen

Bulgular

Metanolün anottaki yükseltgenme reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle metanollü yakıt pillerinin verimi düşüktür. Metanol oksidasyonunda kullanılacak uygun elektrot geliştirilmesi çalışmaları yapılmaktadır. Bu tür yakıt pillerinde anot olarak genellikle platin kullanılmaktadır. Ancak saf platin oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda metanol oksidasyonu sırasında oluşan karbon monoksit tarafından zehirlenmektedir (Antolini ve ark, 2005). Bu olumsuzluğun giderilmesi için platinin Ru, Pd gibi metallerle olan alaşımları kullanılmıştır (Wu ve ark, 2004). Platin pahalı olduğu için daha ucuz ve pratik hazırlanabilecek bir destek elektrotta ihtiyaç duyulmuştur. Birçok çalışmada C elektrotlar kullanılmıştır. Bunlardan Pt/C (Xu ve ark. 2007; Umeda ve ark. 2003; Tang ve ark. 2007), PtRu/C (Tripkovic ve ark. 2003), Pt-CeO₂/C (Xu ve ark. 2005), Pt/CMS (Xu ve ark. 2007), Pt/CPE (Nagashree ve ark. 2010), Pt-MgO/C (Xu ve ark. 2005), Pt-CeO₂/C (Xu ve ark. 2005), CoPc-Pt/C (Lu ve ark. 2008), PtRu/GNF (Park ve ark. 2007), PtRu/GF ve PtRuMo/GF (Bauer ve ark. 2007) ve TiO₂\CNT\Pt (He ve ark. 2007) son yıllardaki bazı çalışmalara örnektir.

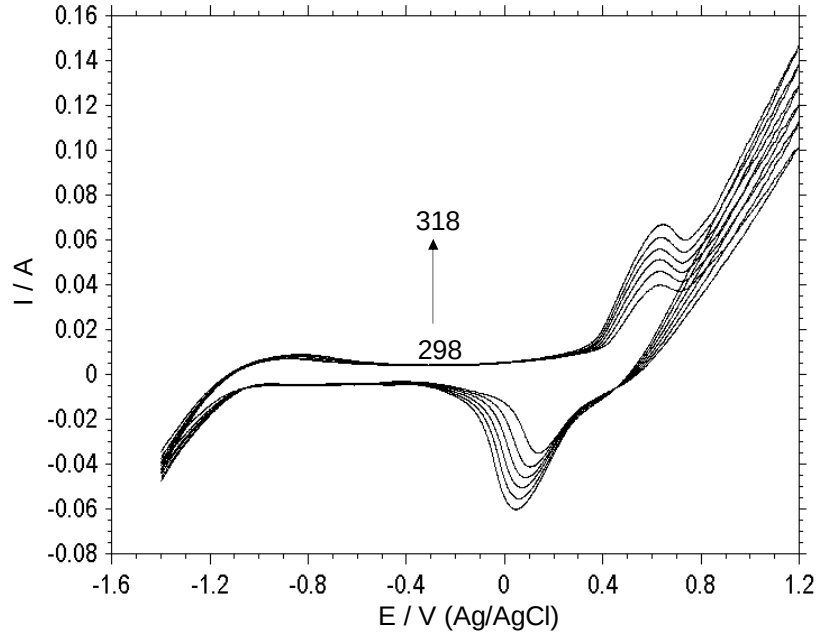
Bu çalışmada saf platin yerine C/NiZn elektrot üzerine az miktarda platin çöktürerek metanol oksidasyonu üzerine katalitik etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.50’de C/NiZn-Pt elektrotta 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen voltamogram görülmektedir. -0,95 V civarında Ni/Ni²⁺ redoks çiftine ait pikler mevcuttur. Diğer elektrotlara kıyasla C/NiZn-Pt elektrotta bu potansiyel negatife kaymıştır. 0,40 V’ta Ni²⁺/Ni³⁺ oksidasyonu başlamaktadır. Geri dönüşte 0,30 V’ ta Ni³⁺/Ni²⁺ indirgenmesi başlamaktadır. Son olarak Ni²⁺/Ni indirgenmesi ile voltamogram sonlanmaktadır.



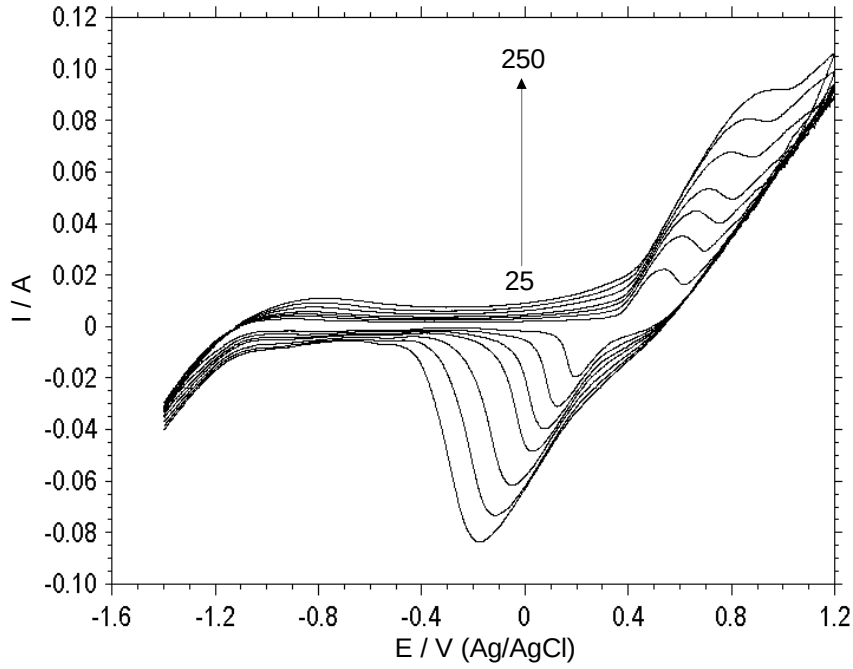
Şekil 4.50. 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen C/NiZn-Pt elektrodun dönüşümlü voltamogramı ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.51’de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan voltamogramlar görülmektedir. Sıcaklığın artması ile nikel a ait pik akımları artmaktadır. Oksidasyon pik potansiyellerinde kayma olmazken, indirgenme pik potansiyelleri negatife doğru kaymıştır.



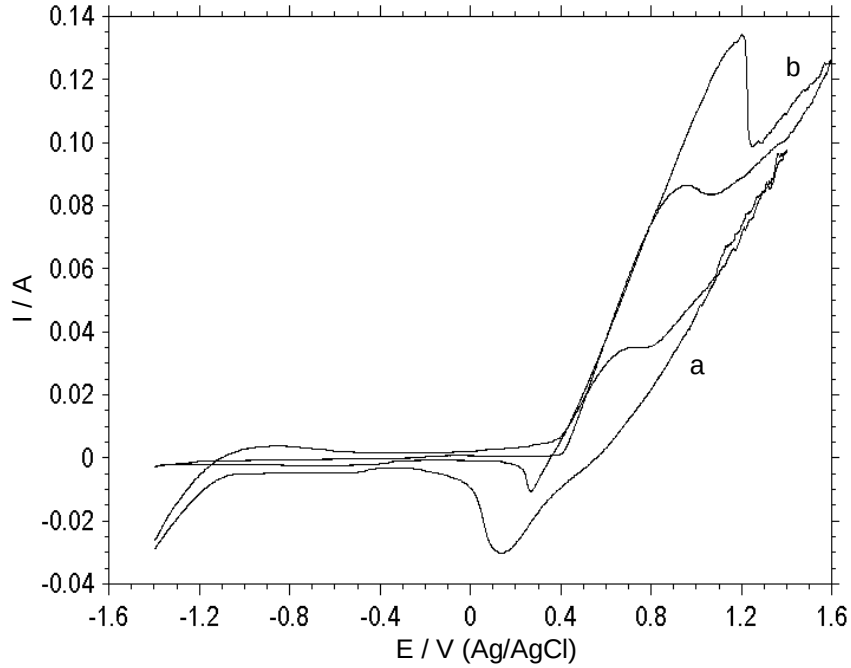
Şekil 4.51. C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

Değişik tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.52’de verilmektedir. Tarama hızının artması ile pik akımları artmış ve pik potansiyelleri pozitif yöre kaymıştır.



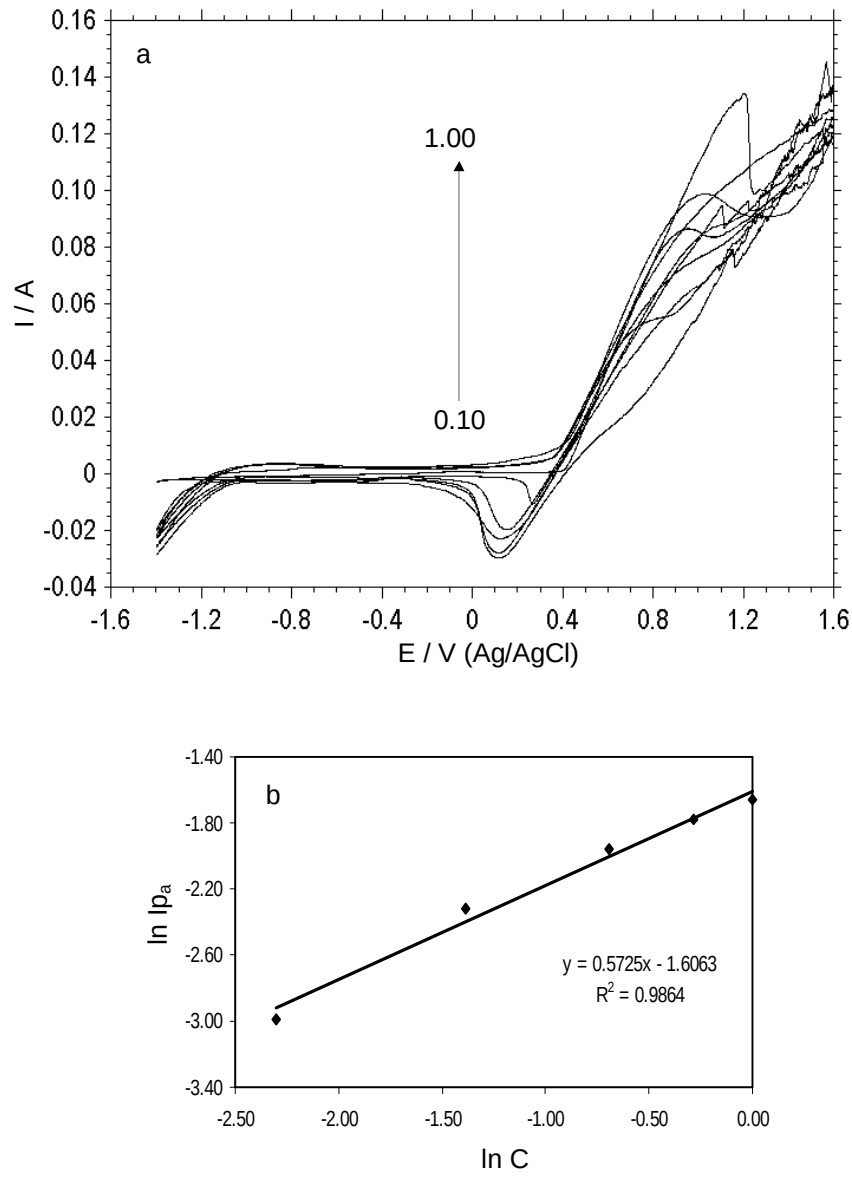
Şekil 4.52. C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.53.a’da 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde, Şekil 4.53.b’de ise 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içerisinde elde edilen voltamogramlar incelendiğinde metanol oksidasyonu belirgin bir şekilde görülmektedir. 0,40 V’ta nikelin oksidasyonu ile birlikte metanol oksidasyonunda başlamaktadır. 1,20 V’tan itibaren oksijen çıkışı görülmektedir. Geri dönüşte 1,08 V’ta metanol oksidasyonu başlar ve 0,20 V’ta nikel oksihidroksitler indirgenir. Ortama metanolün eklenmesi ile nikel oksidasyon piklerinin akım değerinde artış olmuştur.



Şekil 4.53. C/NiZn-Pt elektrotta a) 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogram b) 1,00 M Metanol +1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Farklı derişimlerde metanol içeren ve 1,00 M KOH içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.54.a'da görülmektedir. Derişimin artması ile yüzeydeki metanol molekül sayısı arttığı için metanol oksidasyon pik akımı değerleri de artmıştır. Şekil 4.54.b'de derişim ve pik akımlarının doğal logaritmaları grafiğe alınmıştır. Bu grafiğin y eksenindeki kaymadan C/NiZn-Pt elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti değeri 0,200 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.54. a) C/NiZn-Pt elektrotta, farklı derişimlerde metanol (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Şekil 4.55’de C/NiZn-Pt elektrotta 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlar görülmektedir. Metanolün asidik ortamdaki oksidasyonu aşağıdaki reaksiyon ile verilmiştir (Umeda ve ark. 2003) :



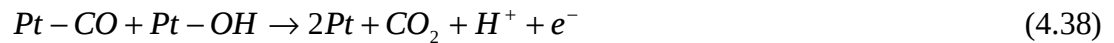
Bazık ortamda ise;



dir. Öncelikle metanol molekülleri platin içeren elektrot yüzeyine adsorplanırlar. Çözelti ortamında bulunan –OH türleri de elektrot yüzeyine adsorplanır ve oksidasyon gerçekleşir. Literatürde aşağıdaki reaksiyonlar (Tripkovic ve ark. 2003);



