

**PLATİN İÇERMEYEN İKİLİ GEÇİŞ METALLERİNİN DOĞRUDAN
ETANOL YAKIT HÜCRESİNDE UYGULANMA
POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ**

Özlem YILDIZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ocak 2009
ANKARA**

Özlem YILDIZ tarafından hazırlanan PLATİN İÇERMEYEN İKİLİ GEÇİŞ METALLERİNİN DOĞRUDAN ETANOL YAKIT HÜCRESİNDE UYGULANMA POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Deniz ÜNER
Kimya Müh. Anabilim Dalı, ODTÜ

Yrd. Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. İrfan AR
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Tarih: 30/01/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür

TEZ BİLDİRİMİ

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

Özlem YILDIZ

**PLATİN İÇERMEYEN İKİLİ GEÇİŞ METALLERİNİN DOĞRUDAN
ETANOL YAKIT HÜCRESİNDE UYGULANMA POTANSİYELLERİNİN
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özlem YILDIZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2009**

ÖZET

Günümüzde dünyanın enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır ve genellikle fosil yakıtlar bu ihtiyacı karşılamaktadır. Fakat fosil yakıtların çevreye olan olumsuz etkilerinden dolayı, yenilenebilir ve daha verimli enerji kaynakları araştırılmaktadır. Bu bağlamda, yakıt hücrelerinden enerji üretimi büyük önem taşımaktadır. Diğer taraftan, elektro katalizör hazırlanırken yüksek maliyetli d-blok geçiş metallerinin (platin gibi) kullanılmasından dolayı yakıt hücrelerin ticarileşmesi hala bir sorundur.

Bu çalışmada amacımız, ucuz ikili geçiş metallerinden oluşan elektro katalizörler geliştirmek ve doğrudan etanol yakıt hücresi performanslarını tespit etmektir.

Çalışmanın ilk aşamasında, destek maddeleri hazırlanmış ve ucuz geçiş metalleri seçilmiştir. Bu metaller iyon değiştirme ve ıslak emdirme metotları kullanılarak destek madde yüzeyine yüklenmiştir. Metallerin kimyasal yapısını anlamak amacı ile spektroskopik analizler yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, anot elektrot maddeleri hazırlandıktan sonra farklı elektrolit ortamında elektrokimyasal aktiviteyi incelemek amacı ile voltametrik çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında, anot elektrotların doğrudan etanol yakıt hücresindeki performanslarını tespit etmek amacı ile anodik polarizasyon deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan anot elektrotlar Pt/C ve Pt/Ru-C içeren ticari elektro katalizörler ile karşılaştırılmıştır.

Anodik polarizasyon çalışmaları göstermektedir ki; FeNiPt/C (450°C ve 540°C'de H₂ ile indirgenen ve molce % 1 Pt/C içeren) ve AgCuCeO₂+Pt/C (400°C'de H₂ ile indirgenen ve kütlece %50 Pt/C içeren) katalizörlerinden elde edilen akım yoğunlukları, ticari katalizör olan Pt/C katalizöründen elde edilen akım yoğunluğundan (E= 0,9 V vs. RHE I=0,0012 A/mg) daha fazladır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, bu katalizörler doğrudan etanol yakıt hücresi anot elektrotu olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar Kelimeler : Ag, Cu, Fe, Ni, Pt, CeO₂, yakıt hücresi, etanol

Sayfa Adedi : 97

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

**INVESTIGATING OF DIRECT ETHANOL FUEL CELL USAGE
POTENTIALS OF (NON Pt BASED) BINARY TRANSITION METALS**

(M.Sc. Thesis)

Özlem YILDIZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2009

ABSTRACT

Nowadays, world energy demand is increasing day by day and usually fossil fuels are used to meet this demand. Since fossil fuels have negative effects to the environment, renewable and more efficient energy sources are being investigated. In this respect, energy production from fuel cells has great importance. On the other hand, commercialization of fuel cells is still an issue because of high cost of d-block transition metals (like platinum) used for electro-catalyst preparation.

In this study our purpose is to develop electro-catalysts which consist of cheap binary transition metals and determine their direct ethanol fuel cell performances.

In the first part of this study, support materials were prepared and cheap transition metals were selected. These metals were loaded on to the support material by using ion exchange and wet impregnation methods. To understand chemical structure of metals, spectroscopic analyzes were performed.

In the second part of the study, after the preparation of anode electrode materials, voltametric studies were conducted to investigate the electrochemical activity in different electrolyte environments.

In the last part of the study, anodic polarization experiments were conducted to determine the performance of anode electrodes for direct ethanol fuel cells. Home made anode electrodes were compared with electrodes containing commercial Pt/C and Pt/Ru-C electro-catalysts.

Anodic polarization studies indicate that current densities which were achieved by FeNiPt/C (consist of %1 mole percent Pt/C and 450 °C, 540 °C H₂ reduction) and AgCuCeO₂+Pt/C (consist of %50 mass percent Pt/C and 400 °C H₂ reduction) catalysts are higher than the current densities achieved by commercial Pt/C catalyst (E= 0,9 V vs. RHE I=0,0012 A/mg). These results show that, these catalysts have potential as an anode electrode in direct ethanol fuel cells.

Science Code	: 912.1.080
Key Words	: Ag, Cu, Fe, Ni, Pt, CeO ₂ , fuel cell, ethanol
Page Number	: 97
Adviser	: Assist. Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında beni her konuda destekleyip, yardımlarını esirgemeyen ve benim için her türlü fedakârlığı yapan canım aileme, sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmalarımda bana destek veren T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, ÇED ve Planlama Genel Müdürlüğü, Endüstriyel Yatırımlar ÇED Dairesi Başkanlığı, Sanayi Yatırımları Şubesi bölümünde çalışan değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, BAP 06-2007-32 nolu proje ve TÜBİTAK 104M370 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Yakıt Hücresi.....	3
2.1.1. Yakıt hücresinin tarihsel gelişimi.....	3
2.1.2. Yakıt hücresinin avantaj ve dezavantajları.....	4
2.1.3. Yakıt hücresi çalışma prensibi ve türleri.....	5
2.1.4. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) ve çeşitleri.....	8
2.2. Doğrudan Etanol Yakıt Hücresi	11
2.2.1. Doğrudan etanol yakıt hücresinin çalışma prensibi.....	11
2.2.2. Doğrudan etanol yakıt hücresinin avantaj ve dezavantajları.....	12
2.2.3. Doğrudan etanol yakıt hücresi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar.....	13
2.3. Geçiş Elementlerinin Seçilmesi.....	15
3. MATERYAL VE METOD.....	18
3.1. Destek Yüzeylerin Hazırlanması.....	18
3.1.1. Karbonun aktivasyonu.....	19

Sayfa

3.1.2. Seryum oksit.....	21
3.2. Fe Ni İçeren Katalizörlerin Hazırlanması.....	22
3.3. Ag Cu İçeren Katalizörlerin Hazırlanması.....	25
3.4. Katalizörlerin H ₂ ile İndirgenmesi ve TPR Deneyleri.....	26
4. DENEYSEL.....	28
4.1. Bohemn Tekniği ile Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi.....	28
4.2. Döngülü Voltametri (CV).....	29
4.3. Anodik Polarizasyon.....	31
4.4. Spektroskopik Çalışmalar.....	34
4.4.1. X Işını foto elektron spektroskopisi.....	35
4.4.2. Plazma-kütle spektrometresi (ICP-OES).....	35
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
5.1. Spektroskopik Çalışmalar.....	36
5.1.1. X ışını foto elektron spektroskopisi ve plazma-kütle spektrometresi	36
5.2. Döngülü Voltametri (CV)	39
5.2.1. Fe Ni içeren örnekler.....	39
5.2.2. Ag Cu içeren örnekler.....	46
5.3. Anodik Polarizasyon.....	55
5.3.1. Ticari katalizörler (Pt/C ve Pt/Ru-C).....	61
5.3.2. Fe Ni içeren örnekler.....	63
5.3.3. Ag Cu içeren örnekler.....	70
6. SONUÇLAR.....	73

Sayfa

7. ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	75
EKLER.....	79
EK-1 12 N Nitrik asit (HNO_3) çözeltisinin hazırlanışı.....	80
EK-2 12 N potasyum permanganat (KMnO_4) çözeltisinin hazırlanışı.....	81
EK-3 FeNi/C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması.....	82
EK-4 FeNiPt/C-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması.....	84
EK-5 FeNiPt/Ru-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması.....	86
EK-6 Katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması.....	89
EK-7 FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H_2 indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H_2 indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve temel özellikleri.....	7
Çizelge 2. 2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi çeşitlerinin karşılaştırılması ve anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimeleri.....	10
Çizelge 3.1. Ticari karbon ve aktive edilmiş karbonun BET yüzey alanı ilişkisi.....	21
Çizelge 5.1. FeNiPt/C ve FeNi/C katalizörlerinin XPS ve ICP analizi sonuçları.....	37
Çizelge 5.2. FeNiPt/Ru-C katalizörüne ait XPS ve ICP analizi sonuçları.....	37
Çizelge 5.3. Ag/Ag ₂ O/CuO/C ve Ag/Ag ₂ O/CuO/CeO ₂ örneklerine ait XPS..... analizi sonuçları	38
Çizelge 5.4. AgCuCeO ₂ +Pt/C katalizörü için doğrusal olmayan regresyon sonuçları	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....	3
Şekil 2.2. Yakıt hücresinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3. Geçiş metallerinin elektronegativiteleri (eV).....	17
Şekil 2.4. Geçiş metallerinin wigner-seitz yarıçapları (a.u).....	17
Şekil 3.1. İyon değiştirme yöntemi ile katalizör hazırlanması.....	23
Şekil 4.1. Aktivasyon türünün fonksiyonel grupların dağılımına etkisi.....	29
Şekil 4.2. Bilgisayar kontrollü potantiostat-galvanostat (AFCEBP1, Pine Instruments).....	30
Şekil 4.3. Elektrokimyasal hücre.....	30
Şekil 4.4. Yakıt pili sistemi deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.5. Simetrik membran elektrot yapısı.....	33
Şekil 5.1. FeNi/C katalizörünün ısıtıl işleminden geçirilmeden önce 0,5M H ₂ SO ₄ ve 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,5M C ₂ H ₅ OH çözeltilerindeki döngülü voltametik analizi.....	40
Şekil 5.2. FeNi/C katalizörünün ısıtıl işleminden geçirildikten sonra 0,5M H ₂ SO ₄ ve 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,5M C ₂ H ₅ OH çözeltilerindeki döngülü voltametik analizi.....	41
Şekil 5.3. Değişik sıcaklıklarda H ₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinin 0,5M H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki döngülü voltametik analizi.....	42
Şekil 5.4. Değişik sıcaklıklarda H ₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinin 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH çözeltilerindeki döngülü voltametik analizi.....	43
Şekil 5.5. Değişik sıcaklıklarda H ₂ ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörlerinin 0,5M H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki döngülü voltametik analizi.....	44
Şekil 5.6. Değişik sıcaklıklarda H ₂ ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörlerinin 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH çözeltilerindeki döngülü voltametik analizi.....	45

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Etanol içeren elektrolit ortamında döngülü voltametri analizleri Pt/Ru-C ile benzerlik gösteren katalizörler.....	46
Şekil 5.8. Döngülü voltametri analizi (0,5 M H ₂ SO ₄), metal yüklemesinin yükseltgenme tepe noktasına etkisi, seryum oksit tabanlı örnekler.....	48
Şekil 5.9. Döngülü voltametri analizi (0,5 M H ₂ SO ₄), metal yüklemesinin yükseltgenme tepe noktasına etkisi, karbon tabanlı örnekler.....	48
Şekil 5.10. Etanol içeren elektrolit ortamının (0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,5M C ₂ H ₅ OH) seryum oksit üzerine farklı metal yüklemelerinin yükseltgenme tepe noktalarına etkisi.....	49
Şekil 5.11. Etanol içeren elektrolit ortamının (0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,5M C ₂ H ₅ OH) karbon üzerine farklı metal yüklemelerinin yükseltgenme tepe noktalarına etkisi.....	50
Şekil 5.12. Kütlece %50 Cu % 50 Ag ve kütlece %25 Cu % 75 Ag kullanılarak hazırlanan katalizörlerin TPR analizi.....	52
Şekil 5.13. H ₂ ile indirgemenin %50 Cu ve % 50 Ag yüklenmiş CeO ₂ 'ya etkisi 0,5 M H ₂ SO ₄	52
Şekil 5.14. Farklı indirgeme sıcaklıklarının %50 Cu, % 50 Ag ve %25 Cu, %75 Ag yüklenmiş CeO ₂ 'ya etkisi.....	54
Şekil 5.15. %50 Cu ve % 50 Ag yüklenmiş CeO ₂ 'nin 400°C de H ₂ ile indirgendikten sonra 0,5M H ₂ SO ₄ ve 0,5M H ₂ SO ₄ +0,5M C ₂ H ₅ OH çözeltilerindeki döngülü voltametrik analizi	55
Şekil 5.16. AgCuCeO ₂ +Pt/C katalizörünün (T=80 °C, V=200 mV) akım-zaman grafiği.....	57
Şekil 5.17. AgCuCeO ₂ +Pt/C katalizörü için T=80°C'de hücrenin elektriksel direncinin potansiyel-akım, potansiyel-kinetik akım grafiklerine etkisi..	60
Şekil 5.18. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında Pt/C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	61
Şekil 5.19. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında Pt/Ru-C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	62
Şekil 5.20. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında Pt/C ve Pt/Ru-C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	63