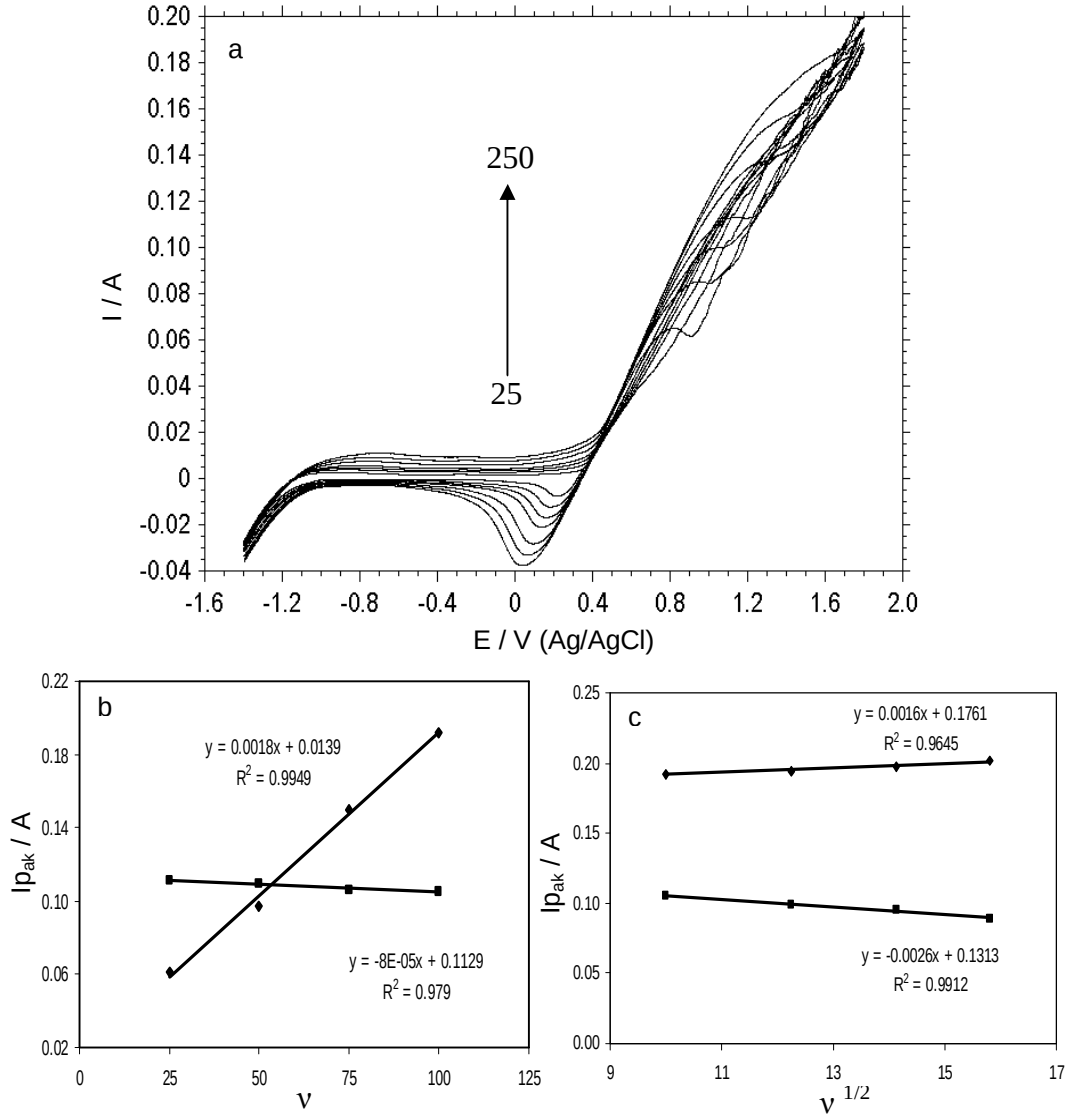
veya



reaksiyonları önerilmiştir (Umeda ve ark. 2003).

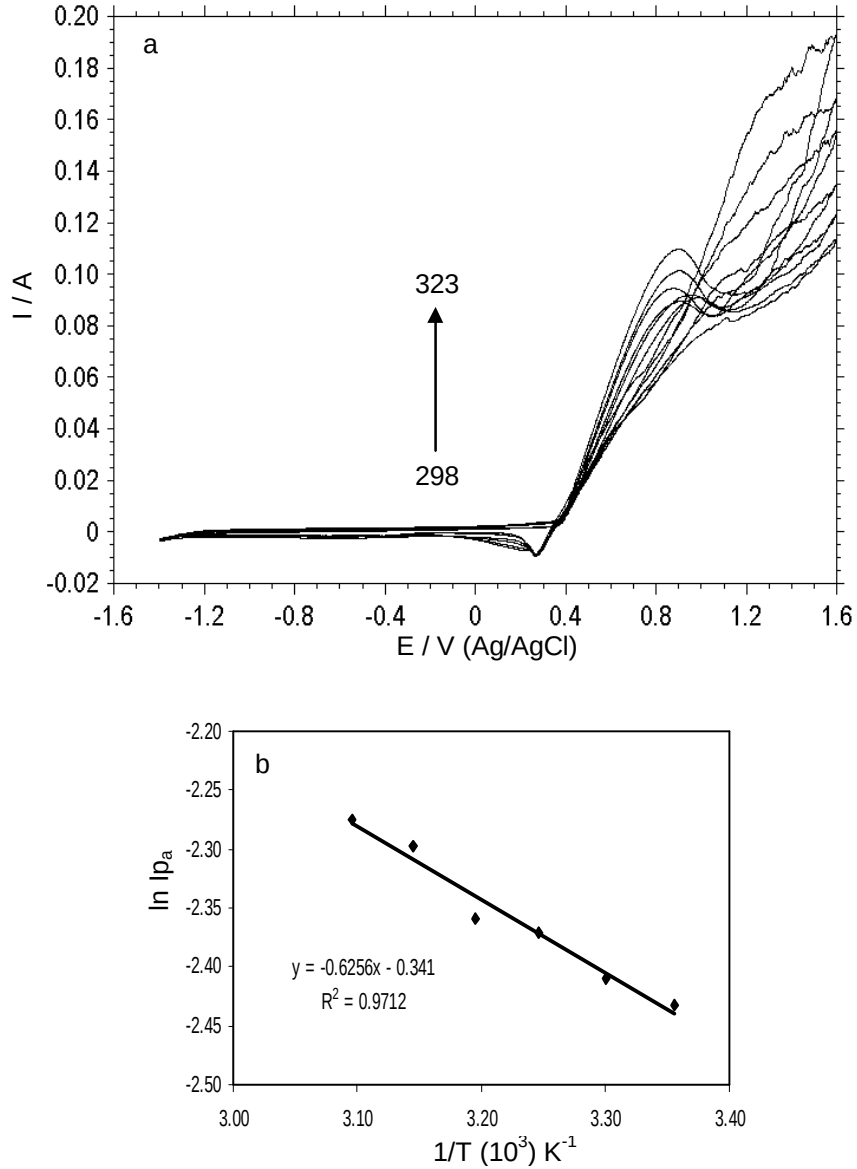
Şekil 4.55.a’da C/NiZn-Pt elektrotta 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Şekil 4.55.b’de düşük tarama hızları ile anodik ve katodik pik akımları grafiğe alınmıştır ve bu grafikten Γ değeri $6,77 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.55.c'de yüksek tarama hızlarının karekökleri ile pik akımları grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiğin doğrusallık göstermesi olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.55. a) C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında (25-250 $mV s^{-1}$) alınan dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 $mV s^{-1}$) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 $mV s^{-1}$) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi

C/NiZn-Pt elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.56'da verilmektedir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Metanolün 1,00 M derişimindeki reaksiyon aktivasyon enerjisi değeri $5,201 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.56. a) C/NiZn-Pt elektrotta, 1,00 M metanol + 1,00 M KOH çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) alınan dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$) b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi

Çizelge 4.7’de C/NiZn-Pt elektrotta farklı derişimler için hesaplanan kinetik veriler görölmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değerleri derişimle azalmıştır.

Çizelge 4.7. C/NiZn-Pt elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreler

Metanol derişimi	0,10 M	0,25 M	0,50 M	0,75 M	1,00 M
Γ (mol cm ⁻²)	5,26x10 ⁻⁸	5,64x10 ⁻⁸	6,02x10 ⁻⁸	6,39x10 ⁻⁸	6,77x10 ⁻⁸
Ea (kJ mol ⁻¹)	9,448	9,028	7,511	7,115	5,201

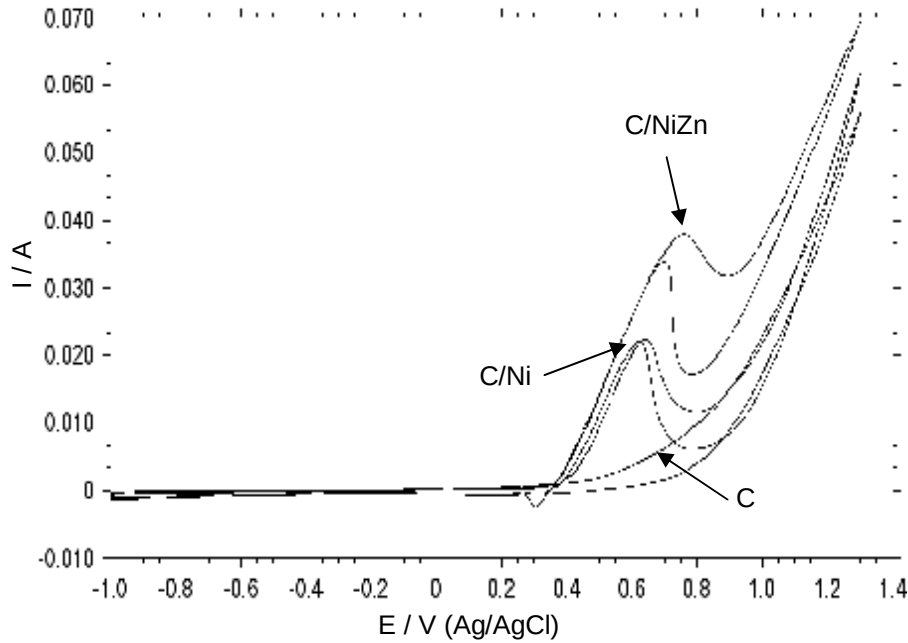
Çizelge 4.1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 lerde bu tez çalışmasında kullanılan bütün elektrotların farklı derişimlerdeki kinetik verileri görölmektedir. Buna göre tarama hızı ile anodik pik akımlarına karşı çizilen grafik ile Γ , redoks türlerinin yüzeye kaplanma kesri belirlenmiştir. Aynı elektrotta derişimin artması ile Γ değeri büyümüştür. En yüksek değer C/NiZn-Pt elektrot için hesaplanmıştır.

Sıcaklığın tersine karşı metanol oksidasyonu pik akımının doğal logaritmasının grafiğe geçirilmesi ile elektrot üzerinde metanol oksidasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Metanol derişiminin artması ile elektrot yüzeyine gelen metanol moleküllerinin sayısı arttığından dolayı aktivasyon enerjisinde düşme olmuştur. Aktivasyon enerjisinin düşmesi reaksiyonun daha hızlı olduğunu göstermektedir. Elektrotlar arasında C/NiZn-Pt ve C/nizn-Pd elektrot en düşük aktivasyon enerjisi göstermiştir.

Metanol derişimlerinin doğal logaritması ile metanol oksidasyon pik akımlarının doğal logaritmaları grafiğe geçirildiğinde metanol oksidasyon reaksiyonuna ait hız sabiti hesaplanmıştır. Grafit elektrottan modifiye elektrotlara doğru gidilmesi ile hız sabiti değerlerinde artış görölmektedir. En yüksek hız sabiti değeri C/NiZn-Pt elektrottadır. Hız sabitinin büyük olması elektrot yüzeyine yaklaşan metanol moleküllerinin daha düşük bir eşik enerjisinden geçmesi ile gerçekleşmektedir.

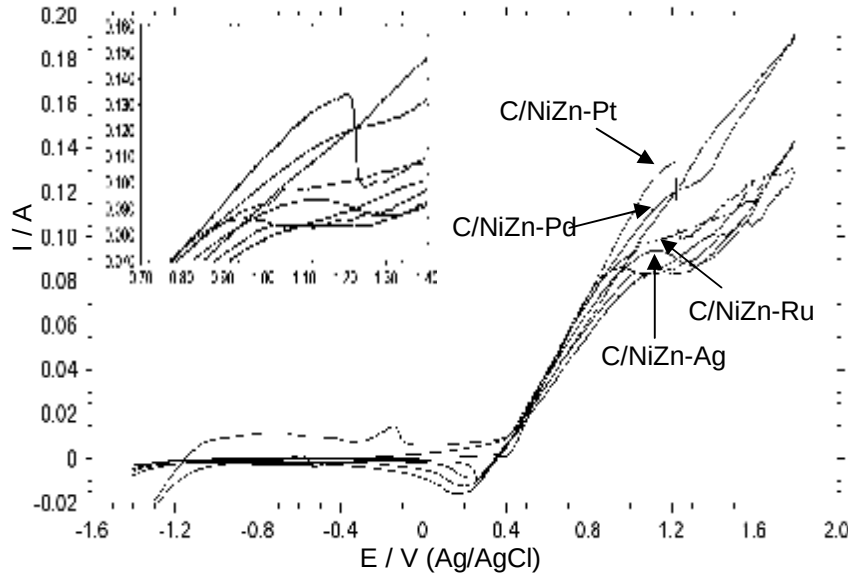
4.1.8. Dönüşümlü Voltamogramlar ile Elektrotların Karşılaştırılması

Şekil 4.57’de 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında 298 K’de C, C/Ni ve C/NiZn elektrotlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Grafit elektrotta metanol oksidasyon piki gözlenmediği için sabit bir potansiyel belirlenmiştir. 0,60 V’ta üç elektrotun gösterdiği akım değeri okunmuştur. Buna göre, grafit elektrot 0,0037 A, C/Ni elektrot 0,0223 A ve C/NiZn elektrot 0,0379 A’dır.



Şekil 4.57. C, C/Ni ve C/NiZn elektrotta, 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

C/NiZn-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotlarda 100 mV s^{-1} tarama hızında 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisinde elde edilen voltamogramlar Şekil 4.58’de verilmektedir. Şekil 4.58’de, Şekil 4.57’deki gibi akım değerlerinde büyük farklılık görülmemektedir. C/NiZn-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt için elde edilen akım değerleri sırası ile 0,0937 A, 0,0975 A, 0,1164 A ve 0,1345 A’dır.



Şekil 4.58. C/NiZn-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotta, 1 M KOH + 1,00 M Metanol içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$)

Çizelge 4.8. Elektrotların sabit potansiyelde akım değerlerinin kıyaslanması

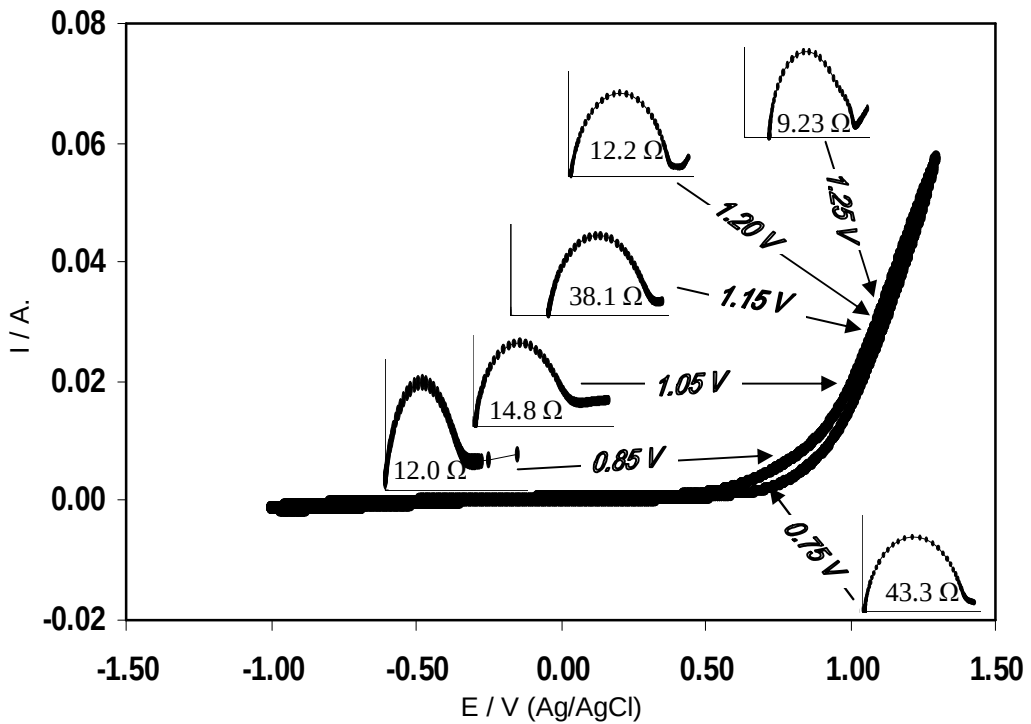
Elektrotlar	0,60 V'taki I/A	Elektrot / C
C	0,0037	—
C/Ni	0,0223	6,03 kat
C/NiZn	0,0379	10,24 kat
C/NiZn-Ag	0,0937	25,32 kat
C/NiZn-Ru	0,0975	26,35 kat
C/NiZn-Pd	0,1164	31,46 kat
C/NiZn-Pt	0,1345	36,35 kat

Elektrotların 0,60 V'ta okunan akım değerleri ve grafitte göre akım artışları Çizelge 4.8'de verilmektedir. Grafit yüzeyine yapılan nikel kaplama ile altı katlık akım artışı sağlanırken, NiZn kaplama ve çinko uzaklaştırma işlemi elektrotun yüzey alanını artırarak elektrotu metanol oksidasyonu için daha katalitik hale getirmiştir. Akım artış değeri on katına çıkmıştır. Gümüş ve rutenyum metallerinin çöktürülmesi ile, akım artışı yirmi beş katlara gelirken, paladyum ve platin çöktürme ile elektrotun aktivitesi daha da artarak akım artışı otuzlu katlara artmıştır. Akım değerlerine bakılarak en elektrokatalitik elektrot C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt olarak belirlenmiştir.

4.2. Nyquist Eğrileri

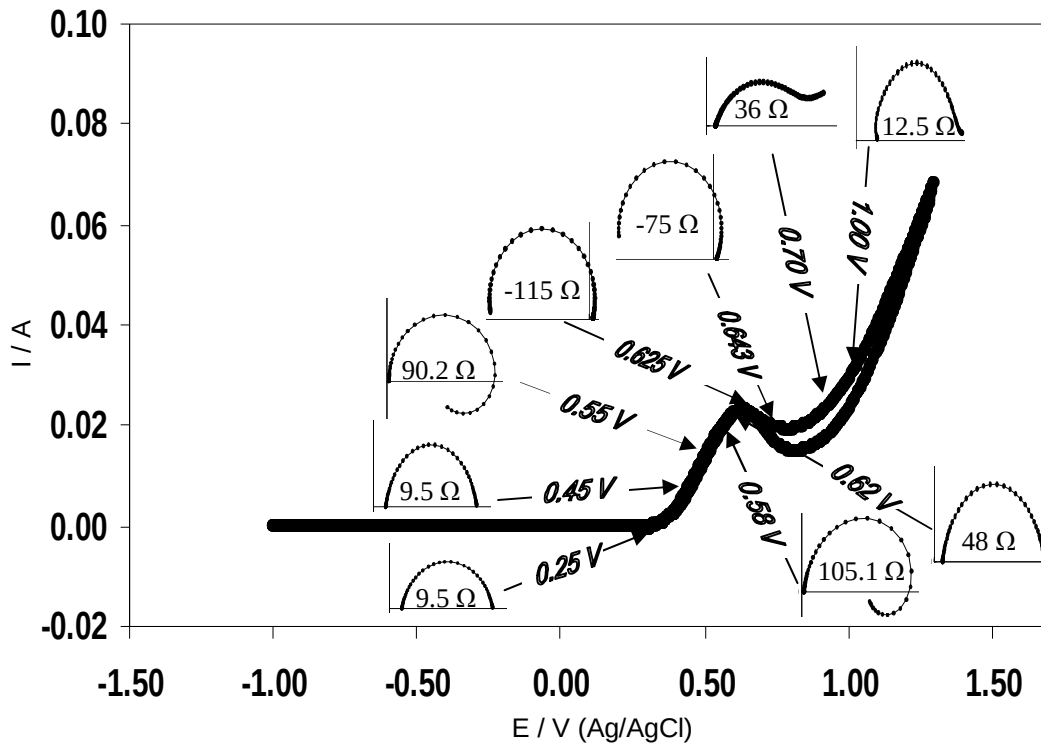
4.2.1. Farklı Potansiyellerde Elde Edilen EIS Bulguları

Şekil 4.59’da 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içerisinde grafit elektrotun farklı potansiyellerde elde edilen EIS davranışları akım-potansiyel eğrisi üzerinde verilmektedir. Nyquist eğrilerinde, 0,75 V’da 43,3 Ω ’luk direnç ile tek bir lup oluşmuştur. İleri potansiyellerde yüksek frekans bölgelerinde bir lup, düşük frekans bölgelerinde lineer kısım oluşmuştur. Oksidasyonun başlaması ile yüzeyde –COOH yapıları oluşarak, oksidasyonun devam etmesinde CO₂’e kadar gitmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen tek lup yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini, lineer kısım ise olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Erbil 1988). Ayrıca, lineer kısım, yüzey dolayında difüz tabaka içindeki yığılmadan kaynaklanmaktadır (Erbil 1988, Mahjani ve ark. 2010; Nagashree ve ark. 2010).



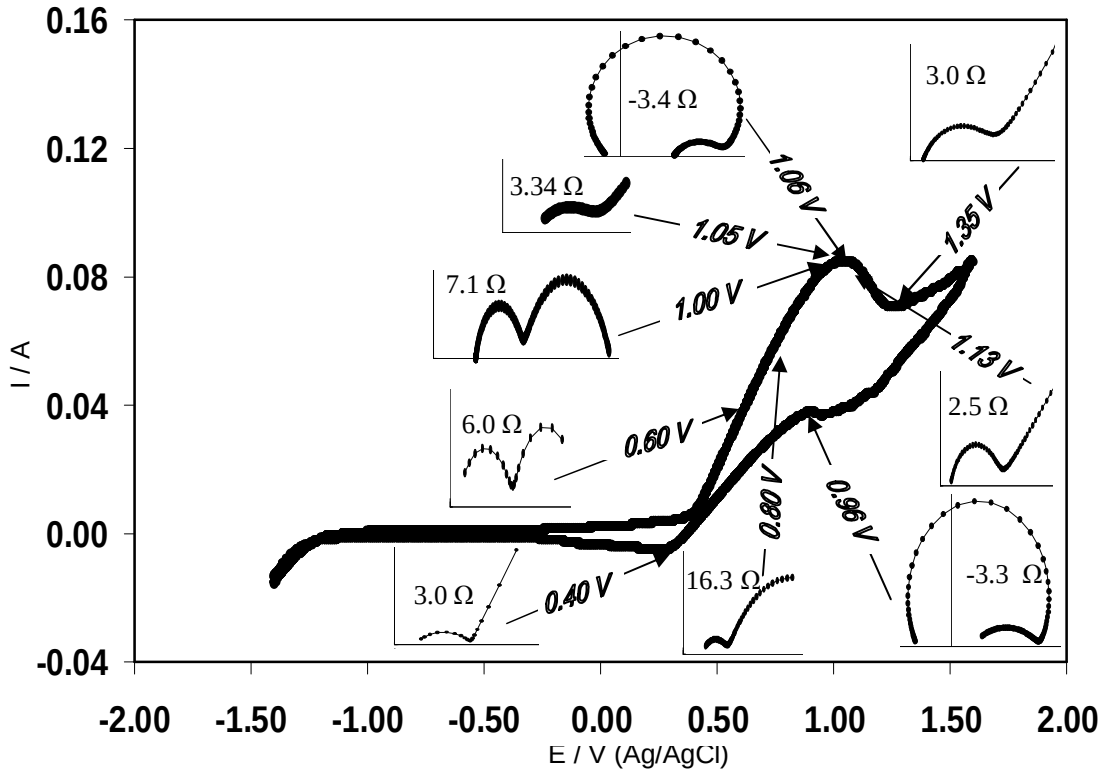
Şekil 4.59. C elektrotun 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içeren çözeltide 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

Şekil 4.60'da C/Ni elektrotun metanollü ortamda farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları, 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram üzerine yerleştirilmiştir. Buna göre, 0,45 V'ta bir lup oluşmuştur. Bu potansiyel $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ oksidasyonuna karşılık gelmektedir. 0,25 V'ta elde edilen lup ise $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ indirgenmesini temsil etmektedir. İki lupunda direnç değerleri aynıdır. 0,55 V ve 0,58 V'ta yüksek frekans bölgelerinde bir lup, düşük frekans bölgelerinde indüktif lup oluşmuştur. İndüktif davranış, yüzeydeki alkol ürünlerinin polaritesinin farklılaşması ve yüzeyden uzaklaşması ile açıklanabilir (Erbil 1999). 0,62 V'a gelindiğinde indüktif davranış tek lupa dönüşmüştür ve ilerleyen potansiyellerde negatif yöne dönen luplar görülmektedir. Yüzeyde oluşan birikmeler ve ara ürünlerin yüzeyi kapatması ile yüzeye gelen türler azalmaktadır. Bu türlerin reaksiyon oluşturacak yüzey bulamamaları sebebiyle ters dönmeler gerçekleşmektedir. 0,70 V'tan itibaren oksijen çıkışı ile yeniden pozitif yönlü tek luplar oluşmaktadır.



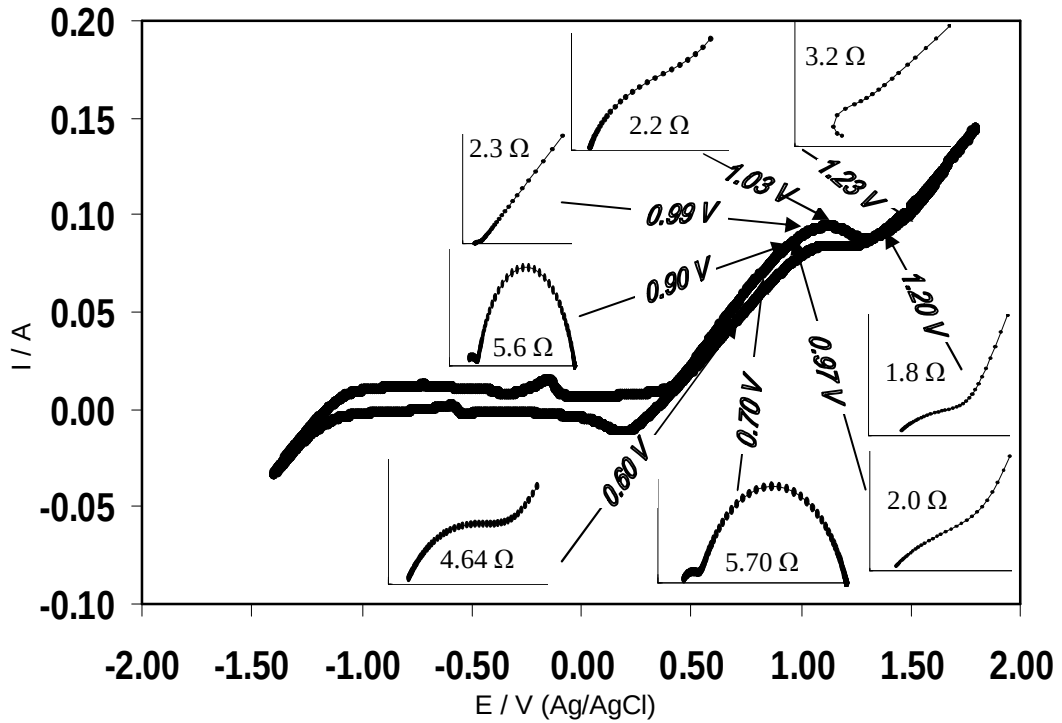
Şekil 4.60. C/Ni elektrotun 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol içeren çözeltide 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

Şekil 4.61’de C/NiZn elektrotun dönüşümlü voltamogram üzerindeki impedans eğrileri görülmektedir. 0,40 V’ta bir lup ve bir açılal kısım mevcuttur. Bu potansiyel NiOOH/Ni(OH)₂ indirgenmesine karşılık gelmektedir. Yüksek frekans bölgelerinde görülen lup yük transfer direnci ve difüz tabaka direncine aittir. Lineer kısım ise indirgenme olayının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. 0,60 V, 0,80 V ve 1,00 V’ta metanol oksidasyon reaksiyonu başlamış olup iki lup gözlenmiştir. Birinci lup yüzeydeki yük transfer direncine ve difüz tabaka direncine karşılık gelirken, düşük frekans bölgesinde oluşan ikinci lup ise yüzeye adsorplanan ara ürünlerin birikmesiyle oluşan bir dirence karşılık gelmektedir (Erbil 1998; Chen ve ark. 2009).