Şekil	Sayfa
Şekil 5.21. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNi/C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	64
Şekil 5.22. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNi/C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	64
Şekil 5.23. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (450 °C H ₂ indirgenmesi) katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	65
Şekil 5.24. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (450 °C H ₂ indirgenmesi) ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	66
Şekil 5.25. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (540 °C H ₂ indirgenmesi) katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	67
Şekil 5.26. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (540 °C H ₂ indirgenmesi) ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	67
Şekil 5.27. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/Ru-C katalizörünün.....	68
anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması	
Şekil 5.28. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/Ru-C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	69
Şekil 5.29. Fe Ni içeren katalizörlerin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	70
Şekil 5.30. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında AgCuCeO ₂ +Pt/C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	70
Şekil 5.31. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında AgCuCeO ₂ +Pt/C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması.....	71
Şekil 5.32. Elde edilen katalizörlerin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması...	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Anot karbon elektrotun yüzey alanı (cm ²)
AgNO₃	Gümüş nitrat
Al₂O₃	Alüminyum oksit
b	Tafel eğrisi eğimi (mV/dec)
CeO₂	Seryum oksit
CO	Karbon monoksit
CO₃⁻²	Karbonat iyonları
CuCl₂.2H₂O	Bakır(II) klorür dihidrat
CV	Döngülü voltametri
C₂H₅OH	Etanol
E	Potansiyel (V)
E₀	Standart elektrot potansiyeli (V)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
FeCl₃.6H₂O	Demir(III) klorür hexahidrat
H₂	Hidrojen
H₂O₂	Hidrojen peroksit
HNO₃	Nitrik asit
I	Akım (A)
I_L	Limit akım (A)
I_k	Kinetik akım (A)
KMnO₄	Potasyum permanganat
KOH	Potasyum hidroksit
kW	Kilowatt
L	Litre

Simge	Açıklama
m	Kütle (g)
M	Molarite (mol/L)
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ms	Milisaniye
mW	Megawatt
N	Normalite
NiCl₂.6H₂O	Nikel(II) klorür hexahidrat
(NH₄)₂Ce(NO₃)₆	Amonyum seryum nitrat tuzu
Pt	Platin
R	İdeal gaz sabiti (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R²	Korelasyon katsayısı
Rh	Rutenyum
sa	Saat
sn	Saniye
Sn	Kalay
T	Sıcaklık (K, °C)
V_A	A maddesinin hacmi (mL)
ΔG_o	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
α	Transfer katsayısı
β	Limit akımın tersi (A ⁻¹)
η	Overall potansiyel (V)
μm	Mikrometre

Kısaltmalar	Açıklama
AYH	Alkali yakıt hücresi
DEYH	Doğrudan etanol yakıt hücresi
DKE	Doygun kalomel elektrot

Kısaltmalar**Açıklama****DMYH**

Doğrudan metanol yakıt hücresi

EKYH

Erimiş karbonat yakıt hücresi

FAYH

Fosforik asit yakıt hücresi

ICP

Plazma-kütle spektroskopisi

KOYH

Katı oksit yakıt hücresi

MEA

Membran elektrot assembly

PEM

Hidrojen yakıt hücresi

PEMYH

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi

PTFE

Politetrafloroetilen

XPS

X ışını foto elektron spektrometresi

1. GİRİŞ

Dünyada giderek artmakta olan nüfus artışı ve refah seviyesi enerji tüketimini yoğun olarak artırmıştır. Bu yoğun enerji kullanımı; hem enerji temininde sorunlara yol açmakta hem de petrol tabanlı enerji kaynaklarından enerji üretimi sırasında oluşan kirlilik, küresel ısınma denilen çevre üzerindeki büyük bir tehdidi tetiklemektedir. Tüm bu olumsuz gelişmeler sonucunda ülkeler çevre dostu olan, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yaptıkları çalışmalara hız vermişlerdir.

Yakıt hücreleri gelecekteki enerji ihtiyacımızı karşılaması düşünülen alternatif enerji kaynaklarından bir tanesidir. Termodinamik verimlerinin oldukça yüksek olması, yakıt esnekliği (doğalgaz, LPG, metanol, etanol) olması, ölçü/boyut esnekliğinin olması, katı atık ve gürültü problemlerinin olmaması ve çevreye minimum seviyede emisyon yaymaları yakıt hücreleri konusunda yapılan çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır.

Günümüzde Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri çalışma koşulları, düşük işletme sıcaklığında çalışması, uygulanabilirliği, yüksek verim gibi özellikleriyle en çok çalışma alanı bulunan yakıt hücresi çeşididir. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri kullanılan yakıtı göre hidrojen yakıt hücresi (PEM), doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH), doğrudan etanol yakıt hücresi (DEYH) olarak üçe ayrılmaktadır.

Hidrojen yakıt hücrelerinin (PEM), üretimleri basittir ve korozyon problemleri yoktur. PEM'ler, hidrojen ve işlenmiş yakıtlarla çalışabilmekte ve bu sistemlerden yüksek güç yoğunlukları elde etmek mümkün olmaktadır. Bu avantajlarının yanı sıra, PEM'ler depolanma ve taşıma açısından problemlidir. Katalizör olarak genelde platin kullanılması bu yakıt hücrelerinin maliyetinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMYH) kullanılan yüksek enerji yoğunluklu metanolün, depolanması ve taşınması hidrojene nazaran daha kolaydır, yüksek basınç ve düşük sıcaklık gibi şartlar gerektirmez [1]. Ancak, metanolün zehirleyici özelliğe sahip olması ve çapraz geçiş probleminin olması DMYH'nde karşılaşılan problemlerdir.

Etanolun mısır, melas gibi şeker içerikli ürünlerin fermentasyonu ile kolaylıkla üretilmesi ve enerji yoğunluğunun yüksek olması, etanolun yakıt hücrelerinde kullanılmasında sağlanabilecek avantajlar arasındadır. Ancak ticarileşme açısından bakıldığında doğrudan etanol yakıt hücreleri hala bazı sorunlar içermektedir. Etanolun yakıt hücresinde kullanılmasında karşılaşılan bazı zorluklar (etanolun elektrokimyasal olarak parçalanmasındaki güçlükler, etanolun çapraz geçiş problemi, platin gibi pahalı geçiş metallerinin katalizörlerde kullanılması, v.s.) elde edilen enerjinin verimini düşürmekte ve yakıt hücresi maliyetini artırmaktadır.

Doğrudan etanol yakıt hücreleri ile ilgili yapılan 20 yıllık araştırmalar incelendiğinde özellikle 2004-2005 yıllarında etanol yakıt hücresi araştırmalarında oldukça büyük bir artış (% 200) gözlenmektedir. Doğrudan etanol yakıt hücrelerinin yaygın kullanımı için geliştirme aşamalarındaki belirleyici basamaklar elektrokatalizör ve elektrolit araştırmalarıdır. Literatürde de son zamanlardaki makaleler, platin içermeyen ucuz, aktif ve alkol çaprazlamasına karşı daha toleranslı katalizörlerin geliştirilmesi üzerinedir [2].

Bu çalışmada, doğrudan etanol yakıt hücrelerinin performansını geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacı ile platin katalizörünün performansına yakın, ucuz katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Uygun tekniklerle hazırlanan elektro katalizörlerin yakıt hücresinde denenmesinden elde edilen deneysel sonuçlar, bu katalizörlerin doğrudan etanol yakıt hücrelerinde karşılaşılan problemlerin önüne geçilmesine ve katalizör maliyetlerinin düşürülmesine yardımcı olacağını göstermektedir.

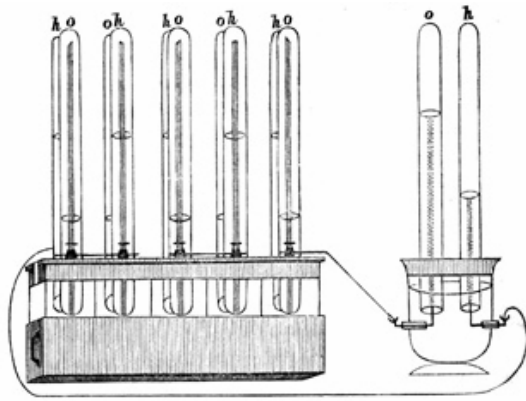
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yakıt Hücresi

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir [3]. Yakıt hücresi; dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini, doğrudan elektrik enerjisine çeviren güç üretim elemanıdır.

2.1.1. Yakıt hücresinin tarihsel gelişimi

Yüksek teknoloji görünümüne rağmen, yakıt hücreleri aslında bilim adamları tarafından 150 seneyi aşkın süredir bilinmektedir. Yakıt hücreleri ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. 1839 yılında Sir William Grove Şekil 2.1’de görülen seyreltik sülfirik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmiş, daha sonraki yıllarda bu çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu yeni sistemde daha fazla elektrik akımı üretmiştir.



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

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve % 50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894'de Wilheam Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresini geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresi ile çalışan traktör dizayn etmiştir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinaların başlangıcı olmuştur [4].

Yakıt hücreleri, özellikle ikinci Dünya savaşından beri yoğun bir araştırma ve geliştirme çalışmasının konusu olmuştur. 1940'li yıllarda ABD'de devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarı kurulmuştur [5]. 1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır. 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. Günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir.

2.1.2. Yakıt hücresinin avantaj ve dezavantajları

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak gelecekte ilk sırayı alması planlanan yakıt hücresinin bazı avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Çevre dostudur, çevreye minimum seviyede emisyon yayarlar,

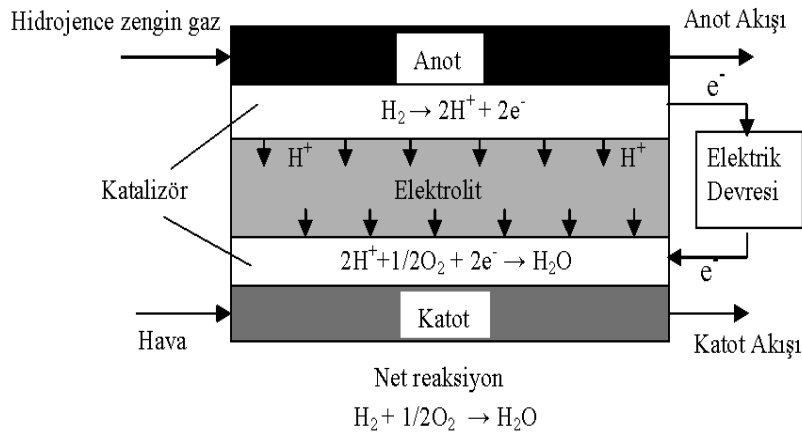
- Yakıt esnekliği olması (doğalgaz, LPG, metanol, etanol gibi yakıt alternatiflerinin fazla olması),
- Doğrudan enerji dönüşümü olması (yanma olmadan),
- Hareketli parça olmadığından gürültü problemi olmaması,
- Düşük sıcaklıklarda yüksek verimle çalışması,
- Katı atık probleminin olmaması,
- Taşınabilir olması ve kullanıcıya yakın olarak inşa edilebilmesi,
- Ölçü/boyut esnekliğinin olması,
- Atık ısılardan yararlanılabilinmesidir.

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

- Henüz yeni bir teknoloji olduğu için kullanımı yaygın değildir ve üretimi pahalıdır,
- Hidrojenin depolanmasının problemlili olması,
- Bazı yakıt hücresi türlerinin çok yüksek sıcaklıklarda çalışmasıdır.

2.1.3. Yakıt hücresi çalışma prensibi ve türleri

Yakıt hücresi denilince akümülatör yada pil akla gelmektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirir. Aralarındaki en önemli fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımdan önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretilebilir. Şekil 2.2’de yakıt hücresinin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.2. Yakıt hücresinin şematik gösterimi

Yakıt hücreleri, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler alırlar. Yakıt hücrelerinin her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Başlıca beş tip yakıt hücresi bulunmaktadır.

1. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
2. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
4. Alkali yakıt hücresi (AYH)
5. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH)

Yakıt hücresi çeşitleri ve temel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve temel özellikleri [3]

Yakıt hücresi	Fosforik asit yakıt hücresi	Katı oksit yakıt hücresi	Erimiş karbonat yakıt hücresi	Alkali yakıt hücresi	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
Elektrolit	fosforik asit	zirkonya üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	karbonat	potasyum hidroksit	iyon değiştirici polimer membran
Çalışma sıcaklığı (°C)	200	650-1000	600-700	100-250	50-80
Yük taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	OH ⁻	H ⁺
Hücre materyali	Karbon	nikel, paslanmaz çelik vb.	seramik vb.	karbon	karbon
Katalizör	Platin	perovskites	nikel	nikel, gümüş	platin
Güç yoğunluğu (w/kg)	120-180	15-20	30-40	35-105	350-1500
Güç üretim verimi (%)	37-42	60	45-60	60-70	42-73
Uygulama alanları	ticari uyg. (otel,hastane)	ticari ve sanayi uygulamalar	elektrik santralleri	uzay çalışmaları	ulaşım araçları, askeri sistemler

2.1.4. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) ve çeşitleri

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH)

Protonları anottan katoda ileten iyi bir iyon değişim membranı özelliği gösteren katı polimerleri elektrolit olarak kullanan bu yakıt hücreleri 80-100 °C sıcaklık aralığında çalışır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrolit ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir tarafından ince platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrotu oluştururlar. Kullanılan yakıt hücrenin anot tarafından beslenir. Anotta katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar polimer membran elektroliti geçerek katoda doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen, dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşirler.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. PEMYH' nde kullanılan polimer elektrolit zar çok ince ve geçirgendir. Bu zar küçük ve hafiftir, aynı zamanda düşük sıcaklıklarda yaklaşık olarak 80 °C de çalışabilir. Diğer elektrolitler yaklaşık 1000 °C gibi yüksek sıcaklık gerektirirler. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranların;

- ✓ Proton geçirgen özellikte olması,
- ✓ Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
- ✓ Mekanik dayanımının yüksek olması,
- ✓ Uzun süreli kullanımda ısı ve kimyasal direnci yüksek olması,

- ✓ Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranların nemlendirilmeleri gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda membranın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmektedir [6].

Yakıt hücre verimlerinin ulaşım sektöründe kullanılan mevcut sistemlerinkinden 2,5-3 kat daha fazla olması yakıt hücrelerini ulaşımında cazip hale getirmiştir. PEMYH ulaşım sektöründe kullanılan küçük birimler için en uygun yakıt hücresidir. Bu yakıt hücresi tipi, uzay teknolojisinde de başarılı olarak kullanılmaktadır. Bu avantajlarının yanında diğer avantajları da şu şekilde sıralanabilir.

- Korozyon problemi yoktur,
- Üretimleri basittir,
- Hidrojen ve işlenmiş yakıtlarla çalışabilir,
- Yüksek güç yoğunlukları elde etmek mümkündür.

Bu avantajlarının yanında PEMYH için uygulamada bazı sınırlamalarla karşılaşmaktadır. Bunlar;

- Elektrotların platinden ve platin içeren bileşiklerden yapılması,
- İşlenmiş yakıtlarda bulunan karbon monoksitin zehirleyici etkileri,
- Su yönetim problemleri,
- Maliyet problemleridir.

PEMYH için yapılan araştırmaların sonucunda platin kullanımı azaltılmış, karbon monoksitin zehirleyici etkileri seçici katalitik oksidasyon kullanılarak aşılmıştır, bunun sonucu maliyetlerde düşüş sağlanmış ve güç artışı gerçekleşmiştir. Amerikan Enerji Bakanlığı'nın (Department of Energy, DOE) çalışmaları, seri üretimde gerçekleştirilebilecek maliyetin 50\$/kW olduğunu ortaya koymuştur [7].

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi çeşitleri

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi kullanılan yakıta göre 3 gruba ayrılır;

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

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin karşılaştırılması ve anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimeleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi çeşitlerinin karşılaştırılması ve anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimeleri [1, 6, 8]

<i>Yakıt hücresi</i>	<i>Genel özellikler</i>	<i>Anot elektrotta gerçekleşen yarı hücre tepkimesi</i>
<i>Hidrojen yakıt hücresi, (PEM)</i>	▪ Depolanma ve taşıma açısından problemlidir. ▪ Hidrojenin enerji yoğunluğu=143 MJ/kg [8]. ▪ Ön dönüştürücü sisteme ihtiyaç vardır.	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
<i>Doğrudan metanol yakıt hücresi, (DMYH)</i>	▪ Zehirleyici özelliğe sahiptir. ▪ Yakıt dönüştürücüsüne ihtiyaç duymaz ▪ Çaprazlama problemi vardır. ▪ Metanolun enerji yoğunluğu=19,7 MJ/kg [8].	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
<i>Doğrudan etanol yakıt hücresi, (DEYH)</i>	▪ DMYH’ne göre daha az toksik madde içerir. ▪ Yakıt dönüştürücüsüne ihtiyaç duymaz ▪ Çaprazlama problemi DMYH’ne göre daha azdır. ▪ Etanolun enerji yoğunluğu=30 MJ/kg [8]. ▪ Depolanması daha kolaydır.	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$

2.2. Doğrudan Etanol Yakıt Hücresi

2.2.1. Doğrudan etanol yakıt hücresinin çalışma prensibi

Doğrudan etanol yakıt hücresinde anot tarafından doğrudan beslenen etanol-su karışımı, anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak etanolun parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar (hidrojen) diğer ürünlerden ayrılarak, seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katot tarafına gitmektedir. Etanolun oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbondioksit ise zardan geçemez ve anot tarafından yakıt hücresini terk eder. Oluşan elektronlar katot tarafına geçer. Bu geçiş sırasında da elektrik üretimi gerçekleşmiş olur. Katot tarafına geçen hidrojen iyonları, burada katoda gelen elektronlar ve hücreye beslenen oksijen ile birleşerek su oluştururlar.

Doğrudan etanol yakıt hücresinin çalışması sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

Anot reaksiyonu	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$E_o=0,08V$
Katot reaksiyonu	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	$E_o=1,23V$
Toplam reaksiyon	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	$E_{cell}=1,15V$

Anotta meydana gelen reaksiyon sonucu her bir mol etanole karşılık 12 elektron açığa çıkar ve bu durumun sonucu olarak hücrenin enerji yoğunluğu doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve hidrojen yakıt hücresinin (PEM) enerji yoğunluğuna oranla daha yüksektir. Hücrenin elektromotor kuvveti ise 1,15 V'dir [6]. Hücrede meydana gelen toplam reaksiyon bir yanma reaksiyonu gibidir. Temel ana ürünler karbondioksit ve su olmasına rağmen asetaldehit, asetik asit ve CO gibi ara ürünler de oluşur.

2.2.2. Doğrudan etanol yakıt hücresinin avantaj ve dezavantajları

Son yıllarda doğrudan etanol beslemeli yakıt hücreleri ile ilgili yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Bunun nedeni etanol yakıt hücrelerinin bazı avantajlara sahip olmasıdır. Bu avantajlar şunlardır;

- Etanol zor parlayan bir sıvıdır,
- Etanol hidrojen zengin bir sıvıdır,
- Etanolun enerji yoğunluğu yüksektir,
- Etanolun elde edilmesi kolaydır,
- Etanol metanole göre daha az zehirli bir sıvıdır,
- Etanolun depolanması ve taşınması kolaydır,
- Doğrudan etanol yakıt hücrelerinde daha az yakıtla daha fazla enerji üretebilmektedir,
- Çevre kirliliğine neden olmaz.

Etanol yakıt hücresinin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları vardır. Etanol yakıt pillerinde karşılaşılan başlıca problemler aşağıda belirtilmiştir.

- Platin bazlı elektro katalizörün maliyetinin yüksek olması ve yakıt pilinin pahalı olması,
- Etanolün oksidasyon reaksiyonunu sırasında açığa çıkan CO'nin elektro katalizörü zehirlmesi ve anot performansını düşürmesi,
- Etanolün oksidasyonu sırasında yüzeyde tutunmuş moleküllerinin tam olarak saptanamamasıdır.

Doğrudan etanol yakıt hücresinde maliyeti yüksek olmasına rağmen, sağladığı avantajlar göz önüne alındığında genellikle katalizör olarak platin (Pt) kullanılmaktadır. Platin katalizör etanol oksidasyon reaksiyonunu hızlandırarak hücre performansını artırmaktadır. Ayrıca, etanolün parçalanması sırasında oluşan CO'nun zehirlleme etkisini azaltmak için platin katalizöre kalay (Sn) gibi ikinci bir

geçiş elementinin eklenmesi olumlu etki yapmaktadır. Sn metalinin etanol oksidasyonu sırasında etkisinin iki şekilde olduğu düşünülmektedir. Bunlar; iki işlevli bir mekanizma ile tutunmuş etanol oksidasyonu yan ürünlerinin karbon dioksit, kısmi oksidize olmuş Sn ile dönüşümünü sağlamak [9] ve elektronik etki ile platine yakın kalay atomları ile Pt-CO bağı zayıflatmak ve Pt yüzeyinin temizlenmesini sağlamaktır [10].

İyi bir elektro-katalizörün kullanılması etanolun CO₂'ye parçalanmasını sağlarken aynı zamanda da yüzeyin CO ile kirlenmesini önler. Ayrıca suyun elektrokimyasal olarak parçalanmasını hızlandırarak (Eş. 2.1) karbon monoksitin yüzeyden uzaklaştırılmasını da (Eş. 2.2) desteklemektir [11].



Doğrudan etanol yakıt hücresinde kullanılan katalizörlerin yüksek maliyetlerinin azaltılması için yapılan çalışmalar, platin bazlı olmayan ancak performansları platin bazlı katalizörlere yakın daha iyi katalizörlerin geliştirilmesinin etanolun oksidasyon hızını ve dolayısıyla yakıt pili performansını artıracaklarını göstermektedir [12].

2.2.3. Doğrudan etanol yakıt hücresi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar

Son yıllarda doğrudan etanol yakıt hücresi ile ilgili yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Düşük sıcaklık doğrudan etanol yakıt hücreleriyle doğrudan etanol yüksek sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri kıyaslandığında büyük performans farkları göze çarpmaktadır. Katı oksit yakıt hücrelerinin akım yoğunlukları polimer elektrolit yakıt hücrelerinin sekiz katı fazladır. Bu karşılaştırma PEM yakıt hücrelerinin kat etmesi gereken yol hakkında fikir vermektedir [2].

Takeshi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, direk alkol yakıt hücreleri için maliyetin düşürülmesi amacıyla Pt bazlı elektrokatalizörler yerine Ni bazlı elektrokatalizör önermişlerdir. Sonuçta Ni/C daha yüksek açık devre potansiyeli göstermesine rağmen performansı Pt/C'ye nazaran daha düşük çıkmıştır. Ni bazlı elektrokatalizör, Pt bazlı elektrokatalizöre nazaran CO ve COH tarafından daha fazla kirlenmesine rağmen 2-propanol'den kaynaklanan aseton kirlenmesine karşı daha fazla tolerans göstermektedir. Ni bazlı katalizörlerin aynı zamanda asidik katyon değişim ortamlarındaki korozyonu da diğer çalışmalarda göz önünde bulundurulması gereken bir durumdur [13].

Lopes ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, doğrudan etanol yakıt hücrelerinde DMF'ne nazaran katot elektroda etanol geçişinin daha az olduğunu vurgulamışlar ve bu avantajı daha ön plana çıkarabilmek için katottaki oksijen indirgenme tepkimesini Pt/C'a göre hızlandıracak ve etanol toleransı fazla olan PtCo (3:1)/C katalizörünü önermişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda PtCo (3:1)/C, 60-100°C'de Pt/C'ye nazaran oksijen indirgenme tepkimesini hızlandırdığı için daha yüksek performans gösterdiği gözlemlenmiştir [14].

Liu ve arkadaşları, daha etkili platin elektrokatalizör elde edebilmek amacı ile nafyon stabilizör kullanılarak alkol indirgenmesi tekniğinden faydalanarak metal nano-parçacık eldesi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada, hazırlanan platin nano-parçacıkların doğrudan metanol yakıt hücresindeki performansları, desteklenmemiş platin-black ve karbon destekli platin elektrokatalizörleri ile kıyaslanmıştır. Nafyon-platin nano parçacıklar metanol varlığında ve olmadığı durumlarda platin black ve Pt/C'a nazaran oksijen indirgenmesi için daha yüksek aktivite göstermiştir. Buna karşın Nafyon-platin nano parçacıklarının metanol oksidasyonuna karşı aktivitesi oldukça düşüktür. Bu sonuçta Nafyon polielektrodu ile hazırlanan elektrokatalizörlerin metanol toleransının yüksek olduğu dolayısıyla metanolün çapraz geçiş etkisini azaltacağı anlamı taşımaktadır [15].

Shen ve arkadaşlarının, CeO_2 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 ve NiO gibi nanokristal oksitler ile desteklenmiş Pd-C katalizörlerin metanol, etanol, gliserol ve etilen glikol elektro-oksidasyonuna alkali ortamda etkisini incelemek amacı ile yaptıkları çalışmada, bu gibi elektrokatalizörlerin Pt bazlı elektrokatalizörlere oranla aktivitesinin ve kirlenmeye karşı toleranslarının daha yüksek çıktığını tespit etmişlerdir. En belirgin farklılık Pd-NiO-C elektrokatalizörlerinde etanol oksidasyon başlangıç potansiyelinin Pt-C 'a göre 300mV kadar negatif yöne kayması ile ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda Pd-NiO-C elektrokatalizöründe, etanol oksidasyonu için en yüksek akım yoğunluğunu gözlemlenmiştir [16].

Xua ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, Pt-C katalizörüne CeO_2 eklenmesinin elektrokimyasal alkol (metanol, etanol, gliserol ve etilen glikol) oksidasyonuna etkisi incelenmiş ve Pt- CeO_2 oranı en iyi performansı verebilmesi için optimize edilmiştir. En yüksek katalitik aktivite veren Pt- CeO_2 ağırlık oranı $0,3 \text{ mg/cm}^2$ yüklemesinde (1.3:1) olarak bulunmuştur. Pt- CeO_2 'nin yüksek katalitik aktivitesinin sebebi kirlenmeye karşı toleransına ve Pt- CeO_2 ikilisinin sinerjik etkisine bağlanmıştır [17].

2.3. Geçiş Elementlerinin Seçilmesi

Elektro-oksidasyon sırasında metal-adsorbent bağının gücü, metal alaşımının yüzeyinde oluşacak reaksiyonda önemli rol oynamaktadır. Uygun metallerle alaşım oluşturularak metalik yüzeydeki reaktivite ve elektronik özellikler değiştirilebilmektedir. Alaşımlama sırasında iki metalin de d-bandı merkezleri kayar. Metal alaşımlarının elektronik özelliklerinin değişmesi ise d-bandı merkezlerinin değiştirilmesi ile açıklanabilir.

Metal alaşımlar oluşturulurken ikinci dikkat edilecek nokta ise metal alaşımlarının yüzey toplama enerjisi (segregation energy) dir. Metallerin oluşan alaşımda yüzeyde birikmeleri ile ilgili olarak üç önemli kriter vardır; süblimleşme ısısı, atomik yarıçap

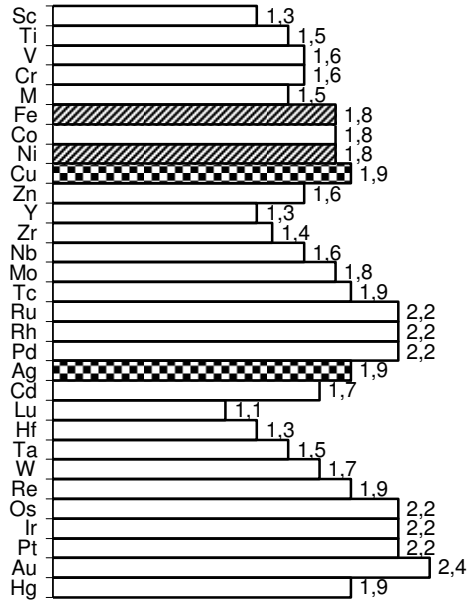
ve wigner-seitz yarıçapıdır¹. Alaşımı oluşturan metallere düşük süblimleşme ısısı olan metaller yüzeyde birikirler. Aynı süblimleşme ısısına sahip metallere küçük atomik yarıçapı olan metal yüzeyde birikir. Büyük wigner-Seitz yarıçapına sahip olan metaller yüzeyde birikirler [6].

Metal alaşımları oluşturulurken dikkat edilmesi gereken bir diğer kriter ise, metallerin CO tutunma enerjisidir. Metallerin, CO tutunma enerjisi düşük olmalıdır, buna karşın C-metal bağı kuvvetli olmalıdır [18].

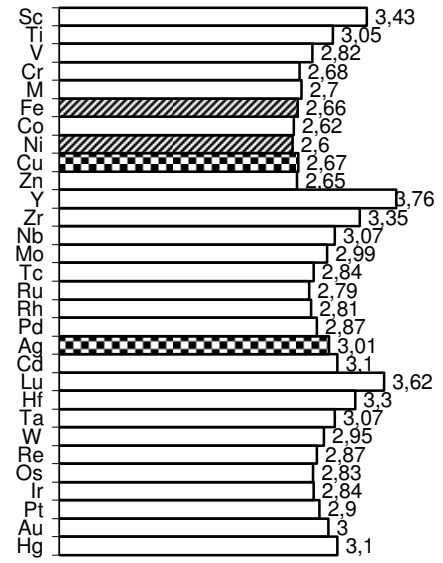
Etanol elektro-oksidasyon katalizörleri incelendiğinde platin metali performansı bakımından erişilemez olarak görülmektedir. Literatürde PtSn/C, PtRuSn/C, PtRu/C katalizörleri en iyi performans ve yüksek aktivite göstermektedir [19]. Ayrıca PtSnNi veya PtSnRh üçlü alaşımları, PtSn alaşımından daha iyi performans göstermektedir. Bu durum PtSnNi alaşımında, kalay ve nikel oksit parçalarının Pt nanopartikülüne yakın olmasından; PtSnRh alaşımında ise PtSn alaşımına Rh katılınca oluşan üçlü metal aşımının Pt-Pt bağı uzaklığını değiştirerek geometrik yapıyı değiştirmesinden ve Pt d-band boşluğunu değiştirerek alaşımın elektrokimyasal yapısını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır [20].

Literatürde geçiş metallerinin seçiminde maliyeti yüksek geçiş elementleri içermeyen ikili metal alaşımlarının yüzey toplama enerjileri (segregation energy), wigner-seitz yarıçapı, elektronegativite, d-bandı merkezi gibi ölçütler temel alınarak FeNi, AgCu alaşımlarının PtRu ya da PtSn yerine tercih edilebilirliği incelenerek FeNi ve AgCu ikili metal alaşımlarının Pt, Pd, Rh, gibi pahalı geçiş metallerini içermeyen en uygun alaşımlar olduğu düşünülmüştür [6]. Ayrıca Şekil 2.3’de Fe, Ni ve Ag, Cu metallerinin elektronegativitelerin birbiri ile aynı olduğu (Fe, Ni için 1,8 eV ve Ag, Cu için 1,9 eV), Şekil 2.4’de ise bu metallerin wigner-seitz yarıçaplarının birbirine yakın olduğu (~ 2,7 a.u.) görülmektedir.

¹ Wigner-seitz yarıçapı, belirli bir hacimde olan madde ile aynı hacimde olan kürenin yarıçapı olarak tanımlanır [6].



Şekil 2.3. Geçiş metallerinin elektronegativiteleri (eV) [6]



Şekil 2.4. Geçiş metallerinin wigner-seitz yarıçapları (a.u.) [21]

Bu bilgilere dayanarak, deneysel çalışmamızda Ag, Cu, Fe, Ni metal alaşımları hazırlanarak anot elektrot içinde gerek Pt/C gerekse Pt/Ru-C miktarının değiştirilmesinin ne kadar katkı sağlayacağı incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, doğrudan etanol yakıt hücresinin performansının geliştirilmesi amacı ile Pt ve Ru içermeyen geçiş metalleri seçilerek hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri yapılan voltametrik analizler ve anodik polarizasyon deneyleri ile incelenmiştir. Etanol yakıt hücresi için elektrokatalizör geliştirmek amacıyla ilk önce iyon değiştirme ve ıslak emdirme metoduyla Fe, Ni, Ag, Cu gibi metaller ticari karbon, HNO_3 ile aktive edilmiş karbon ve seryum oksit üzerine tutturulmuştur. Daha sonra hazırlanan katalizörler çeşitli sıcaklıklarda hidrojen ile indirgenmiştir. Hangi sıcaklıkta indirgenmesi yapılmış katalizörün, yakıt hücresi için daha uygun olduğunu belirlemek amacıyla, döngülü voltametri tekniği ile AFCBP1(Pine Inst.) bilgisayar kontrollü potantiostat cihazında elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Son olarak da yapılan voltametrik analizler sonunda uygun olduğu belirlenen katalizörlerin, etanol yakıt hücresinde anodik oksidasyon performansına polarizasyon deneyleri ile bakılmıştır.

Bu bölümde irdelenen çalışmaları;

1. Destek yüzeylerin hazırlanması,
2. Fe Ni içeren katalizörlerin hazırlanması,
3. Ag Cu içeren katalizörlerin hazırlanması,
4. Hazırlanan katalizörlerin H_2 ile indirgenmesi ve TPR deneyleri,

şeklinde 4 başlık altında inceleyebiliriz.

3.1. Destek Yüzeylerin Hazırlanması

Yapılan deneysel çalışmada üç farklı destek maddesi kullanılmıştır. Bunlar; HNO_3 ile aktive edilmiş karbon, ticari karbon ve seryum oksittir.

3.1.1. Karbonun aktivasyonu

Ticari karbon, elektrokatalizör olarak kullanılması halinde yüzey tepkimelerini büyük ölçüde etkilemektedir. Karbonun aktive edilmesi, sulu ortamlarda karbonun yüksek potansiyellerde ($>1V_{vs. RHE}$) oksidasyonunu engelleyerek CO_2 'e dönüşmesini engeller ve karbonu elektrokatalizör destek maddesi olarak daha dirençli bir hale getirir. Ayrıca yüzeyde oluşan fenolik grupların iyon değiştirme metoduyla hazırlanan karbon destekli Au katalizörlerinde, metal nanoparçacık oluşumuna ($< 5nm$) büyük ölçüde katkıda bulunduğu bilinmektedir [15]. Yüzey gruplarının dağılımı yapılan nitrik asit aktivasyonu ve He kalsinasyonuna bağlıdır. Literatürde bu nanoparçacıkların varlığı X-ray energy-dispersive analizi ile birlikte yapılan yüksek çözünürlük elektron mikroskopu çalışmaları ile tespit edilmiştir. Aynı zamanda yüksek dağılımla elde edilen bu katalizörlerin karbon monoksit oksidasyonuna karşı aktivitesi, daha yüksek boyutlu Au parçacıklarına oranla oldukça fazladır [22].

Seçilen geçiş elementlerini karbon destek yüzeyine tutturmadan önce destek yüzeyinin uygun fonksiyonel grup dağılımını verebilmesi için; ticari karbon farklı şekilde kimyasal işlemlerden (aktivasyon) geçirilmiştir. Karbon aktivasyonu ile yüzeyde hidroksil ve karboksilik asit grupları oluşturularak, bu gruplar ile metal kompleksleri arasında proton değişimi sağlanarak metalin yüzeyde iyi bir şekilde dağılımı amaçlanmıştır [23]. Ayrıca yüzeydeki fenolik fonksiyonel grupları maksimize edilmeye çalışılmış [22], ardından da yüzeye geçiş metalleri tutturulmuştur. Karbon destek yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar Bohemn tekniği ile tespit edilir [24, 25].

Kullanılan kimyasallar

12 gram ticari karbon (Merck marka), 12 N HNO_3 çözeltisi (hazırlanışı EK-1'de verilmiştir), %3'lük H_2O_2 çözeltisi, 12 N $KMnO_4$ çözeltisi (hazırlanılışı EK-2'de verilmiştir).

Ticari karbonun aktivasyonu üç aşamada yapılmıştır.

- Ticari karbonun nitrik asit (HNO_3) ile aktivasyonu için 12 gram ticari karbon alınmış ve üzerine 40 ml 12 N HNO_3 çözeltisi eklenerek çamurumsu durum gözlenmiştir. Bu karışım 2 saat 200 °C’de karıştırılarak kaynatılmış ve soğutularak vakum altında süzülüp, oluşan çökelek deiyonize su ile yıkanmıştır. Çökeleğin 100 °C’de etüvde kurutulması işlemiyle ticari karbonun HNO_3 ile aktivasyonu tamamlanmıştır.
- Ticari karbonun nitrik asit (HNO_3) ve hidrojen peroksit çözeltisi (H_2O_2) ile aktivasyonu için, nitrik asit ile aktive edilmiş karbonun 2/3 ü alınarak üzerine 20 ml %3’lük H_2O_2 eklenmiş ve aynı işlemler tekrar edilmiştir.
- Ticari karbonun nitrik asit (HNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve potasyum permanganat (KMnO_4) ile aktivasyonu için; nitrik asit ve hidrojen peroksit ile aktive edilen numunenin 2/3 kadarı alınarak üzerine 20 ml 12 N potasyum permanganat (KMnO_4) eklenmiş ve aynı işlemler tekrar edilmiştir.

HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 gibi oksidanlar ile aktive edilen üç farklı aktif karbonun ve ticari karbonun BET yüzey alanına Quanta Chrome Sorptometre cihazı ile bakılmıştır.

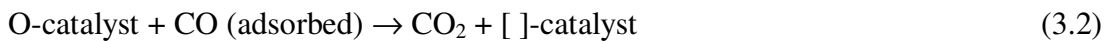
Ticari karbon ve HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 ile aktive edilmiş karbonun BET single point yüzey alanları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi ticari karbonun BET yüzey alanı en yüksek çıkmıştır.