Şekil 4.61. C/NiZn elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

0,96 V ve 1,06 V potansiyellerde pozitif yönde bir lup ve sonrasında ters dönen bir lup görülmektedir. Yüzeyde ve porlarda olay devam ederken, CO_{ads} ve OH_{ads} 'ların birikinti oluşturmasıyla yeni türler yer bulamayarak geri dönerler. Bu sebeple ikinci lup ters dönmektedir (Zhou ve ark. 2010). Böylece direnç negatif değer almaktadır. İki eğrinin direnç değerleri oldukça yakındır. Bu durum, dönüşümlü voltamogram üzerinde ileri ve ters taramadaki metanol oksidasyonunun pik potansiyeline karşılık gelmektedir. İlerleyen potansiyellerde, tek lup ve lineer kısım oluşmaktadır.

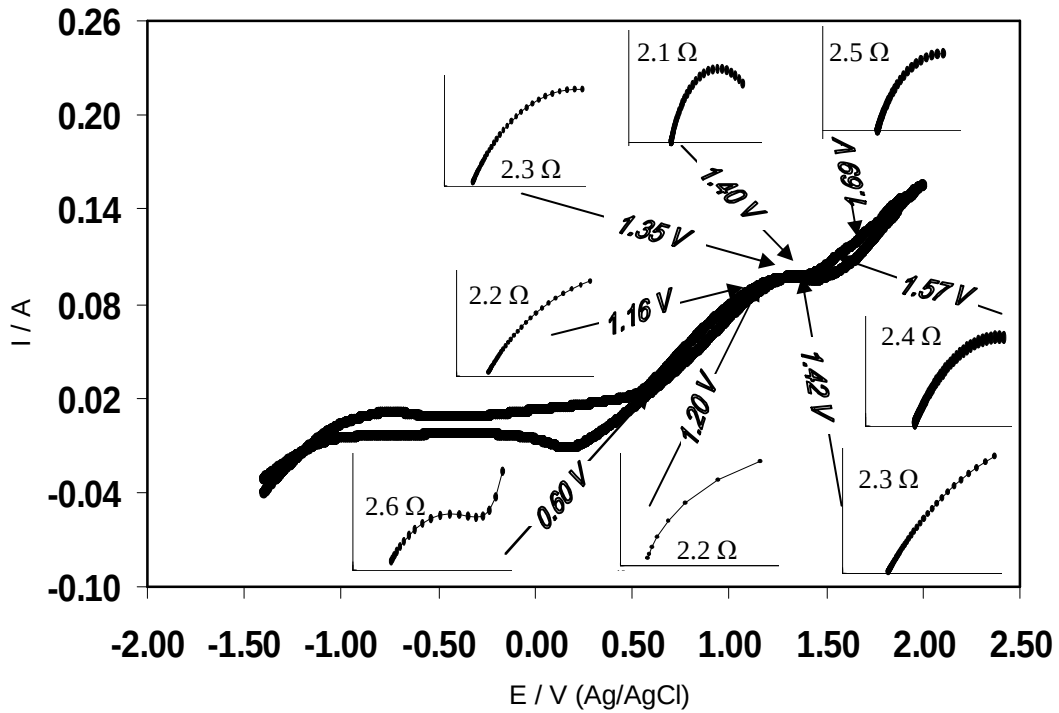


Şekil 4.62. C/NiZn-Ag elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

C/NiZn-Ag elektrot için farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.62’de görülmektedir. 0,60 V, 0,70 V ve 0,90 V potansiyellerinde elde edilen Nyquist diyagramlarında birincisi dar, ikincisi daha geniş olan iki lup görülmektedir. Birinci lupun dar olması yük transferinin oldukça hızlı olduğu aktif bir yüzey üzerinde olayın gerçekleştiğini göstermektedir. İkinci lupun geniş olması ise yüzey üzerinde ara ürünlerin adsorpsiyonu ile oluşan

yığılmadan dolayı direncin büyük olduğunu göstermektedir. Potansiyelin ilerlemesi ile oksijen çıkış bölgesinde tek lup ve açılal kısım oluşur. Yüksek frekans bölgesinde oluşan lup yüzeydeki aktif merkezlere karşılık gelmektedir. Lineer kısım, olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.

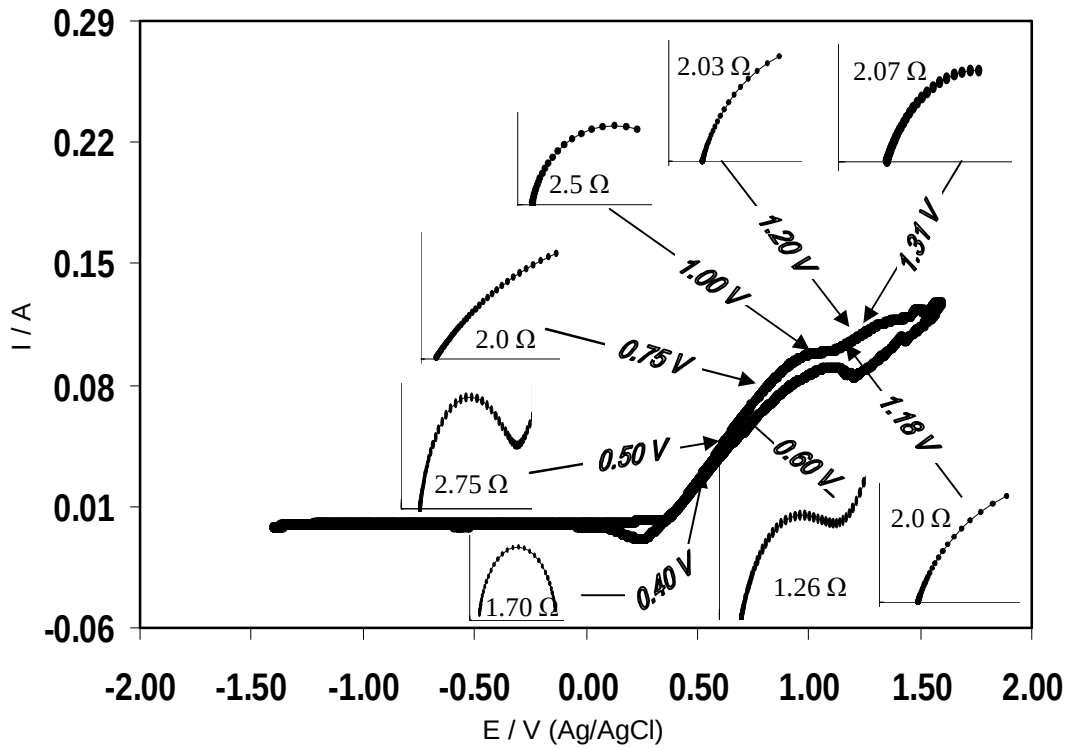
Şekil 4.63'deki dönüşümlü voltamogram üzerindeki, farklı potansiyellerde alınan Nyquist diyagramları, potansiyel değişimi ile direnç etkilerinin değişimini göstermektedir. 0,60 V'ta metanol oksidasyonu başladığı bu potansiyelde tek lup ve lineer kısım var iken, ilerleyen potansiyellerde kapanmayan bir lup oluşmuştur. Poröz yüzey üzerinde metanol oksidasyonunun sürmesinden dolayı böyle bir lup oluşmuştur.



Şekil 4.63. C/NiZn-Ru elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

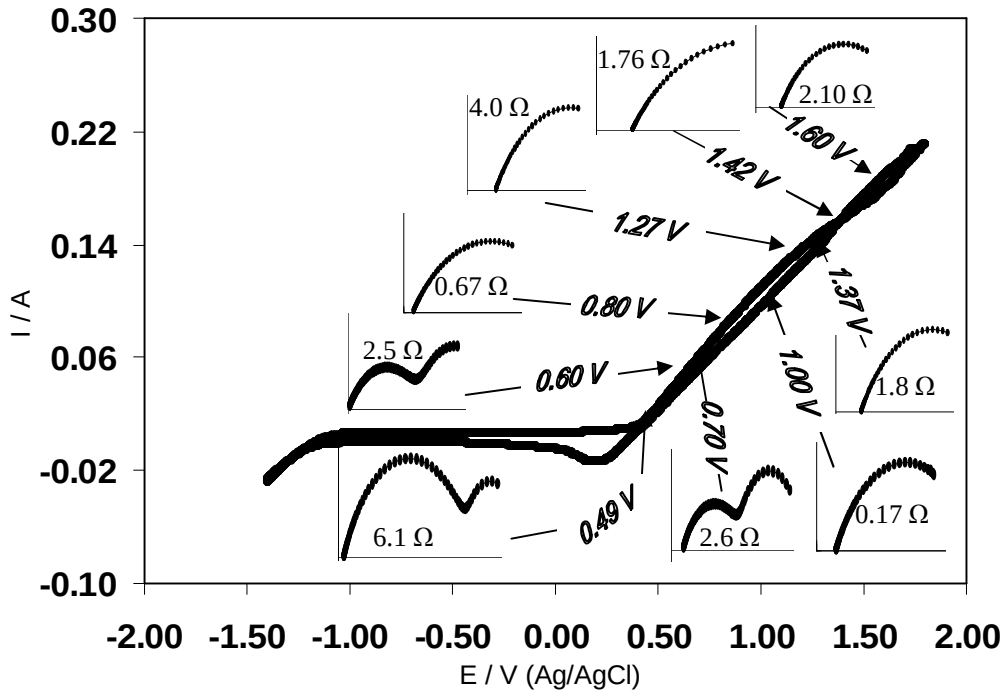
C/NiZn-Ru elektrotu C, C/Ni, C/NiZn ve C/NiZn-Ag ile kıyasladığımızda Nyquist eğrilerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. C/NiZn-Ru elektrotun eğrileri potansiyel değişimi ile belirgin farklılıklar göstermemektedir.

Şekil 4.64’de C/NiZn-Pd elektrotta 1,00 M KOH + 1,00 M metanol çözeltisi içerisinde farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir. 0,40 V’ta görülen lup yük transferi ile difüz tabakanın direncini temsil etmektedir. 0,50 ve 0,60 V’ta bu lupun yanısıra düşük frekans bölgelerinde lineer kısım oluşmuştur. 0,75 V ve ileri potansiyellerde yüzeyde yük transferinin devam etmesi sebebiyle kapanmayan bir lup oluşmuştur (Erbil 1988; Zhou ve ark. 2010).



Şekil 4.64. C/NiZn-Pd elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

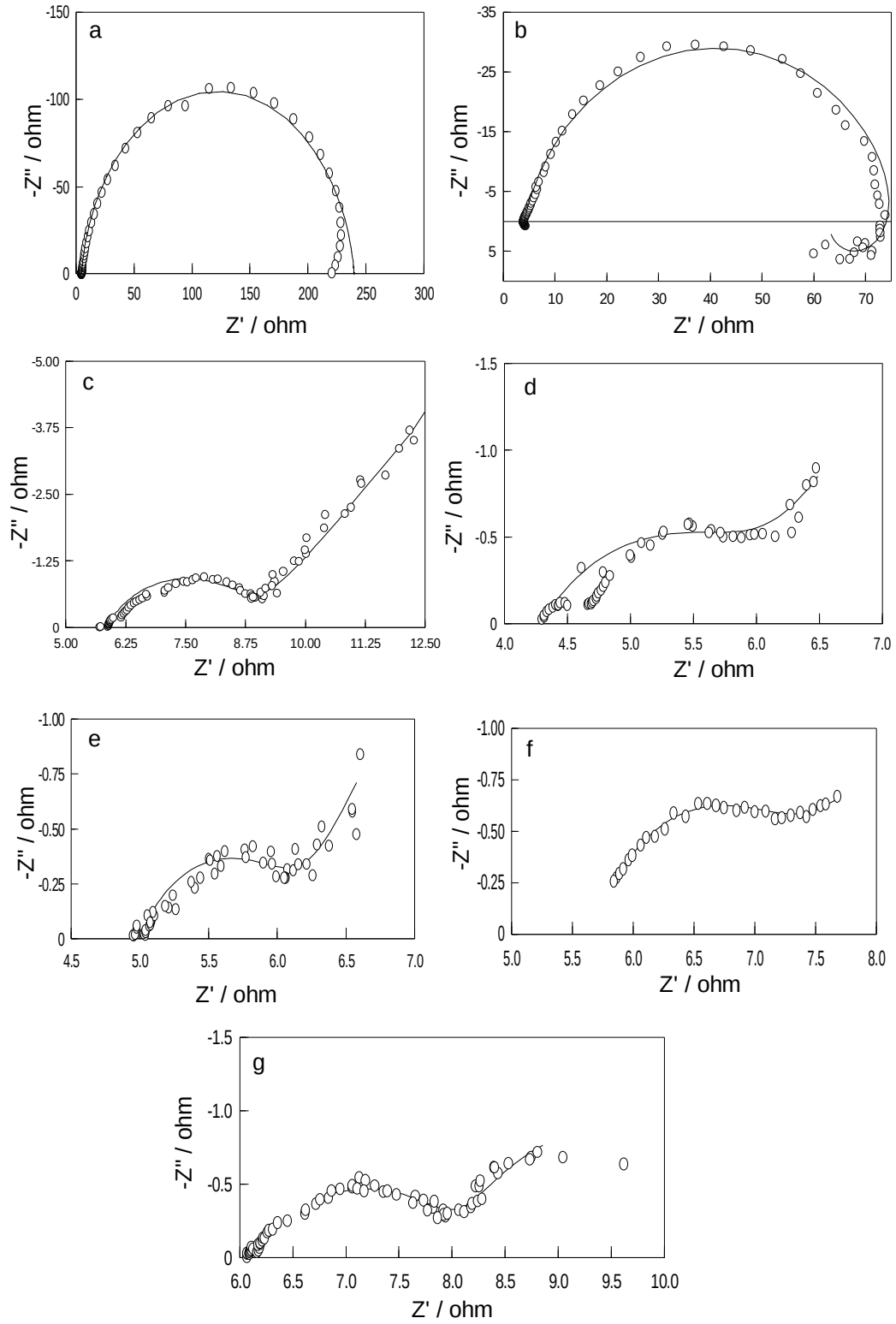
Şekil 4.65’de C/NiZn-Pt elektrot için elde edilen Nyquist diyagramları akım-potansiyel eğrisi üzerinde görülmektedir. 0,60 ve 0,70 V’ta iki lup oluşmaktadır. Oluşan bu luplardan birincisi yük transfer direnci ve difüz tabaka direncine, ikinci lup ise oksidasyon sırasında yüzeyden uzaklaşan ara ürünlerin direncine karşılık gelmektedir. İleri potansiyellerde, adsorplanan türlerin çok hızlı bir şekilde oksidasyona uğrayıp yüzeyden uzaklaşması ile düşük frekans bölgelerinde tam kapanmayan tek lup görülür. Nikelin indirgenme potansiyelinde, 0,49 V’ta ise iki lup oluşmaktadır. İkinci lup nikel türlerinden kaynaklanan direnci göstermektedir.