Çizelge 3.1. Ticari karbon ve aktive edilmiş karbonun BET yüzey alanı ilişkisi

Aktivasyon	BET yüzey alanı (m ² /gr)
HNO ₃	47,25
HNO ₃ +H ₂ O ₂	60,11
HNO ₃ +H ₂ O ₂ +KMnO ₄	32
Ticari karbon (Merck)	120

3.1.2. Seryum oksit

Su-gazı kaydırması tepkimesini en iyi destekleyen katalizörler literatürde seryum oksit üzerine tutturulmuş geçiş elementleridir. Seryum oksit destekli katalizörler yüksek oksijen içeriklerinden ötürü büyük önem taşımaktadırlar. Seryum oksit desteği, stabilizör görevi yanı sıra su-gazı kaydırması tepkimesi gibi birçok tepkimede yapısal promotör işlevi görür. Seryumun, özellikle aşağıda düşünülen mekanizmaya göre (Eş. 3.1, Eş. 3.2) karbon monoksitin yüzeyden uzaklaştırılması için yapısal destekleyici etkisi vardır [26].



Yapısal destekleyici işlevi dışında aynı zamanda CeO₂, üzerine tutunan etanolü parçalayarak asetaldehit, aseton, CO, CO₂ ve metana dönüştürebilmektedir [27]. Seryum oksit bu özelliklerinden dolayı imal ettiğimiz katalizörde aktif karbon yanı sıra bir destek maddesi olarak kullanılmıştır.

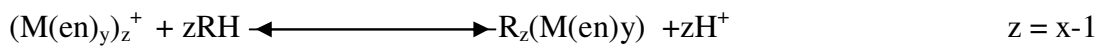
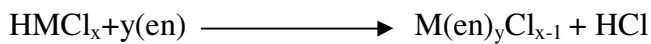
Seryum oksit desteği elde edebilmek için amonyum seryum nitrat tuzu ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) yaklaşık 500 °C'de 5 saat kalsinasyondan geçirilmiştir.

3.2. Fe Ni İçeren Katalizörlerin Hazırlanması

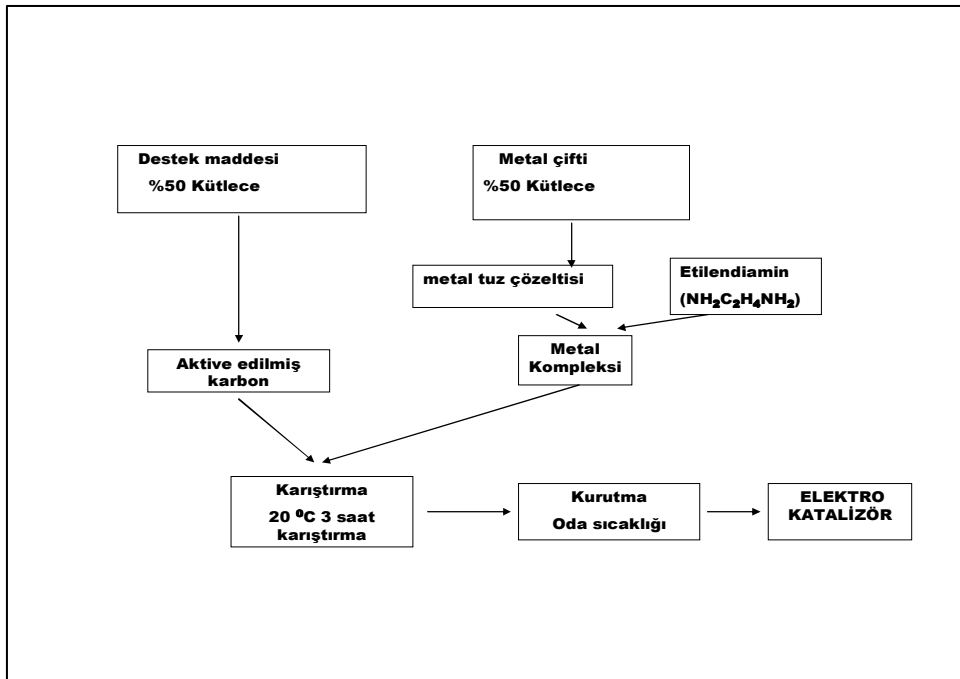
Fe Ni geçiş metallerinin destek yüzeyine tutturulması için iyon değiştirme yönteminden faydalanılmıştır.

İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme yöntemi metallerin klor veya nitrat tuzlarının aktif komplekslerle tepkimeye sokularak metal komplekslerin oluşturulması, ardından da aktive edilmiş karbon üzerine tutturulmasından ibarettir. İyon değiştirme yöntemi ile katalizör hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.1’de görülmektedir. Hazırlama sırasında gerçekleşen tepkimeler aşağıda belirtilmiştir.



HCl_x olarak sembolize edilen metal klorür (veya nitrat) hidratları etilendiamin ($y(\text{en})$) ile stokiyometrik oranda tepkimeye sokularak $\text{M}(\text{en})_y\text{Cl}_{x-1}$ kompleksi oluşturulur. Daha sonra çözeltiye aktive edilmiş karbon eklenerek karışım 3 saat karıştırılır. Sonuçta karbon üzerine istenilen metal tutturulmuş olur ($\text{R}_z(\text{M}(\text{en})_y)$). Elde edilen katalizör deiyonize su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılır [22].



Şekil 3.1. İyon değişirme yöntemi ile katalizör hazırlanması

FeNi/C katalizörü

FeNi/C (molce %75 Ni, %25 Fe) katalizörü, HNO₃ ile aktive edilmiş karbon destek maddesi olarak kullanılarak iyon değişirme yöntemi ile hazırlanmıştır.

Hazırlanacak katalizörde mol yüzdesi olarak; %75 Ni, %25 Fe seçilmesinin nedeni, FeNi₃ metalik bileşiğini oluşturup elektrokimyasal aktivitesini incelemektir. FeNi₃ metalik bileşiğini ise % 70 Ni atomik yüzdesinden yukarılarda 200°C'nin üstünde elde etmek mümkün görünmektedir [28].

Kullanılan kimyasallar

3,379 g demir tuzu (FeCl₃.6H₂O), 8,914 g nikel tuzu (NiCl₂.6H₂O), 2,899 g HNO₃ ile aktive edilmiş karbon, 6,71 mL etilendiamin, 7,2 mL deiyonize su kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması Ek-3'de verilmiştir.

İlk önce bir kaba 7,18 mL deiyonize su eklenir, üzerine 6,71 mL etilendiamin eklenerek bir süre karıştırılır. Ayrı bir kaptaki %25 Fe, %75 Ni atomik yüzdesi için gerekli demir ve nikel tuzları karıştırılır. Tuzların bulunduğu karışım, etilendiamin ve deiyonize su çözeltisine eklenir ve bir saat karıştırılır. Karışımın üzerine daha sonra HNO_3 ile aktive edilmiş karbon eklenir ve 3 saat karıştırıcıda karıştırılır, çözelti deiyonize su ile yıkanarak vakum altında süzülür ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

FeNiPt/C katalizörü

FeNiPt/C (molce %1 Pt/C, %49,5 Fe ve %49,5 Ni) katalizörü, ticari karbon (Merck) destek maddesi olarak kullanılarak iyon değiştirme yöntemi ile hazırlanmıştır.

Kullanılan kimyasallar

0,5 gram Pt/C, 6,758 g demir tuzu ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5,943 g nikel tuzu ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,863 g ticari karbon, 6,7 mL etilendiamin, 9,7 mL deiyonize su kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması Ek-4’de verilmiştir.

FeNiPt/Ru-C katalizörü

FeNiPt/Ru-C (molce %20 Pt/Ru-C, %40 Fe, %40 Ni) katalizörü destek maddesi olarak ticari karbon (merck) kullanılarak iyon değiştirme yöntemi ile hazırlanmıştır.

Kullanılan kimyasallar

0,210 Pt/Ru-C katalizörü (20 wt% Pt, 10 wt% Ru/VXC72), 6,758 g demir tuzu ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5,943 g nikel tuzu ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2,863 g ticari karbon, 6,7 mL etilendiamin, 9,7 mL deiyonize su kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması Ek-5’de verilmiştir.

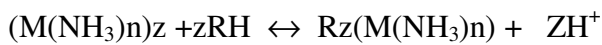
3.3. Ag Cu İçeren Katalizörlerin Hazırlanması

Ag Cu içeren katalizörlerin hazırlanmasında ıslak emdirme yönteminden faydalanılmıştır.

Islak Emdirme Yöntemi

Bu metotta, farklı geçiş metallerinin klor ve nitrat tuzları (AgNO_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) amonyak çözeltisi içinde çözüldükten sonra sabit karıştırma hızında 1 saat karıştırılır. Ardından karışıma destek maddesi (aktif karbon, seryum oksit) eklenir ve karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Elde edilen karışım, klor ve nitrat iyonlarını ortamdan uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkanıp filtre edilir. Son olarak oluşan çökelek etüvde 100°C de kurutulur.

Islak emdirme tekniğinde kullanılan amonyak çözeltisi yüksek alkaliniteye sahip olup, metalik tuzlarının çözünmesini sağlayarak, metal komplekslerin oluşturulmasında kullanılır. Aktif karbon ile amonyak kompleksi oluşumu ile ilgili olası tepkime aşağıda verilmiştir:



Yukarıdaki denklemde metal kompleks $(\text{M}(\text{NH}_3)_n)_z$, metal tuzun amonyak çözeltisinde çözünmesinden sonra oluşmuş, ardından da aktif karbon ($z\text{RH}$) üzerine $\text{R}_z(\text{M}(\text{NH}_3)_n)$ formunda tutunmuştur [29].

Ag Cu içeren seryum oksit ve karbon tabanlı örneklerin anodik çözünme tepe noktalarına metal yüklemesinin etkisini görebilmek amacıyla farklı metal oranlarında örnekler hazırlanarak CV analizine tabi tutulmuştur. Katalizör hazırlamak amacı ile seryum oksit ve karbon desteğine yüklenen Ag ve Cu oranları aşağıda verilmektedir.

- % 100 Cu
- % 75 Cu, %25 Ag
- % 50 Cu, %50 Ag
- % 25 Cu, %75 Ag
- %100 Ag'dir.

Bu oranlardaki Ag ve Cu metalleri, seryum oksit ve karbon desteğine ıslak emdirme yöntemi ile tutturularak katalizörler hazırlanmıştır.

3.4. Katalizörlerin H₂ ile İndirgenmesi ve TPR Deneyleri

İyon değiştirme ve ıslak emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yüzeyinde bir takım safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıklar; yakıt hücresinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların yavaşlamasına, hazırlanan elektro katalizörün zehirlenerek ömrünün kısılmasına ve veriminin düşmesine neden olurlar. Safsızlıklardan ileri gelen bu gibi etkileri ortadan kaldırmak için hazırlanan katalizörler belirli sıcaklıklarda H₂ ile indirgenerek katalizör içerisindeki safsızlıklar uzaklaştırılmaya çalışılmıştır.

Fe Ni içeren örnekler için, doğru indirgenme sıcaklığının belirlenebilmesi için literatürden faydalanılmıştır. Örneğin; NiO'in H₂ atmosferi altındaki indirgenme sıcaklığı 260 ile 380°C arasında değişmektedir [30]. Demir ile yapılan çalışmalara bakıldığında karbon destekli demir ve Fe₂O₃ için maksimum indirgenme sıcaklığı 400°C olarak verilmiştir [31]. Bu nedenle Fe Ni içeren örnekler için H₂ ile indirgenme sıcaklığı 350°C, 450°C ve 540°C olarak belirlenmiştir.

H₂ ile indirgeme yapılırken, katalizör reaktöre yerleştirildikten sonra sabit hidrojen akış hızında ısıtıcı her bir dakikada 10 °C arttırılarak sıcaklık, istenilen sıcaklığa getirildi. Daha sonra reaktörün içinden sabit akış hızında 5 saat süreyle hidrojen geçirilerek indirgeme yapıldı. Daha sonra reaktör soğumaya bırakıldı.

- FeNi/C (molce %75 Ni, %25 Fe) katalizörünün H₂ ile indirgenmesi 540 °C’de,
- FeNiPt/C katalizörünün H₂ ile indirgenmesi 350°C, 450°C ve 540°C’de,
- FeNiPt/Ru-C katalizörünün H₂ ile indirgenmesi 350°C, 450°C ve 540°C’de,
- AgCuCeO₂ katalizörünün H₂ ile indirgenmesi 400°C ve 750°C’de yapılmıştır.

CeO₂ tabanlı Ag-Cu katalizörler için TPR analizi yapılmasının sebebi, katalizördeki oksit yapıları görmek ve H₂ ile doğru indirgeme sıcaklığını tespit etmektir.

H₂-TPR analizleri CHEMBET–3000 sistemi ile yapılmıştır. TPR analizleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir;

1. Aşamada 500°C’de 2 saat He atmosferinde bekletilen katalizörün yüzeyi temizlenmiştir.
2. Aşamada ise (70mL/dakika) %5 H₂ ve %95 He gaz karışımı ile U-tüp quartz reaktöre yerleştirilen katalizör indirgenmiştir.

Isıtma hızı 10°C/dakika’ya ayarlanarak 850°C’ye kadar olan indirgenme tepe noktalarına bakılmıştır. Deney esnasında H₂ tüketim miktarı mV sinyali olarak bilgisayara kaydedilmiştir.