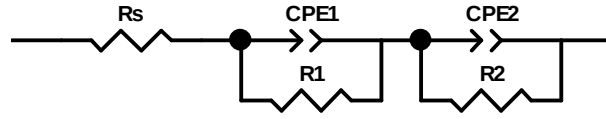
Şekil 4.65. C/NiZn-Pt elektrotun 1,00 M KOH içeren 1,00 M Metanol çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramın belirli potansiyellerindeki EIS davranışları

4.2.2. 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol İçeren Ortamda 0,60 V' ta Elde Edilen EIS Bulguları

Metanol oksidasyonu için elektrokatalitik elektrot geliştirme çalışmalarımızda kullandığımız elektrotların 0,60 V sabit potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.66'da görülmektedir. C/Ni elektrota göre, C/NiZn elektrotun metanol oksidasyon pik potansiyeli daha pozitif bölgededir. Metal çöktürme yapılan elektrotlarda bu potansiyel daha pozitive kaymıştır. Bu sebeple, elektrotların metanol oksidasyon pik potansiyellerini kıyaslamak yerine tüm elektrotlar için metanol oksidasyonunun olduğu sabit bir potansiyel belirlenmiştir. Bunun için 0,60 V seçilmiştir. Şekil 4.66.a eğrisi grafit için elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir. Buna göre, yarım daireden sapan basık bir lup oluşmaktadır. Bu lup metanol oksidasyonu için yüzeydeki yük transfer direnci ve difüz tabaka direncine karşılık gelmektedir. 0,60 V'daki grafit elektrotun direnç değerinin Çizelge 4.8'den 235 Ω olduğu görülmektedir. Şekil 4.66.b'de C/Ni için elde edilen eğri görülmektedir. C/Ni için yüksek frekans bölgelerinde bir lup düşük frekans bölgelerinde ise indüktif lup oluşmuştur. İndüktif lup, yüzeydeki alkol ürünlerinin polaritesinin farklılaşması ve yüzeyden uzaklaşması ile açıklanabilir. C/Ni elektrotun metanol oksidasyon reaksiyonu için bu potansiyeldeki değeri 92,3 Ω olarak belirlenmiştir. Şekil 4.66.c'de C/NiZn'ya ait eğri görülmektedir. Bu eğride bir lup ve lineer kısım mevcuttur. Lineer kısım, metanol oksidasyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. (Nagashree ve ark. 2010). C/NiZn için polarizasyon direnci 3,17 Ω dur. Şekil 4.66.d C/NiZn-Ag'e, Şekil 4.66.e C/NiZn-Ru'a, Şekil 4.66.f C/NiZn-Pd'a ait eğrilerdir. Bu eğriler, C/NiZn gibi bir lup ve lineer kısımdan oluşmaktadır. C/NiZn-Ag elektrotun polarizasyon direnci 2,74 Ω , C/NiZn-Ru elektrotun 1,67 Ω , C/NiZn-Pd elektrotun ise 1,62 Ω dur. Şekil 4.66.g C/NiZn-Pt elektrotun Nyquist eğrisini göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde bir lup görülmektedir. Bu lup yük transferi ve difüzyondan kaynaklanan dirence karşılık gelirken, düşük frekans bölgesinde görülen lup, oksidasyon sırasında yüzeyden uzaklaşan ara ürünlerin direncine karşılık gelmektedir. Genel olarak Nyquist diyagramlarının Şekil 4.67'deki eşdeğer devreye uyduğu söylenebilir.



Şekil 4.66. (a) C, (b) C/Ni (c) C/NiZn (d) C/NiZn-Ag (e) C/NiZn-Ru (f) C/NiZn-Pd (g) C/NiZn-Pt elektrotlarının 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içeren çözeltide 0,60 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.67. Nyquist diyagramları ile uyumlu eşdeğer devre modeli

Grafit elektrot yüzeyine nikel kaplama yapılması, nikel-çinko kaplama yapıp çinkoların uzaklaştırılması ve metal çöktürme yapılması ile elde edilen elektrotların direnç değerleri, grafit elektrotta göre oldukça düşüktür. C/NiZn-Pt elektrot için 0,60 V' ta elde edilen direnç değeri Çizelge 4.9'dan 4,70 Ω olarak görülmektedir. Bu elektrotun direnç değerinin diğer elektrotlardan yüksek çıkmasının sebebi, bu potansiyelde C/NiZn-Pt elektrotun çift lup göstermesi ve adsorplanan ara ürünlerin direnci artırmasıdır. Diğer potansiyelerde en düşük direnç gösteren C/NiZn-Pt elektrottur. Tüm elektrotların Nyquist verilerinin kıyaslanması Çizelge 4.9'da görülmektedir.

Çizelge 4.9. Farklı elektrotlarda 0,60 V' ta elde edilen Nyquist diyagramlarının elektrokimyasal verileri

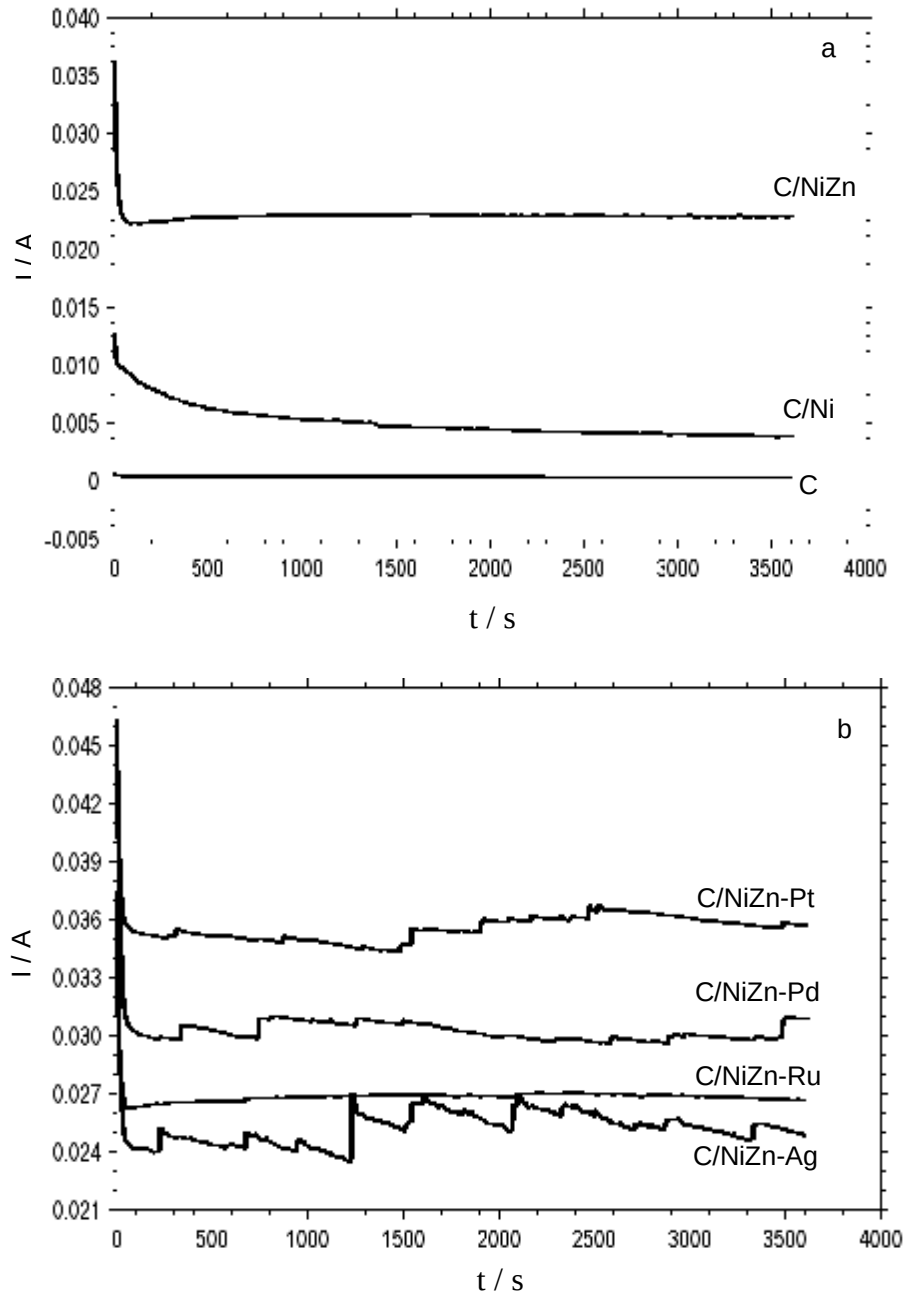
Elektrotlar	R_s Ω	CPE_1 / F (10^{-3})	n_1	R_1 Ω	CPE_2 F	n_2	R_2 Ω	L Hz
C	4,799	0,303	0,93	235	-	-	-	-
C/Ni	4,042	0,152	0,84	74,2	-	-	10,1	8
C/NiZn	5,837	0,922	0,65	3,17	0,653	0,50	-	-
C/NiZn-Ag	4,333	0,569	0,47	2,74	0,379	0,88	-	-
C/NiZn-Ru	5,001	0,577	0,66	1,67	0,983	0,61	-	-
C/NiZn-Pd	5,703	0,475	0,75	1,62	0,931	0,46	-	-
C/NiZn-Pt	6,148	0,351	0,71	2,72	0,506	0,55	1,98	-

4.3. Kronoamperometrik Eğriler

4.3.1. 1,00 M KOH ve Metanol İçeren Ortamda Elektrotların Zamanla Kararlılıklarının İncelenmesi

Çalışma elektrotlarının kararlılığını belirlemek için 0,60 V' ta 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisinde 3600 saniye boyunca zamanla akımın değişimi incelenmiştir. Elde edilen kronoamperometrik eğriler Şekil 4.68'de verilmiştir. Yapılan bu ölçüm ile metanol oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan elektrotların kararlılıkları hakkında yorum yapılabilmektedir. Şekil 4.68.a'da C, C/Ni ve C/NiZn elektrotlar, Şekil 4.68.b'de ise C/NiZn-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotların 3600 s boyunca metanol oksidasyonunun olduğu sabit 0,60 V potansiyeldeki akımın zamanla değişimi görülmektedir. Bütün elektrotlar bir saat süresince oldukça kararlı bir yapı göstermiştir. 2000 s'deki akımlar karşılaştırıldığında grafit için $4,260 \times 10^{-4}$ A, C/Ni için $4,541 \times 10^{-3}$ A, CNiZn için $2,310 \times 10^{-2}$ A, CNiZn-Ag için $2,550 \times 10^{-2}$ A, CNiZn-Ru için $2,698 \times 10^{-2}$ A , CNiZn-Pd için $3,001 \times 10^{-2}$ A ve CNiZn-Pt için ise $3,597 \times 10^{-2}$ A'dır. Çıplak grafitin akım değeri oldukça düşükken yüzey nikel ile kaplandığında akım değeri on kat artmıştır. Yüzeye çinko çöktürülüp uzaklaştırıldığında ise nikel kaplamaya göre beş kat artmıştır. Gümüş ve rutenyum çöktürülmüş elektrotlarda belirgin bir akım değişimi olmamıştır. Paladyum ve platin çöktürülmüş elektrotların C/NiZn elektrotla kıyaslanmasında 1,5 katlık bir artış görülmüktedir.

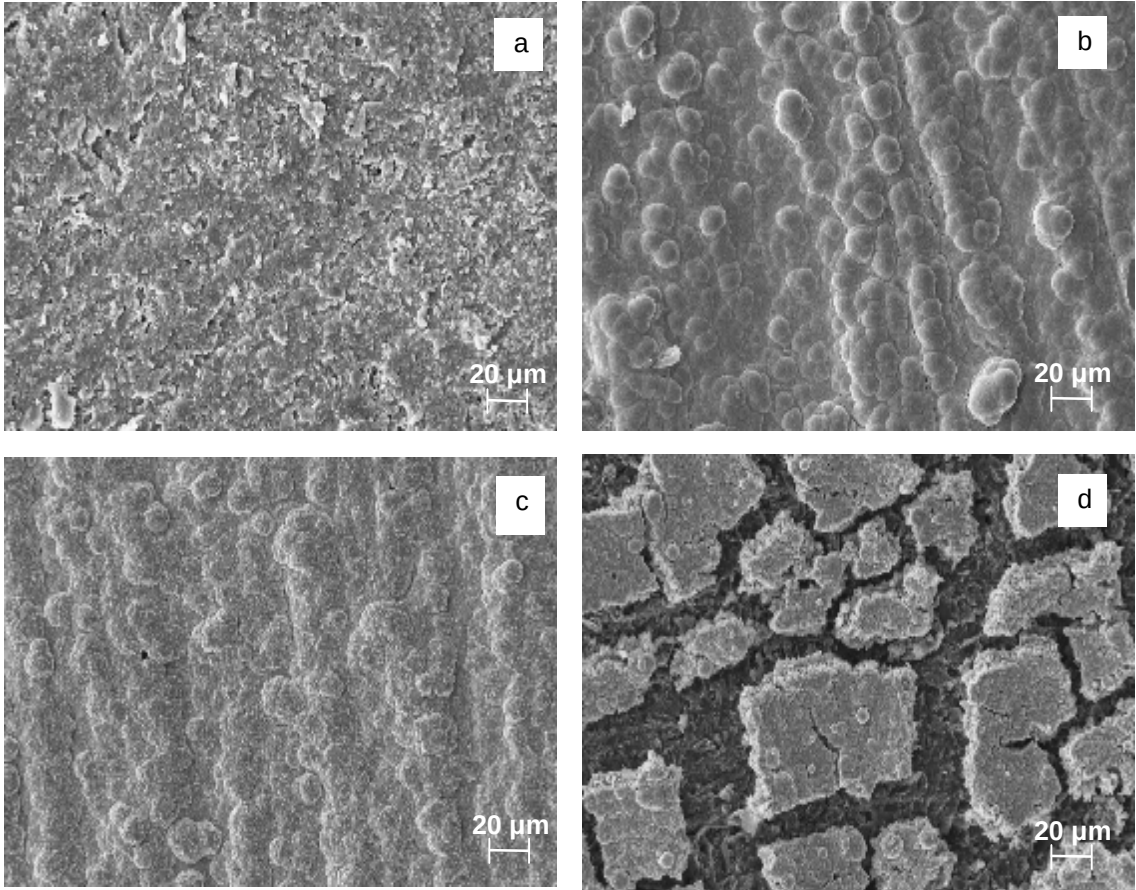
Elektrotlar, 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisine daldırıldığında başlangıçta yüksek akım değeri göstermiş, zamanın ilerlemesi ile neredeyse sabite yakın bir akım değeri almışlardır. Bu da elektrotların zamanla kararlılıklarının iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.68. (a) C, C/Ni ve C/NiZn (b) C/NiZn-Ag, C/NiZn-Ru, C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotların 1,00 M KOH + 1,00 M metanol içeren çözeltide 0,60 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri

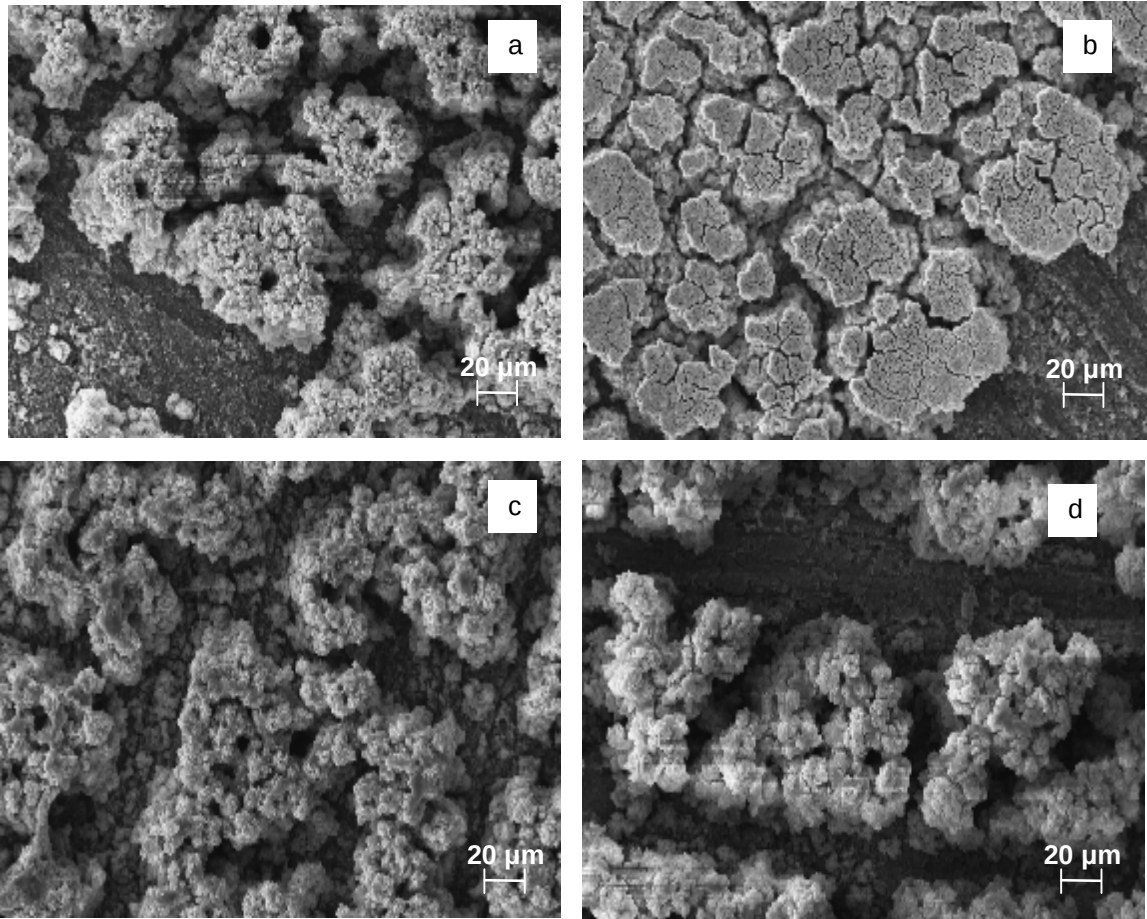
4.4. Sem Analizi Görüntüleri

Çıplak grafit elektrotun yüzey görüntüsü Şekil 4.69.a'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde yüzeyin gözenekli bir yapıda olduğu ve gözenekli yapının homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.69.b'de grafit yüzeyine dağılmış ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunmuş gözenekli nikel kaplama elde edilmiştir. Ni için benzer görüntü literatürde verilmiştir. Şekil 4.69.c'de nikel ve çinko birlikte yüzeye çökmüştür. Şekil 4.69.b ile kıyaslandığında yüzeydeki parlak nikel görüntüsü çinkolar yüzünden kaybolmuştur. Şekil 4.69.d'de yüzeyden çinkolar alkali ortamda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde Şekil 4.69.c'ye kıyasla çok fazla gözenek ve boşluklar, oyuklar mevcuttur. Bunun sebebi, yüzeyden ayrılan çinkoların yerinde poröz bir yüzey bırakmış olmasıdır.



Şekil 4.69. C (a), C/Ni (b) C/NiZn kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (c), ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (d) elde edilen SEM görüntüleri

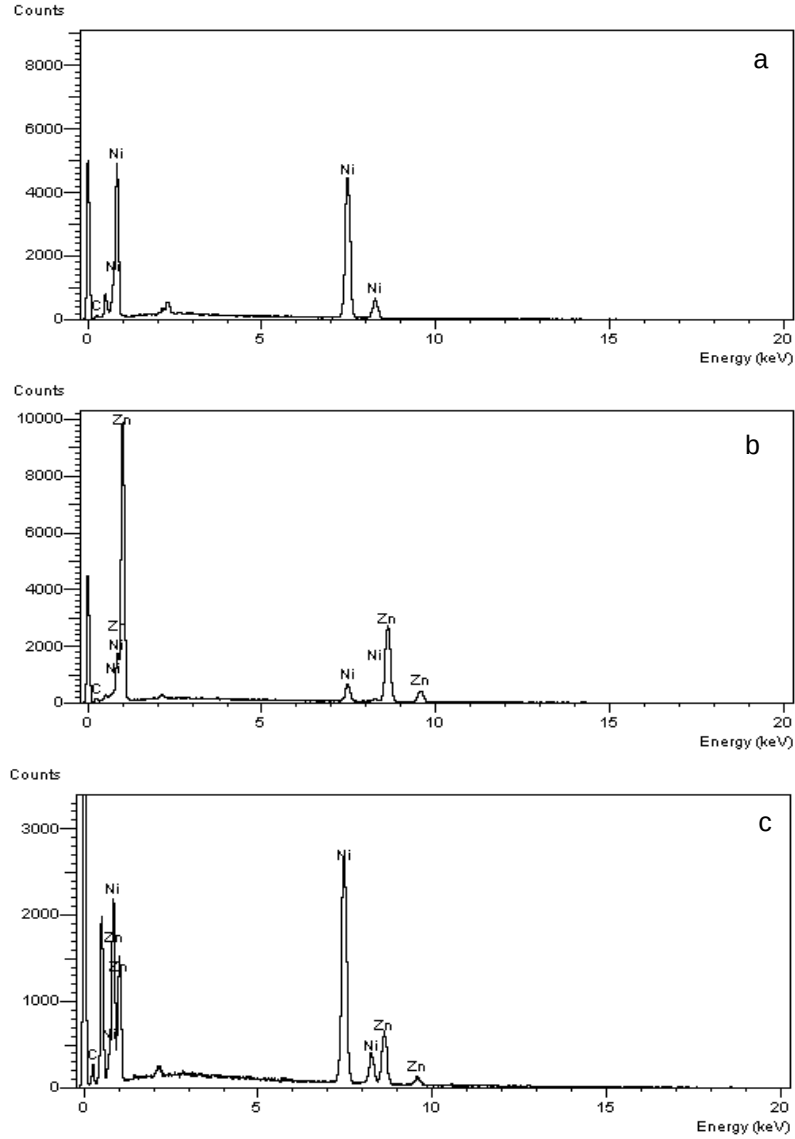
C/NiZn elektrot üzerine gümüş çöktürülmüş elektrotun SEM görüntüsü Şekil 4.70.a'da verilmektedir. Buna göre gözenekli yüzeye gümüş çöktürülmesi ile yüzeyde daha minik boşluklar oluşmuş ve bu boşluklara gümüş iyonları dolduğu için bu elektrotun aktivitesinin çok iyi olmadığı düşünülmektedir. Şekil 4.70.b'de C/NiZn elektrotun görüntüsüne kıyasla yüzeyde ince tabaka şeklinde rutenyum görülmektedir. Şekil 4.70.c ve d'de paladyum ve platin çöktürülmüş elektrotların görüntüsü verilmektedir. İkisi de karnabahar görüntüsü vermiştir. İki elektrotun yüzeyi de oldukça girinti-çıkıntılı olmuştur. Ancak platin çöktürülmüş yüzeyde daha derin boşluklar olması onun neden daha elektrokatalitik olduğunu da açıklamaktadır. Boşluklara adsorplanan metanol moleküllerinin oksidasyonu daha hızlı gerçekleşmektedir.



Şekil 4.70. C/NiZn-Ag (a), C/NiZn-Ru (b) C/NiZn-Pd (c), C/NiZn-Pt (d) elektrotlarının SEM görüntüleri

4.5. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi Bulguları

Kullandığımız elektrotların yüzeylerindeki maddelerin bileşimini görmek için enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen grafikler Şekil 4.71 ve 4.72’de verilmektedir. Grafiklerden elektrot yüzeyinin içerdiği metaller görülmektedir. Bu metallerin yüzeyde ne oranda bulunduğunu görmek için Çizelge 4.9 oluşturulmuştur. Çizelgeye göre Şekil 4.71.a’da gördüğümüz C/Ni elektrotun nikel miktarının karbondan oldukça fazla olduğunu görmekteyiz. Bu da nikelin yüzeye iyi bir şekilde kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.71. C/Ni (a), C/NiZn kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları

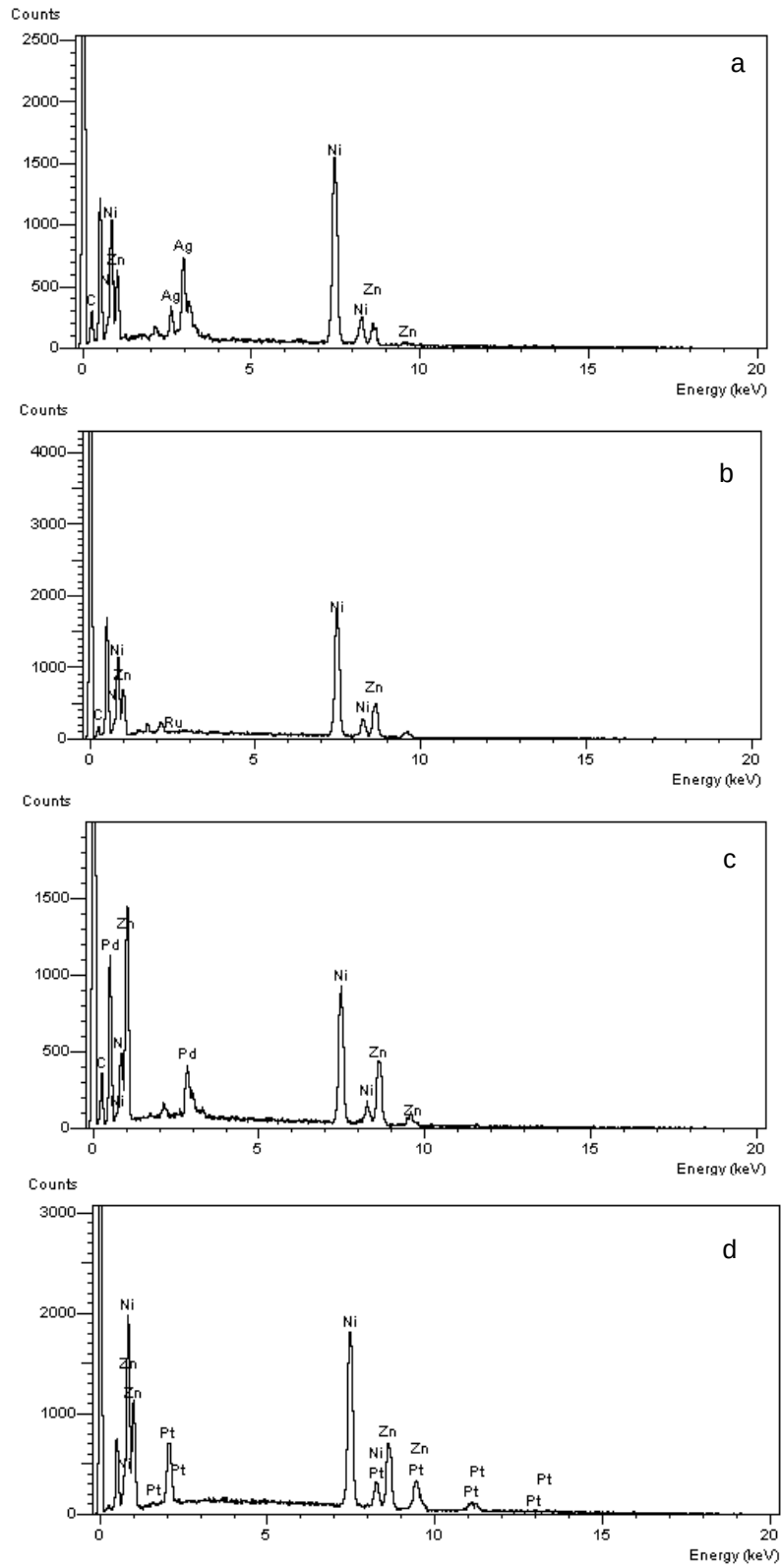
Şekil 4.71.b ve c' nin yüzey verilerini karşılaştırdığımızda çinko uzaklaştırılmamış yüzeydeki çinko oranının yüksek çıkması, uzaklaştırılmış yüzeydeki çinko oranının ise düşük çıkması kaplamamızın iyi olduğu ve alkali ortamda uzaklaştırma işlemimizin elverişli olduğunu göstermektedir. Şekil 4.71.c'deki elektrotun yüzeyinde çinkonun uzaklaşması ile yüzeydeki grafit açığa çıkmıştır. Grafit miktarının fazla olması oksidasyonu olumsuz etkilememiş, aksine yüzeyin oldukça gözenekli olması oksidasyon hızını artırmıştır.