4. DENEYSEL

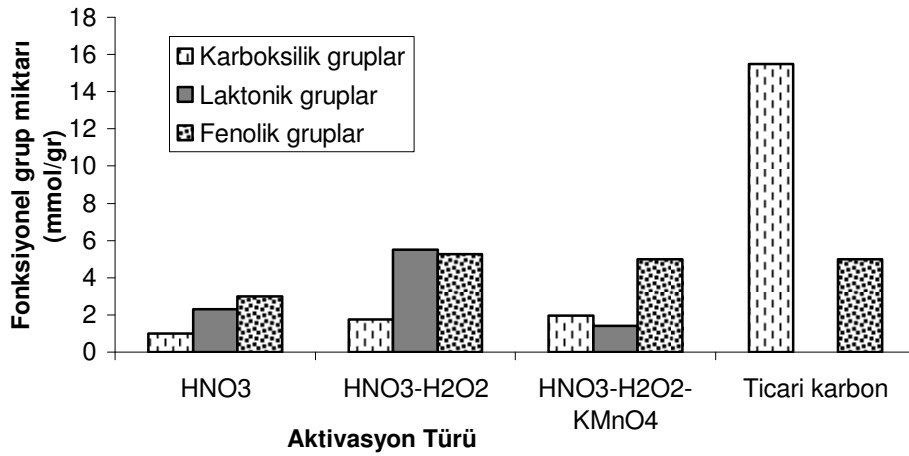
4.1. Bohemn Tekniği ile Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi

Seçilen geçiş metalleri karbon destek yüzeyine tutturulmadan önce, ticari karbon (Merck) farklı kimyasallarla aktivasyondan geçirilmiştir. Aktive edilmiş karbonlar ve ticari karbon yüzeyinde oluşan fonksiyonel grupların (karboksilik, laktonik, fenolik) dağılımı Bohemn tekniği ile tespit edilmiştir [24,25].

Ticari karbonun aktivasyonunda amaç, karbon üzerindeki fenolik fonksiyonel grupların maksimize edilmesi [22] ve yüzeyde hidroksil ve karboksilik asit gruplarının oluşturularak, bu gruplar ile metal kompleksleri arasında proton değişiminin sağlanmasıdır [23].

Bu amaçla ticari karbon ve HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 ile aktive edilmiş karbonların her birinden 0,05 gram alınarak, ayrı ayrı kaplara konulur. Daha sonra her bir kaba hazırlanan 0,05 M NaOH, Na_2CO_3 ve NaHCO_3 çözeltilerinden 25 mL eklenir ve bu şekilde 24 saat karıştırıcıda karıştırılır. Bu çözeltiler süzülerek filtrat kısımlardan 5 mL alınır ve 0,15 M HCl ile titre edilir. Titrasyon sırasında, NaHCO_3 sadece karboksilik grupları nötralleştirir. Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları nötralleştirir. NaOH ise karboksilik, laktonik ve fenolik grupları nötralleştirir. Titrasyon sonucu harcanan HCl miktarı (mL) aktif karbon tarafından adsorplanan NaOH, Na_2CO_3 ve NaHCO_3 miktarını bulmamıza yardımcı olur. Böylece karbon üzerinde bulunan karboksilik, laktonik, fenolik grupların dağılımı bulunur.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi aktivasyon türlerinin arasında en yüksek fenolik grup miktarı HNO_3 ve H_2O_2 ile aktive edilmiş karbondaki görülmüştür. Ayrıca aktivasyon işleminden geçirilmeyen ticari karbonun Bohemn tekniği ile fonksiyonel gruplarının dağılımına da bakılmış ve fenolik grupların aktive edilmemiş ticari karbondaki da yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. Aktivasyon türünün fonksiyonel grupların dağılımına etkisi

4.2. Döngülü Voltametri (CV)

Bu bölümde hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal analizleri (CV) yapılarak, kullanılan metallerin yükseltgenme potansiyellerine bakılmaya çalışılmıştır.

CV analizleri sülfürik asit elektrolit ortamında (0,5 M H_2SO_4) ve etanol içeren elektrolit ortamında (0,5 M H_2SO_4 + 0,5 M C_2H_5OH) helyum (99,999% ultra saf) atmosferi altında ve -0,5 ile 1,2 V vs. RHE aralığında yapılmıştır. Hücre voltajını kontrol etmek için Şekil 4.2’de görülen bilgisayar kontrollü potantiostat-galvanostat (AFCBP1, Pine Instruments) cihazı kullanılmıştır. Analizden önce cam karbon elektrot (2mm çapında) 0,1 ve 0,05 μm parçacık büyüklüğünde Al_2O_3 ile parlatılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır.

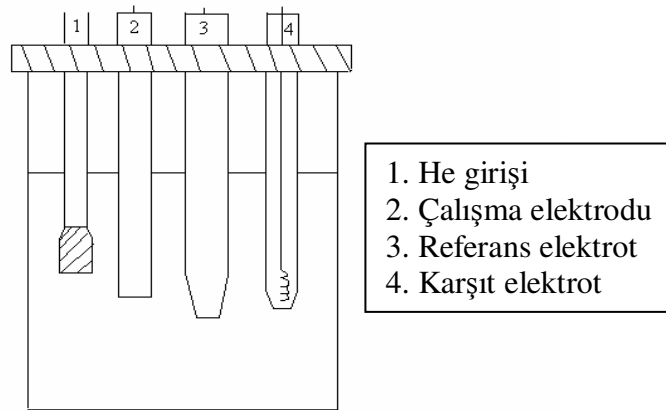


Şekil 4.2. Bilgisayar kontrollü potantiostat-galvanostat (AFCEBP1, Pine Instruments)

Elektrokimyasal ölçümlerin yapılabilmesi için üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

Kullanılan elektrotlar

Elektrokimyasal hücre içinde referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu olmak üzere, elektrolit çözeltisi içine daldırılmış üç tane elektrot bulunur. Bu elektrotlar Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Elektrokimyasal hücre

Deneylerde kullanılan referans elektrot, doymuş kalomel elektrot (DKE) tür. Kullanılan platin karşıt elektrot poröz cam disk ile ortamdan izole edilmiştir. Çalışma

elektrotu ise cam karbon üzerine %60'lık PTFE kullanılarak yapıştırılmış katalizör ($2,2 \text{ mg.cm}^{-2}$)'dür.

Bu bölümde;

FeNi/C, FeNiPt/C, FeNiPt/Ru-C, Pt/Ru-C, ve farklı Ag Cu oranlarında (% 100 Cu, % 75 Cu-%25 Ag, % 50 Cu-%50 Ag, % 25 Cu-%75 Ag, %100 Ag) AgCuCeO₂ ve AgCuC katalizörlerinin döngülü voltametri analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin döngülü voltametri analiz sonuçları bulgular ve tartışmalar bölümünde irdelenmiştir.

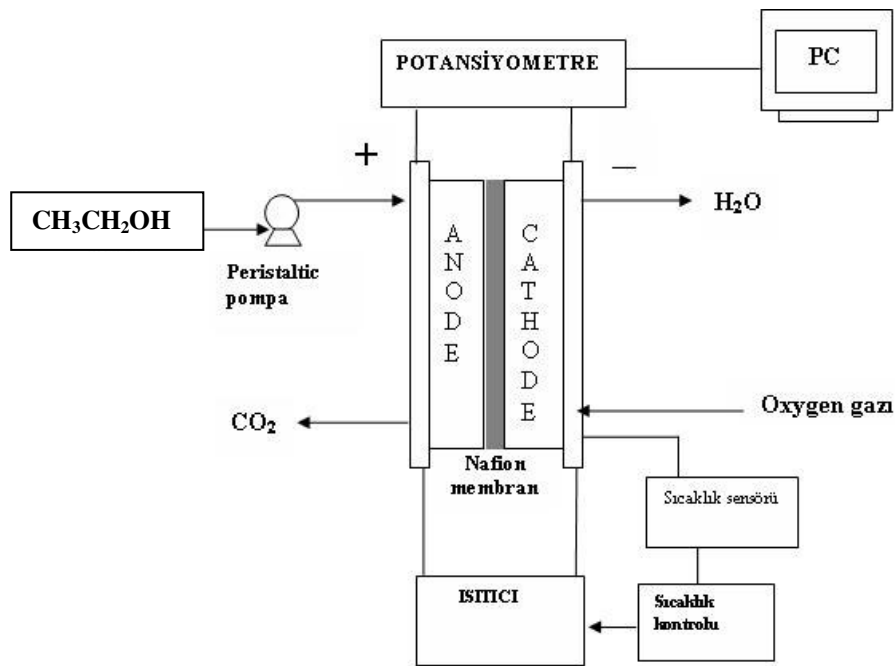
4.3. Anodik Polarizasyon

Farklı alkollerin yakıt olarak kullanıldığı doğrudan alkol yakıt hücrelerinin performansları polarizasyon deneyleri ile belirlenir. Hazırlanan anot katalizörlerinin doğrudan etanol yakıt hücresindeki anot performansını görmek amacıyla, katalizörler yakıt hücresinde test edilerek yarı hücre polarizasyonlarına bakılmıştır.

Yarı hücre polarizasyon deneyleri belli bir aktif alana sahip “membran elektrot assamblesi (MEA)” üzerinde Şekil 4.4’de gösterilen sistem üzerinde yapılmıştır. İyon geçirgen membran olarak N117 polimer nasyon membran kullanılmıştır. Membran elektrot assamblesi hazırlandıktan sonra, akım toplayıcılar ve grafit bloklardan oluşan mevcut yakıt pili içine yerleştirilir ve elektrotlara zarar vermeyecek şekilde ve sızdırmazlığı sağlayacak şekilde sıkıştırılır. Alkol karışımı akış hızları manuel akış ölçer ve peristaltik pompa yardımıyla kontrol edilir. Yakıt pilinin sıcaklığını değiştirmek için silindirik dirençler, varyak yardımıyla ısıtılarak sıcaklık sensörleri yardımıyla kontrol edilmiştir.

Yakıt hücresinin anodik polarizasyonu AFCBP1 (Pine Inst.) bilgisayar kontrollü potantiostat ile lineer tarama voltametrik analiz metodu kullanılarak yapılmıştır. Anodik polarizasyon deneyleri 0,05- 1 V potansiyel aralığında yapılmıştır. Yakıt hücresi deneylerinde sıcaklık aralığı 18-80 °C’dir. Yakıt hücresinin sıcaklığını

kontrol etmek için PID kontrolör (Digisense) ve yakıt hücresine yerleştirilmiş silindirik ısıtıcı kartuş kullanılmıştır. Anodik polarizasyon sırasında anot tarafından 10 mL/dk akış hızında etanol beslenirken, katot tarafından da yaklaşık 1mL/dk helyum beslenmiştir. Son olarak yakıt hücresi bipotansiyostata bağlanarak (AFCBP, Pine Instruments), hücrenin akım-potansiyel eğrileri bilgisayar yardımı ile değişik sıcaklıklarda elde edilmiştir.



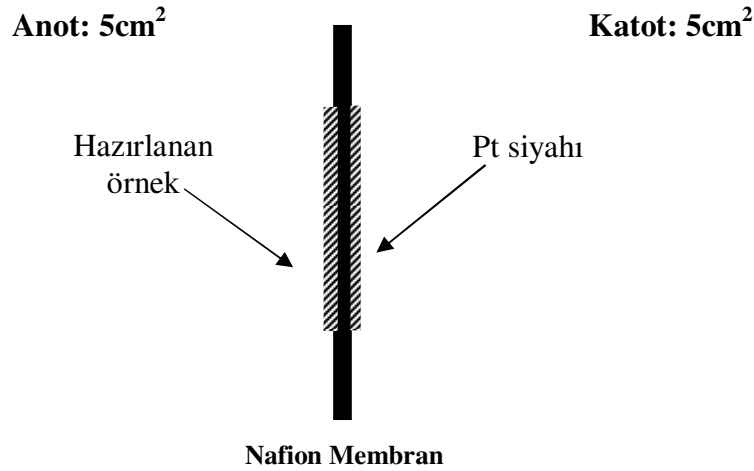
Şekil 4.4. Yakıt Pili Sistemi Deney Düzenekinin Şematik Gösterimi

Membran Elektrot Assamblesi'nin (MEA) Hazırlanışı

Hazırlanan anot ve katot karbon elektrotları nasyon polimerik membrana tutturmadan önce polimerik membranın aktive edilmesi gerekir. Yakıt hücresine yerleşecek şekilde 6 cm'lik kare şeklinde kesilen nasyon polimerik membranın aktivasyonu 4 aşamada gerçekleşir;

%3'lük H_2O_2 (Hidrojen peroksit) ile 1 saat kaynatılır, deiyonize su ile 1 saat kaynatılır, 0.5 M H_2SO_4 ile 1 saat kaynatılır ve deiyonize su ile 1 saat kaynatılır.

Bu şekilde aktive edilen nasyon polimerik membranın her iki tarafına hazırlanan anot ve katot elektrotlar, Şekil 4.5’de görüldüğü gibi sıcak presleme tekniği ile 130 °C’de 400 psi da 5 dakika preslenerek hazırlanmıştır [32].



Şekil 4.5. Simetrik membran elektrot yapısı

Yakıt Hücresinde Kullanılacak Anot ve Katot Elektrotların Hazırlanışı

Yakıt Hücresinde polimer nasyon membranın iki yüzeyine yerleştirilecek anot ve katot elektrotları için yüzey alanı 5 cm² olacak şekilde 2 tane kare şeklinde karbon elektrot kullanılır.

Anot Karbon Elektrotun Hazırlanışı

Anot elektrot ~100 mikron kalınlığında (Quintech Inc.) karbon kâğıdının üzerine boyanmış nasyon (% 12 ağırlık yüzdesi)-katalizör karışımından oluşur.

Yakıt hücresinde anot olarak test edilecek katalizör bir kaba alınır ve üzerine mikropipet yardımı ile deiyonize su ilave edilerek oluşan karışım karıştırıcıya konulur. Çözelti karışırken üzerine nasyon çözeltisi ilave edilir. Bu karışım ağzı kapalı şekilde 24 saat karıştırıcıda karıştırılır.

Katot Karbon Elektrotun Hazırlanışı

Katot elektrot ince teflonlanmış (134 mikron) karbon kâğıdının üzeri Platin siyahı (C/P 20 pt) elektro katalizörü, nasyon ve politetrafloroetilen (PTFE) karışımı ile boyanarak hazırlanmıştır.

Bu amaçla; Platin siyahı (C/P 20 pt) katalizörüne çamurumsu durum olana kadar mikropipet yardımı ile deiyonize su ilave edilir. Çözelti karışırken üzerine çözeltide kütlece % 15 nasyon olmasını sağlayacak miktarda nasyon ilave edilir. Bu karışım ağız kapalı şekilde 24 saat karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra çözeltiye çözeltide kütlece % 12 PTFE olmasını sağlayacak miktarda PTFE ilave edilir ve 15 dakika karıştırılır.

Anot ve Katot Karbon Elektrotların Yüzey Yoğunluklarının Hesabı

Anot ve katot elektrot çözeltilerinin hazırlanmasının ardından yüzey alanı 5 cm^2 olan karbon elektrotlar, bu çözeltiler ile 4 mg/cm^2 katalizör yüklemesi yapılana kadar boyanır. Yakıt hücresinde test edilecek katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması EK-6'da verilmiştir.

Membran elektrot yapısı hazırlandıktan sonra, grafit bloklar ve akım toplayıcılardan oluşan yakıt hücresi içine yerleştirilmiş ve anodik polarizasyon, elektroliz deneyleri yapılmıştır. Anodik polarizasyon analizleri bulgular ve tartışmalar bölümünde irdelenmiştir.

4.4. Spektroskopik Çalışmalar

Bu bölümde, hazırlanan katalizörlerin yüzeylerindeki metal dağılımı hakkında bilgi edinebilmek için XPS ve ICP analizleri yapılmıştır. XPS ve ICP analizleri bulgular ve tartışma bölümünde irdelenmiştir.

4.4.1. X Işını foto elektron spektroskopisi

X-ışını foto elektron spektroskopisi, SPECS ESCA (Berlin, Germany) AlK α (1478 eV) X ışını yarı küresel ayna analizörü ile 0,9 eV enerji çözünürlüğünde yapılmıştır. Analizör içinde analiz sırasındaki vakum 10⁻⁹ torr civarındadır. Atomik yüzde SpecsLab paket programı ile yapılmıştır. Katalizörlerin X-ışını foto elektron spektroskopisi analizleri hizmet alımı olarak ODTÜ Merkezi Laboratuvar AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde yaptırılmıştır.

4.4.2. Plazma-kütle spektrometresi (ICP-OES)

Örneklerin ICP analizleri Perkin Elmer Optima 4300DV ICP-OES cihazı kullanılarak yapılmıştır. Katalizörlerin plazma-kütle spektrometresi analizleri hizmet alımı olarak ODTÜ Merkezi Laboratuvar AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde yaptırılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Spektroskopik Çalışmalar

5.1.1. X ışını foto elektron spektroskopisi ve plazma-kütle spektrometresi

Fe Ni içeren örnekler

Isıl işleme tabi tutulmamış, 450 °C’de H₂ ile indirgenmiş FeNiPt/C katalizörlerine ait XPS ve ICP analizi sonuçları, 350 °C’de H₂ ile indirgenmiş FeNiPt/C ve 540 °C de H₂ ile indirgenmiş FeNi/C katalizörlerine ait XPS analizi sonuçları Çizelge 5.1’de görülmektedir. Çizelge 5.1’deki XPS analizi sonuçlarına bakıldığında, yüzeyde bulunan Ni ve Pt metallerinin miktarının Fe metaline göre oldukça az olduğu görülmektedir. Bu durum Ni ve Pt’nin yüzey toplama enerjilerinin Fe’nin yüzey toplama enerjisine göre daha yüksek olmasından kaynaklanabilir. Örnekler içinde bulunan oksijen miktarının Ni miktarının az olduğu düşünüldüğünde büyük miktarda demir oksitlerden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca 350 °C ve 450 °C’de H₂ ile indirgenmiş FeNiPt/C katalizörlerinin XPS analizleri kıyaslandığında Fe, Ni ve Pt miktarında artma görülmektedir. Bu durum H₂ indirgenme sıcaklığının artması ile metallerin yüzeye çıktıklarını göstermektedir.

540 °C de H₂ ile indirgenmiş FeNi/C katalizörüne ait XPS analizi incelendiğinde nikelin yine yüzeyde çok az tutunduğu görülmektedir. Bu durumun nikelin yüzey toplama enerjisinin yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Katalizörlerin ICP analizleri incelediğinde yığın içinde bulunan Ni miktarının Fe miktarına göre oldukça az olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1. FeNiPt/C ve FeNi/C katalizörlerinin XPS ve ICP analizi sonuçları

Element (Atom %)	Isıl işleme tabi tutulmamış FeNiPt/C		350 °C de H ₂ ile indirgenmiş FeNiPt/C	450 °C de H ₂ ile indirgenmiş FeNiPt/C		540 °C'de H ₂ ile indirgenmiş FeNi/C
	XPS analizi	ICP analizi		XPS analizi	ICP analizi	
C	67,6	-	79,5	78,8	-	64,1
O	18,8	-	17,7	16,9	-	31,4
Fe	11,8	18,3	2,1	2,9	16,9	3,2
Ni	0,6	2,9	0,3	0,8	2,6	1,3
Pt	1,2	1,2	0,3	0,7	1,13	-

Isıl işleme tabi tutulmamış ve 450 °C de H₂ ile indirgenmiş FeNiPt/Ru-C katalizörlerine ait XPS ve ICP analizi sonuçları Çizelge 5.2'de görülmektedir. Çizelge 5.2'deki XPS analizi sonuçları incelendiğinde, Ni metalinin her iki örnekte de az olduğu, ısıl işlem sonucu Fe miktarının azaldığı, Ni miktarının ise arttığı görülmektedir. Ayrıca örneklerde yüzeyde hiç Ru metalinin tutunmadığı görülmektedir. Katalizörlerin ICP analizi sonuçları incelendiğinde ise, ısıl işlemle beraber Fe, Ni, Pt ve Ru miktarlarında azalma görülmektedir.

Çizelge 5.2. FeNiPt/Ru-C katalizörüne ait XPS ve ICP analizi sonuçları

Element (Atom %)	Isıl işleme tabi tutulmamış FeNiPt/Ru-C		450 °C de H ₂ ile indirgenmiş FeNiPt/Ru-C	
	XPS analizi	ICP analizi	XPS analizi	ICP analizi
C	74,1	-	74,9	-
O	17,7	-	19,9	-
Fe	6,5	15,7	3,3	14,7
Ni	1,1	3,9	1,6	3,7
Pt	0,6	0,5	0,2	0,4
Ru	0,0	0,2	0,0	0,17

Ag Cu içeren örnekler

CeO₂ ve karbon desteğine % 37,5 Ag ve % 12,5 Cu yüklemesi ile hazırlanan Ag/Ag₂O/CuO/C ve Ag/Ag₂O/CuO/CeO₂ örneklerinin XPS analizleri Çizelge 5.3’de görülmektedir. Seryum oksit tabanlı örneklerde gümüş yüzdesinin karbon tabanlı da olduğu gibi düşük olduğu görülmektedir. XPS’e ait niceleyici analiz; CeO₂ ve karbon tabanlı elektro katalizörlerin yüksek oranda CuO ve az miktarda Ag ve Ag₂O içerdiğini göstermektedir. Aynı zamanda yüzeydeki oksijen yüksek ihtimalle Cu’ya ait olduğu söylenebilir. Oksijenin atomik yüzdesi CuO/CeO₂ stokiometrisiyle uyushmaktadır. Yüzey neredeyse eşit yüzdede CeO₂ ve CuO (~%50) ve eser miktarda Ag₂O’dan oluştuğu söylenebilir. XPS analizleri göstermektedir ki %37,5 Ag ve % 12,5 Cu yüklemesine rağmen, yüzeyde bakır toplanması gümüşe nazaran yüksektir.

Çizelge 5.3. Ag/Ag₂O/CuO/C ve Ag/Ag₂O/CuO/CeO₂ örneklerine ait XPS analizi sonuçları

Element (Atom %)	Ag/Ag ₂ O/CuO/C	Ag/Ag ₂ O/CuO/CeO ₂
C	18,5	-
Ce	-	16,4
O	37,4	55,3
Cu	43,8	27,8
Ag	0,4	0,45

Sonuç olarak, XPS ve ICP analizleri incelendiğinde; ısıt işleme tabi tutulmamış ve tabi tutulmuş örneklere bakıldığında, nikel ve gümüş metallerinin hem yığında hemde yüzeyde demir ve bakıra nazaran daha az olduğu görülmektedir. Bu durumun, nikel ve gümüş metallerinin desteğe iyi tutunamamasından, alaşımları halinde bulunmalarından veya nikel ve gümüşün yüzey toplaşma enerjilerinin demir ve bakıra göre daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği söylenebilir.

5.2. Döngülü Voltametri (CV)

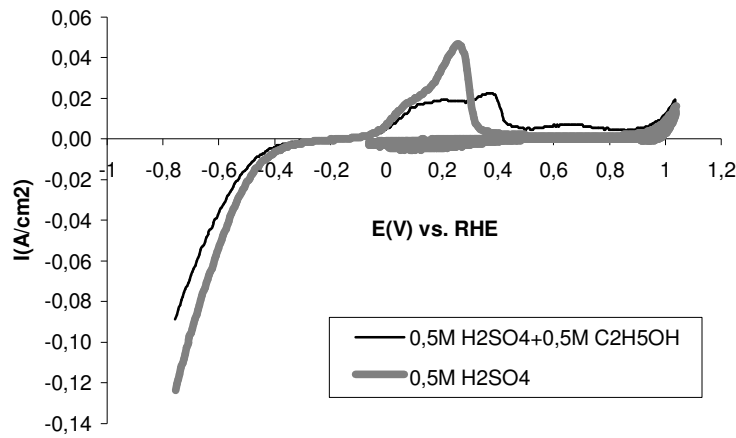
5.2.1. Fe Ni içeren örnekler

FeNi/C katalizörü

İyon Değiştirme Yöntemi ile hazırlanan FeNi/C (molce %25 Fe ve %75 Ni) katalizörüne ait döngülü voltametri (CV) analiz sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

Hazırlanan örneklerin ısıtıl işleminden geçmeden önceki voltametrik analizi Şekil 5.1’de görülmektedir. H_2SO_4 elektrolit çözeltisi içinde yapılan analizde yaklaşık 0,3 V vs. RHE’ de görülen tepe noktası saf nikelde de görülmektedir. Bu anodik akım bazı yazarlara göre nikel oksihidroksit $[NiOOH]$ oluşumu ile yüzeyin pasifize olmasıdır. Aynı zamanda Cu–5 wt%Ni alaşımlarında 0,5M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0,45 V vs. RHE’ de yapılan anodik polarizasyon çalışmasında Ni ve Cu metallerinin çözünerek $NiSO_4$ ve $CuSO_4$ bileşiklerinin oluştuğu düşünülmüştür [33]. Fe–11,0Al–0,5C, Fe–10,5 Al–0,9C ve Fe–10,5Al–0,8C–0,2Ce üzerinde 0,25 M H_2SO_4 elektrolitinde yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, voltammogramlarda iki anodik tepe noktası belirlenmiştir. -0,186 V vs. RHE’ deki tepe noktası $Fe(s) \rightarrow Fe^{+3} + 3e^-$ redoks tepkimesine 0,141 V vs. RHE’ deki tepe noktası ise $Fe(OH)^{+2} + 3e^- \rightarrow Fe + OH^-$ ya da $Fe(OH)_2^+ + 3e^- \leftrightarrow Fe + 2OH^-$ ya aittir. Bu çalışmada -0,4 V ile 0,85 V vs. RHE aralığında sadece demire ait tepe noktaları görülmüştür [34].