Şekil 4.72.a'da gümüş çöktürülmüş elektrot için EDX grafiği görülmektedir. Grafiğimizi Çizelge 4.10'daki verilerle ilişkilendirirsek en yüksek oranda karbon, en düşük oranda ise gümüş bulunmaktadır. Gümüş iyonlarının yüzeyi tam olarak kapatamadığı görülmektedir.

Şekil 4.72.b'de rutenyum çöktürülmüş elektrot için yüzey verilerinde rutenyum miktarının % 0,14 olduğu görülmektedir. Bu da, rutenyumun yüzeye hemen hemen hiç birikmediği anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.10. Elektrot yüzeylerinin EDX yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri

Elektrotlar	% C	% Ni	% Zn	% Ag	% Ru	% Pd	% Pt
C/Ni	14,70	85,30	-	-	-	-	-
C/NiZn (çinko uzaklaştırılmamış)	20,76	7,04	72,20	-	-	-	-
C/NiZn (çinko uzaklaştırılmış)	90,23	7,19	2,58	-	-	-	-
C/NiZn-Ag	47,98	39,21	6,94	5,86	-	-	-
C/NiZn-Ru	32,29	46,62	20,95	-	0,14	-	-
C/NiZn-Pd	56,56	25,25	14,97	-	-	3,21	-
C/NiZn-Pt	-	58,35	36,68	-	-	-	4,96



Şekil 4.72. C/NiZn-Ag (a), C/NiZn-Ru (b) C/NiZn-Pd (c) ve C/NiZn-Pt (d) elektrotlarda elde edilen EDX spektrumları

Paladyum çöktürülmüş C/NiZn elektrot için EDX grafiği Şekil 4.72.c’de verilmiştir. C/NiZn-Ag elektrotta olduğu gibi yüzeyde grafit miktarı fazladır. Ancak, yüzeyde paladyum birikmesi olmuştur.

C/NiZn-Pt elektrot için elde edilen grafik Şekil 4.72.d’de görülmektedir. Çizelge 4.9’a baktığımızda yüzeyden çinkoların çok iyi uzaklaşmadığı görülmektedir. Çinkonun uzaklaşması arttıkça yüzeyde grafit ortaya çıkmaktadır. Yüzey % 4,96 oranında platin içermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Metanollü yakıt pillerinde nikelin etkisi literatürde oldukça çok çalışılmış ve nikelin metanol oksidasyonunu katalizlediği belirtilmiştir. Ancak NiZn ikili kaplamanın metanol oksidasyonuna etkisi çalışılmamıştır. Bu çalışmada yüzeydeki çinko uzaklaştırılarak yüzey alanı arttırılmış elektrotun ve bu elektrotta metal çöktürülmüş elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik etkisi dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir.

Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- Her elektrot için farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. En yüksek tarama hızı olan 250 mV s^{-1} de en yüksek pik akımı değeri görülmüştür. Tarama hızının artması ile metanol oksidasyon ve nikel oksidasyon pik akım değerleri artmıştır. Tarama hızı arttıkça elektron transferi daha hızlı gerçekleştiği için pik akımında artış olmuştur.
- Farklı metanol derişimleri çalışılmıştır. Metanol derişiminin artması ile metanol oksidasyon pik akım değerleri artmıştır. Elektrot yüzeyine gelen metanol moleküllerinin sayısı arttıkça metanol oksidasyonu daha hızlı gerçekleşmektedir.
- Metanol oksidasyonu için farklı sıcaklıklar çalışılmıştır. Sıcaklığın artması ile elektronların hareketlilikleri arttığı için çalışılan en yüksek sıcaklık olan 323 K de metanol oksidasyon pik akımının en büyük değeri gözlenmiştir.
- Grafit elektrotun yüzeyi nikel ile kaplanmıştır. Bunun için en uygun kaplama koşulları, 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve $20 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlık olarak belirlenmiştir.
- $1,00 \text{ M KOH} + 1,00 \text{ M Metanol}$ çözeltisi içerisinde elde edilen metanol oksidasyon pik akımı C/Ni elektrot için $0,023 \text{ A}$ olarak belirlenmiştir. Nikel kaplı grafit elektrot, grafitte kıyasla metanol oksidasyonu için aktivite göstermiştir.

- Nikel banyosu içine farklı oranlarda $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. 1,00 M KOH ve 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogramlar alınarak en uygun çinko miktarı % 10 olarak belirlenmiştir.
- Grafit elektrot üzerine, nikel ve çinko iyonlarını içeren banyoda kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrasında % 30' luk NaOH içerisinde bekletilerek elektrotun yüzey alanı artırılmıştır. Elektrot yüzeyindeki gözenekli yapı metanol oksidasyonu için elektrotun elektrokatalitik etkinliğini artırmıştır. 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisinde elde edilen metanol oksidasyon pik akımı değeri 0,052 A olarak belirlenmiştir. Bu değer C/Ni elektrotun yaklaşık 2,3 katıdır.
- C/NiZn elektrot üzerine elektrotun katalitik etkinliğini artırmak için gümüş, rutenyum, paladyum ve platin çöktürülmüştür. Bu elektrotların hepsi C/NiZn elektrota göre metanol oksidasyonu için daha yüksek etkinlik göstermiştir.
- Elektrotların zamanla kararlılıklarının incelenmesi için kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. Buna göre, ilk saniyelerde akım düşerken sonrasında akım sabit ilerlemiştir. Kullandığımız elektrotlar zamanla kararlılık göstermiştir. Akım-zaman eğrisinin başlangıcında elektrotların gösterdiği akım değerleri dönüşümlü voltamogramdan elde edilen akım değerleri ile tutarlılık göstererek en yüksek C/NiZn-Pt elektrotta, en düşük C elektrotta elde edilmiştir.
- Elektrotların metanol oksidasyonuna karşı gösterdiği direnç EIS yöntemi ile belirlenmiştir. Öncelikle sabit potansiyelde elektrotların direnç değerleri kıyaslanmıştır. Buna göre diğer sonuçlarla uyumlu olarak en düşük direnç C/NiZn-Pt elektrotta, en yüksek direnç C elektrotta elde edilmiştir. Her elektrot için farklı potansiyel değerlerinde Nyquist eğrileri 1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Özellikle C/Ni ve C/NiZn elektrot için farklı potansiyellerde farklı eğriler görülmüştür. C/NiZn üzerine çöktürme yapılan elektrotlarda ise potansiyel değişimi ile büyük değişimler ve direnç farklılıkları görülmemiştir.
- Elektrotların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskopu yöntemi ile elde edilmiştir. Nikel kaplı grafitte, yüzeye kaplanan nikel sıkı ve homojen

dağılımlı olarak görülmektedir. Nikel çinko kaplama nikel kaplamaya oldukça benzemektedir. Ancak, çinko uzaklaştırılmış elektrotta yüzeyde boşluklar ve çatlaklar oluşmuştur. Metanol oksidasyonu bu çatlaklar üzerinde gerçekleşmektedir. Metal çöktürülen elektrotlarda ise her bir metal için farklı bir SEM görüntüsü elde edilmiştir. Bu elektrotlarda da pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir.

- Elektrotların yüzey bileşimleri EDX yöntemi ile belirlenmiştir. Buna göre, C/Ni elektrotta yüksek oranda nikel, az oranda karbon varken, diğer elektrotların hepsinde yüksek oranda karbon bulunmasına rağmen elektrokatalitik etkinlik göstermişlerdir.

C/NiZn elektrot üzerine metal çöktürmesi yaparak metanol oksidasyonu için daha katalitik elektrotlar elde edilmiştir. Elektrotların etkinlik değerleri CV, CA ve EIS tekniklerinden yararlanılarak C/NiZn-Ag < C/NiZn-Ru < C/NiZn-Pd < C/NiZn-Pt olarak belirlenmiştir. Metanol oksidasyon pik akımları ise sırasıyla, 0,078 A, 0,086 A, 0,106 A ve 0,125 A' dir. Yüksek katalitik etkiye sahip elektrotlar metanollü yakıt pillerinde kullanıldıklarında çalışma verimini önemli ölçüde artıracaktır. Platin kullanılan yakıt pillerinin maliyeti yüksek iken, bizim elektrotumuz C/NiZn-Pt elektrotta az miktar platin kullanarak etkinliği artırırken maliyeti de azaltmış oluruz.

Katalitik etkileri ve kararlılıkları dikkate alındığında C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotların yakıt pillerinde anot olarak kullanılabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- ABDEL HAMEED, R. M., EL-KHATIB, K. M., 2010. Ni-P and Ni-Cu-P modified carbon catalysts for methanol electro-oxidation in KOH solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 2517-2529.
- ABDEL RAHİM, M. A., ABDEL HAMEED, R. M., KHALİL, M. W., 2004. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134: 160-169.
- ALCAIDE, F., ALVAREZ, G., CABOT, P.L., GRANDE, H.J., MIGUEL, O., QUEREJETA, A., 2011. Testing of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 4432-4439.
- ANDERSON, SA; ROOT T. W., 2003. Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X zeolite catalyst. *Journal of Catalysis*, 217: 396-405.
- ANTOLINI, E., 2009. Carbon supports for low temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88: 1-24.
- ANTOLINI E., SALGADO J.R.C., GONZALES E.R., 2005. Carbon supported Pt75M25 (M:Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Electroanalytical Chemistry*, 580: 145-154.
- ANTOLINI, E., LOPES, T., GONZALEZ, E.R., 2008. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 461: 253-262.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Wiley; 589-591.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Wiley; 594.
- BAUER, A., GYENGE, E. L., OLOMAN, C. W., 2007. Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt. *Journal of Power Sources*, 167: 281-287.
- BERKEM, A. R., 1993. *Elektrokimya*, Final Ofset A.Ş. , İSTANBUL

- BERKEM, A.R., 1984. Elektrokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- BOCKRIS J.O'M., CONWAY B.E., 1980., Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, 2: 167-173.
- BOCKRIS, J.O'M., and REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS J.O'M., and REDDY, A., 1970. Modern Electrochemistry. Vol.2.
- BOCKRIS J.O'M., and REDDY, A., 1980. Modern Electrochemistry. Vol.2, 1161.
- BOCKRIS J.O'M., CONWAY B.E., 1980. Comprehensive Treatise Of Electrochemistry. Vol. 2, 167-173.
- BOCKRIS, J.O'M., and REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BURKE, L.D., and CASEY, J.K., 1992. The role of hydrous oxide species on platinum electrocatalysis in the methanol/air fuel cell. Electrochimica Acta, 37: 10: 1817-1829.
- CHEN, M., DU, C. Y., YIN, G. P., SHI, P. F., ZHAO, T. S., 2009. Numerical analysis of the electrochemical impedance spectra of the cathode of direct methanol fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 1522-1530.
- CHENG, F., WANG, H., SUN, Z., NING, M., CAI, Z., ZHANG, M., 2008. Electrodeposited fabrication of highly ordered Pd nanowire arrays for alcohol electrooxidation. Electrochemistry Communications. 10: 798-801.
- ÇETİNKAYA M. ve KARAOSMANOĞLU F., 2003. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri. Enerji 2023 Derneği.
- ÇETİNKAYA M. ve KARAOSMANOĞLU F. (2004). "Türkiye Enerji profili ve Hidrojen" , www.dizayn.com/223/223/turkiye_enerji.pdf , (11-08-2004)
- ÇETİNKAYA S. Yakıt Pillerinin Otomotiv Güç Kaynağı Olarak Kullanılabilirliği Potansiyeli, http://w3.gazi.edu.tr/web/selimc/otosel/guncel/yakit_pili/yakit_pili.htm

- DANAEE I., JAFARIAN M., FOROUZANDEH F., GOBAL F., MAHJANI M.G., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4367-4376.
- DANAEE I., JAFARIAN M., FOROUZANDEH F., GOBAL F., MAHJANI M.G., 2009. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 859-869.
- DANAEE, I., JAFARIAN, M., MIRZAPOR, A., GOBAL, F., MAHJANI, M. G., 2010. Electrooxidation of methanol on NiMn alloy modified graphite electrode. *Electrochimica Acta*, 55: 2093-2100.
- DAVILA M. M., ELIZALDE M. P., MATTUSCH J., WENNRICH R., 2001. Study of the composite electrodes carbon-polyvinyl chloride and carbon- polyvinyl chloride/Nafion by ex situ and in situ methods, *Electrochimica Acta* 46: 3189-3197.
- DEMİR E., 2005. Nikel kaplı platin elektrotta bazik ortamda metil alkol oksidasyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- DICKS, A., L., 2006. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156: 128-141.
- DO, J. S., CHOU, T. C., 1990. Kinetics of the anodic oxidation of benzyl alcohol in dichloromethane in the presence of redox mediator and phase transfer catalyst. *J. Applied Electrochemistry*, 20: 978-985.
- DO, J. S., DO, Y. L., 1994. Indirect anodic oxidation of benzyl alcohol in the presence of phase-transfer catalyst in a Cster: Kinetics Of Oxidation Of Benzaldehyde And Effect Of Concentration Of Benzyl Alcohol. *Electrochimica Acta*, 39:15: 2299-2309.
- DOMÍNGUEZ-CRESPO M.A., PLATTA-TORRES M., TORRES-HUERTA A.M., ORTÍZ-RODRÍGUEZ I.A., RAMÍREZ-RODRÍGUEZ C., ARCE-ESTRADA E.M., *Materials Characterization*, 2005.

- DU, C., CHEN, M., WANG, W., YIN, G., SHI, P., 2010. Electrodeposited PdNi₂ alloy with novelly enhanced catalytic activity for electrooxidation of formic acid. *Electrochemistry Communications*, 12: 843-846.
- DUARTE M. M. E., TABERNER P. M. ve MAYER C. E., *Electrochemical Behaviour of Palladium/Graphite and Palladium/Carbon Systems*, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 499-504.
- DEHRİ, İ, ERBİL, M., 1999. Application of semi-ellipse model in impedance studies of corrosion of 63-37 brass in neutral aqueous solutions containing sulphate, ammonium and chloride ions. *British Corrosion Journal*, 34: 299-303.
- DEHRİ, İ, ERBİL, M., 2000. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. *Corrosion science*, 42: 969-978.
- DICKS, A. L., 2006. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156: 128-141.
- ELEKTRİK İŞLERİ ETÜT İDARESİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ
http://www.eie.gov.tr/hidrojen/index_hidrojen.html
- EL-SHAFAEI A.A., 1999. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium, *J. Electroanalytical chem.*, 471: 89-95.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. *Doğa*, 3: 100-111.
- ERBİL, M., 1988. The determination of corrosion rates by analysis of A.C. impedance diagrams. *Chimica Acta Turcica*, 1: 60-70.
- FLEISCHMANN, M., KORINEK K., PLETCHER, D., 1971. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 31: 39-49.
- FLEISCHMANN, T., H~KANSSON, C.H., LEVAN, A., 1971. Fluorescent marker chromosomes in malignant lymphomas. *Hereditas (Lund)* 69: 311-314.
- FLEISCHMANN, T., H~KANSSON, C.H., LEVAN, A., MSIIER, T., 1972. Multiple chromosome aberrations in a lymphosarcomatous tumor. *Hereditas (Lund)* 70: 243-258.

- GAN, Y. P., HUANG, H., ZHANG W. K., 2007. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotubes/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17: 214-219.
- GARCIA, M. F., SIEBEN J. M., PILLA, A. S., DUARTE, M. M. E., MAYER, C. E., 2008. Methanol/air fuel cells: catalytic aspects and experimental diagnostics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 3517-3521.
- GOLIKAND, A. N., ASGARI, M., MARAGHEH, M. G., SHAHROKHIAN, S., 2006. Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 588: 155-160.
- HABIBI, B., GAHRAMANZADEH, R., 2011. Fabrication and characterization of non-platinum electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium: Nickel nanoparticles modified carbon-ceramic electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 1913-1923.
- HE, D., YANG, L., KUANG, S., CAI, Q., 2007. Fabrication and catalytic properties of Pt and Ru decorated TiO_2/CNTs catalyst for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communication*, 9: 2467-2472.
- HELİ, H., JAFARIAN, M., MAHJANI, M.G., GOBAL, F., 2004. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 49: 4999-5006.
- IWASITA, T., 2002. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 47: 3663-3674.
- JAFARIAN, M., MOGHADDAM, R.B., MAHJANI, M.G., GOBAL F., 2006. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 913-918.
- JAFARIAN, M., BABAEE, M., GOBAL, F., MAHJANI, M. G., 2011. Electro-oxidation of alcohols on nickel dispersed in poly-o-aminophenol modified graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 652: 8-12.

- JIANG, Q.L., PENG, Z.D., XIE, X.F., DU, K., HU, G.R., LIU, Y.X., 2011. Preparation of high active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell by citrate-stabilized method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21: 127-132.
- KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve Katodik Tepkimeler İçin Elektrokatalitik Yüzeyli Elektrot Seçimi, Doktora Tezi.
- KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2003. Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution. International Journal of Hydrogen Energy, 28: 1213-1218.
- KHALIL, M. W. , ABDEL RAHİM, M. A., ZİMMER, A., HASSAN, H. B., ABDEL HAMEED R. M., 2005. Nickel impregnated silicalite-1 as an electro-catalyst for methanol oxidation. Journal of Power Sources 144: 35–41.
- KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'BRIEN, S.C., CURL, R.F., SMALLEY R.E., 1985. C60: buckminsterfullerene. Nature 318: 162.
- KOWAL, A., PORT, S.N., NICHOLS, R.J., 1997. Nickel hydroxide electrocatalysts for alcohol oxidation reactions: An evaluation by infrared spectroscopy and electrochemical methods. Catalysis Today, 38: 483-492.
- KÖLELİ, F., RÖPKE, D., AYDIN, R., RÖPKE, T., 2011. Investigation of N₂-fixation on polyaniline electrodes in methanol by electrochemical impedance spectroscopy. Journal of Applied Electrochemistry, 41: 405-413.
- KUMAR, K.S., HARIDOSS, P., SESHADRI, S.K., 2008. Synthesis and characterization of electrodeposited Ni-Pd alloy electrodes for methanol oxidation. Surface & Coatings Technology, 202 : 1764-1770.
- LI, Y., GAO, W., CI, L., WANG, C., AJAYAN, P. M., 2010. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation . Carbon, 48: 1124-1130.
- LU, Y., REDDY, R. G., 2008. Electrocatalytic properties of carbon supported cobalt phthalocyanine-platinum for methanol electro-oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 3930-3937.

- LU, X.A., HU, J.P., FOORD, J.S., WANG, Q.A., 2011. Electrochemical deposition of Pt-Ru on diamond electrodes for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 654: 38-43.
- MADENCİLİK ÖİK RAPORU ENDÜSTRİYEL HAMMADDELER ALT KOMİSYONU GENEL ENDÜSTRİ MİNERALLERİ I ÇALIŞMA GRUBU RAPORU, DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ISBN 975-19-2853-2 basılı nüsha, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik629.pdf>
- MAHJANI, M. G., EHSANI, A., JAFARIAN, M., 2010. Electrochemical study on the semiconductor properties and fractal dimension of poly ortho aminophenol modified graphite electrode in contact with different aqueous electrolytes. *Synthetic Metals*, 160: 1252-1258.
- MİNERAL COMMODİTY SUMMARİES 2000.
- MÜLLER, J. T., URBAN, P. M., HÖLDERİCH, W. F., 1999. Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, 84: 157-160.
- NAGASHREE, K. L., AHMED, M. F., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified polyaniline in alkaline medium. *Synthetic Metals*, 158: 610-616.
- NAGASHREE, K. L., RAVIRAJ, N. H., AHMED, M. F., 2010. Carbon paste electrodes modified by Pt and Pt-Ni microparticles dispersed in polyindole film for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 55: 2629-2635.
- NORBY, T., 1999. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*, 125: 1-11.
- OROZCO, G., PEREZ, M. C., RINCON, A., GUTIERREZ, C., 2000. Electrooxidation of methanol on silver in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495: 71-78.
- ÖZYILMAZ, A. T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2004. Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in organic coatings*, 51: 47-54.

- PARK, I-S., PARK, K-W, CHOI, J-H, PARK, C. R., SUNG, Y-E., 2007. Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation by graphite nanofibers with a high loading of PtRu alloy nanoparticles. *Carbon*, 45: 28-33.
- POURBAIX, M., 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, London.
- POURBAIX, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE Pub., Houston.
- QIU, C., SHANG, R., XIE, Y., BU, Y., LI, C., MA, H., 2010. Electrocatalytic activity of bimetallic Pd-Ni thin films towards the oxidation of methanol and ethanol. *Materials Chemistry and Physics*, 120: 323-330.
- RAOOF, J. B., KARIMI, M. A., HOSSEINI, S. R., MANGELIZADEH, S., 2010. Cetyltrimethyl ammonium bromide effect on highly electrocatalysis of methanol oxidation based on nickel particles electrodeposited into poly (m-toluidine) film on the carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638: 33-38.
- RIBADENERIA, E., HOYOS, B. A., 2008. Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180: 238-242.
- SAMANT, P. V., RANGEL, C. M., ROMERO, M. H., FERNANDES, J. B., FÍGUEIREDO, J. L., 2005. Carbon supports for methanol oxidation catalyst. *Journal of Power Sources*, 151:79-84.
- SCHULZ, T., WEINMÜLLER, C., NABAVI, M., POULIKAKOS, D., 2010. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of a thin polymer film-based micro-direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195: 7548-7558.
- SEGHIOUER, A., CHEVALET, J., BARHOUN, A., LANTELME, F., 1998. Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442: 113-123.
- SELAND, F., TUNOLD, R., HARRINGTON, D. A., 2006. Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 51: 3827-3840.

- SELAND, F., TUNOLD, R., HARRINGTON, D. A., 2008. Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 53: 6851-6864.
- SHEN, P. K., XU, C., 2006. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, 8: 184-188.
- SHOBHA T., ARAVINDA C.L., BERA P., DEVI L.G., MAYANNA S.M. , 2003. Characterization of Ni-Pd alloys as anode for methanol oxidative fuel cell, *Mat. Chem. Physics* 80: 656-661.
- SINGH, R. N., SINGH, A., ANINDITA, 2009. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*, 47: 271-278.
- SOLMAZ R., KARDAŞ G., YAZICI B., ERBİL M., NiZn Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları / Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri (2005).
- SWIATKOWSKI A., PAKULA M. ve BINIĄK S., Cyclic voltammetric studies of chemically and electrochemically generated oxygen species on activated carbons, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1441-1447.
- TANG, Z., LI, Q., LU, G., 2007. The effect of plasma pre-treatment of carbon used as a Pt catalyst support for methanol electrooxidation. *Carbon*, 45: 41-46.
- TARASZEWSKA, J., ROSLONEK, G., 1994. Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy-carbon electrode modified by nickel-hydroxide formed by ex-situ chemical precipitation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364: 209-213.
- TATLI G, 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi için Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- TELLİ, E., SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2011. Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Pt/NiZn Electrode in Alkaline Medium. *Russian Journal of Electrochemistry*, 47: 811-818.
- TRIPKOVIC, A., V., POPOVIC, K. Dj., 1998. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448: 173-181.

- TRIPKOVIC, A. V., POPOVIC, K. Dj., LOVIC, J. D., 2001. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C₁-C₄ alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 46: 3163-3173.
- TRIPKOVIC, A.V., POPOVIC, K.Dj., GRGUR, B.N., BLIZANAC, B., ROSS, P.N., MARKOVIC, N.M., 2002. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 47: 3707-3714.
- TRIPKOVIC, A.V., POPOVIC, K.Dj., LOVIC, J.D., JOVANOVIĆ, V.M., 2004. Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572: 119-128.
- TRIPKOVIC, A. V., STRBAC, S., POPOVIC, K. Dj., 2003. Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*, 5: 484-490.
- TSIOUVARAS N., MARTÍNEZ-HUERTA M.V., MOLINER R., LAZARO M.J., RODRÍGUEZ J.L., PASTOR E., PENA M.A., FIERRO J.L.G., 2009. CO tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 299-304.
- TUKEN T. YAZICI B., ERBİL M., 2000. Proceedings of 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez.. V, Suppl. N. 11, 2000, p. 115.
- TUKEN T. YAZICI B., ERBİL M., 2004. A new multilayer coating for mild steel protection. *Progress in Organic Coatings*, 50: 115-122.
- UMEDA M., KOKUBO M., MOHAMEDI M. and UCHIDA I., 2003. Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 48: 1367-1374.
- ÜNERİ S., 1978. *Elektrokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.

- VAZE, A.S., SAWANT, S.B., PANGARKAR, V.G., 1997. Electrochemical oxidation of isobutanol to isobutyric acid at nickel oxide electrode: Improvement of the anode stability. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27: 584-588.
- VUKOVIC, M., 1994. Voltammetry and anodic stability of a hydrous oxide film on a nickel electrode in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24: 878-882.
- WANG, M., LIU, W., HUANG, C., 2009. Investigation of PdNiO/C catalyst for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2758-2764.
- WANG, Z., GAO, G., ZHU, H., SUN, Z., LIU, H., ZHAO, X., 2009. Electrodeposition of platinum microparticle interface on conducting polymer film modified nichrome for electrocatalytic oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 9334-9340.
- WANG, H., WANG, R.F., LI, H., WANG, Q.F., KANG, J.A., LEI, Z.Q., 2011. Facile synthesis of carbon-supported pseudo-core@shell PdCu@Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 839-848.
- WEININGER, L., BREITER, M.W., 1963. Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel. *Journal Electrochemical Society*, 110: 484-490.
- WU, G., LI, L., XU, B-Q., 2004. Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalyst on methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 50: 1-10.
- XU C., SHEN P. K., 2005. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO₂/C catalysts. *Journal of Power Sources*, 142: 27-29.
- XU, C., SHEN, P. K., JI, X., ZENG, R., LIU, Y. 2005. Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt-MgO/C catalysts. *Electrochemistry Communications*, 7: 1305-1308.
- XU, C., HU, Y., RONG, J., JIANG, S. P., LIU, Y. 2007. Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 9: 2009-2012.

- XU, C., TIAN, Z., CHEN, Z., JIANG, S. P., 2008. Pd/C promoted by Au for 2-propanol electrooxidation in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 10: 246-249.
- YAN, S.H., ZHANG, S.C., 2011. Investigation of methanol electrooxidation on Au/C catalyst in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 13392-13397.
- YANG, S. H., CHEN, C. Y., WANG, W. J., 2010. An impedance study of an operating direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195: 2319-2330.
- YE, L. Q., LI, Z. P., QIN, H. Y., ZHU, J. K., LIU, B. H., 2010. Hydrazine electrooxidation on a composite catalyst consisting of nickel and palladium. *Journal of Power Sources*, 196: 956-961.
- YERSEL G. Clausthal Tejmijc Üniversitesi, B, Almanya, 18.04.1978.
- YONG-PING G., HUI H., WEN-KUI Z., 2007. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotubes/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17: 214-219.
- YOUTHFORHABITAT WEB SİTESİ, www.youthforhabitat.org.
- YU E. H., SCOTT K., REEVE R.W., 2003. A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 547: 17-24.
- YUAN, H., GUO, D., QIU, X., ZHU, W., CHEN, L., 2007. Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 188: 8-13.
- ZHAO, Y., YANG, X., TIAN, J., WANG, F., ZHAN, L., 2010. Methanol electro-oxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 3249-3257.
- ZHOU, W., DU, Y., REN, F., WANG, C., XU, J., 2010. High efficient electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/polyindoles composite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 3270-3279.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kahramanmaraş'da dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladı. 1999 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı'nda Yüksek Lisans öğrenimime başladı. 2005 yılında yüksek lisansını tamamladı. 2005 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bahçe Meslek Yüksekokulu'na Öğretim Görevlisi olarak atandı. 2008 yılında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bahçe Meslek Yüksekokulu'na nakledildi. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı'nda Doktora eğitimime başladı. Halen O.K.Ü. Bahçe MYO' da Kimya Teknolojisi Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak çalışmakta.