Bunun yanı sıra yine Şekil 5.1’de görüldüğü gibi etanol içeren elektrolit çözeltisinde 0,3 V vs. RHE’ deki tepe noktasının kaybolmasına rağmen anodik akımın 0,8V vs. RHE’ ye kadar yaygınlaştığı görülmektedir. Bunun sebeplerinden biri etanol’un parçalanması diğer neden ise yukarıda belirttiğimiz demire ait redoks tepkimelerinin artışı olabilir.



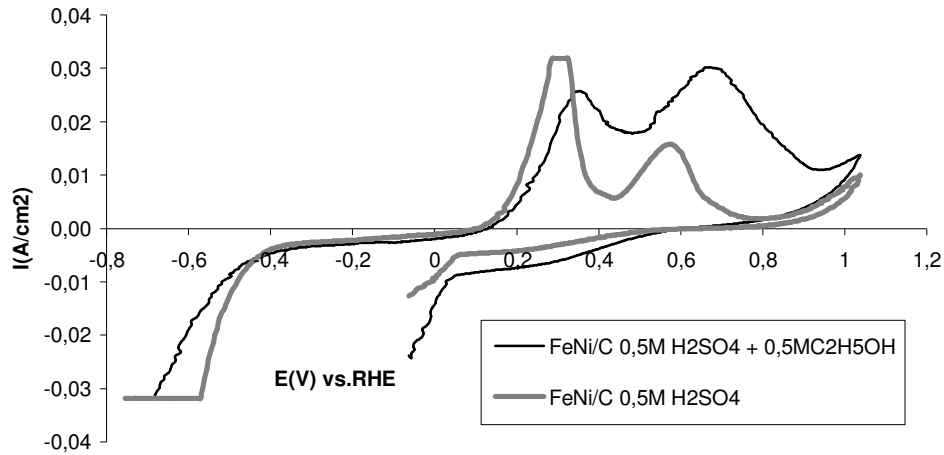
Şekil 5.1. FeNi/C katalizörünün ısıtılma işleminden geçirilmeden önce 0,5M H₂SO₄ ve 0,5M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH çözeltilerindeki döngülü voltametrik analizi

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi 5 saat 540 °C’de H₂ ile ısıtılma işleminden geçtikten sonra FeNi/C katalizörünün 0,5M H₂SO₄ ve etanol içeren elektrolit ortamında döngülü voltametri analizinde yaklaşık 0,3 V vs. RHE ve 0,66 V vs. RHE olmak üzere iki adet belirgin anodik tepe noktası görülmektedir. 0,3 V vs. RHE’de görülen anodik oksidasyon akım tepe noktasının, nikelin standart elektrot potansiyelinin (oksidasyon) 0,25V vs. RHE olduğu düşünüldüğünde nikel aitt olduğu söylenebilir. Ayrıca bu anodik akım nikel oksihidroksit [NiOOH] oluşumu ile yüzeyin pasifize olmasından da kaynaklanabilir [33]. 0,66 V vs. RHE’de görülen anodik oksidasyon akım tepe noktasının Fe aitt olduğu söylenebilir.



Aynı zamanda Cu–5 wt%Ni alaşımlarında 0,5M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde 0,45 V vs. RHE’ de yapılan anodik polarizasyon çalışmasında Ni ve Cu metallerinin çözünerek NiSO₄ ve CuSO₄ bileşiklerinin oluştuğu düşünüldüğünde [33] bu civarda görülen anodik oksidasyon tepe noktasının NiSO₄ oluşumundan kaynaklanabileceği de söylenebilir. Zira Şekil 5.2’de 0,5 M H₂SO₄ ortamında yaklaşık 0,66 V’da görülen

anodik oksidasyon tepe noktasının 0,45 V civarında oluşmaya başladığı görülmektedir.



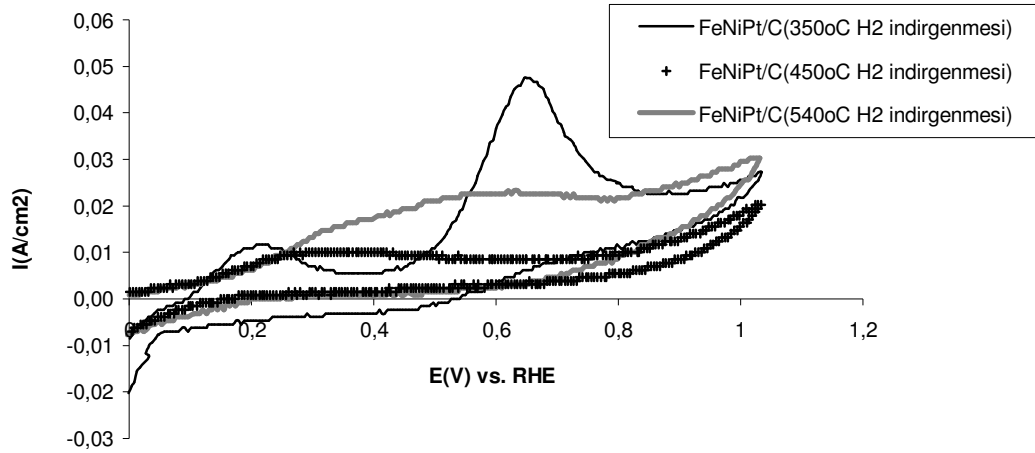
Şekil 5.2. FeNi/C katalizörünün ısıtılma işleminden geçirildikten sonra 0,5M H₂SO₄ ve 0,5M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH çözeltisindeki döngü voltametri analizi

350 °C, 450 °C ve 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C ve FeNiPt/Ru-C katalizörleri

İyon değiştirme yöntemi ile hazırlanan, 350 °C, 450 °C ve 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörüne ait 0,5M H₂SO₄ ve 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH çözeltilerindeki döngü voltametri (CV) sonuçları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de verilmiştir.

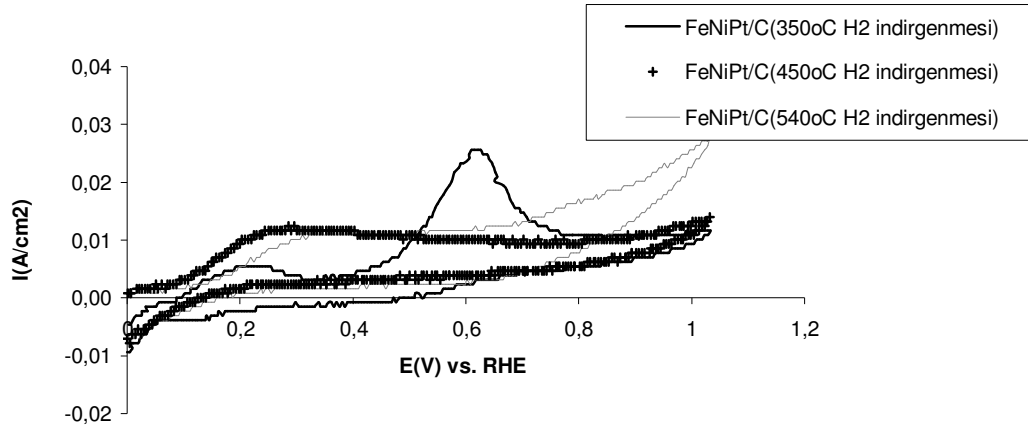
Şekil 5.3’de farklı indirgenme sıcaklıklarında H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinin 0,5M H₂SO₄ ortamındaki voltametri analizleri incelendiğinde, 350°C’de H₂ ile indirgenen katalizörde yaklaşık 0,3 V ve 0,66 V civarında görülen anodik oksidasyon tepe noktalarının görüldüğü, 450 °C ve 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinde ise bu anodik oksidasyon tepe noktalarının ortadan kalktığı ve katalizörlerin daha kararlı hale geldiği görülmektedir. Ayrıca 350°C ve 450 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerin XPS analizleri incelendiğinde, 450 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizöründe indirgenme sıcaklığının artması ile yüzeyde daha fazla Fe, Ni ve Pt olduğu görülmüştür. Bu

durumun, bu katalizörlere ait CV grafiklerinde çözünme tepe noktalarının ortadan kalkması ile katalizörlerin daha kararlı yapıya dönüşmesinde etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 5.3. Değişik sıcaklıklarda H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinin 0,5M H_2SO_4 çözeltisindeki döngülü voltametrik analizi

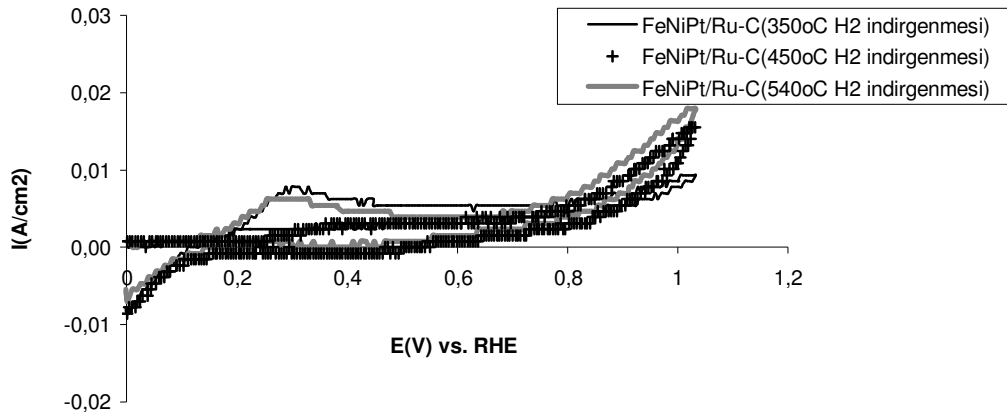
0,5M H_2SO_4 +0,5 M C_2H_5OH ortamında farklı indirgenme sıcaklıklarında H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinin döngülü voltametri analizleri Şekil 5.4’de görülmektedir. Şekil 5.4 incelendiğinde 350 °C’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizörü için 0,5 M H_2SO_4 ortamında 0,3 V ve 0,66 V civarında görülen anodik oksidasyon tepe noktalarında azalma olduğu görülmektedir. 540 °C’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizöründe etanol ortamındaki yapılan döngülü voltametri analizinde, gözlenen akım miktarında azalma gözlenirken, 450 °C’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizöründe gözlenen akım miktarında artma olduğundan bu örneğin daha kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 5.4. Değişik sıcaklıklarda H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörlerinin 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH çözeltilerindeki döngülü voltametrik analizi

İyon değiştirme yöntemi ile hazırlanan, 350 °C, 450 °C ve 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörüne ait 0,5M H₂SO₄ ve 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH çözeltilerindeki döngülü voltametri (CV) sonuçları Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.

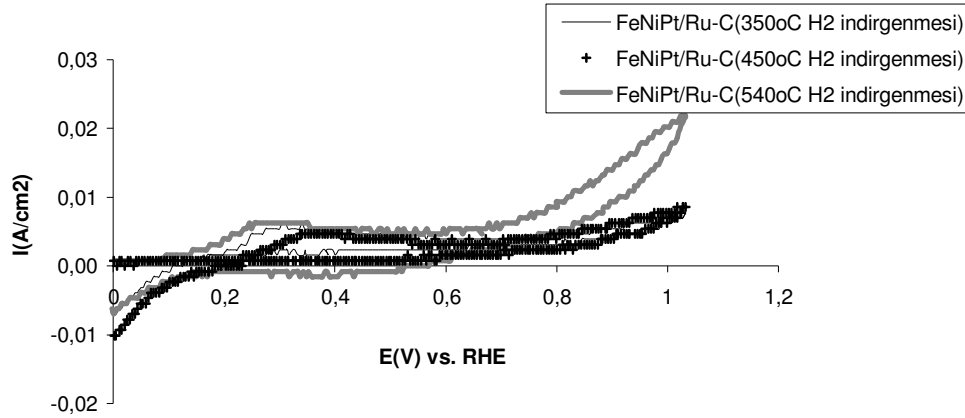
Şekil 5.5’de 0,5M H₂SO₄ ortamında farklı indirgenme sıcaklıklarında indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörleri incelendiğinde, metallere ait herhangi bir çözünme tepe noktası görülememesi nedeni ile FeNiPt/Ru-C katalizörünün kararlı yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 5.5. Değişik sıcaklıklarda H₂ ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörlerinin 0,5M H₂SO₄ çözeltisindeki döngülü voltametri analizi

0,5M H₂SO₄+0,5 M C₂H₅OH ortamında farklı indirgenme sıcaklıklarında H₂ ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörlerinin döngülü voltametri analizleri Şekil 5.6'da görülmektedir. FeNiPt/Ru-C katalizörünün etanol içeren ortamdaki döngülü voltametri analizi 0,5 M H₂SO₄ içeren ortamdaki döngülü voltametri analizi ile karşılaştırıldığında, 350 °C'de indirgenen örneğin akım miktarında azalma gözlenirken, diğer sıcaklıklarda belirgin bir fark olmadığından daha kararlı yapıda oldukları söylenebilir.

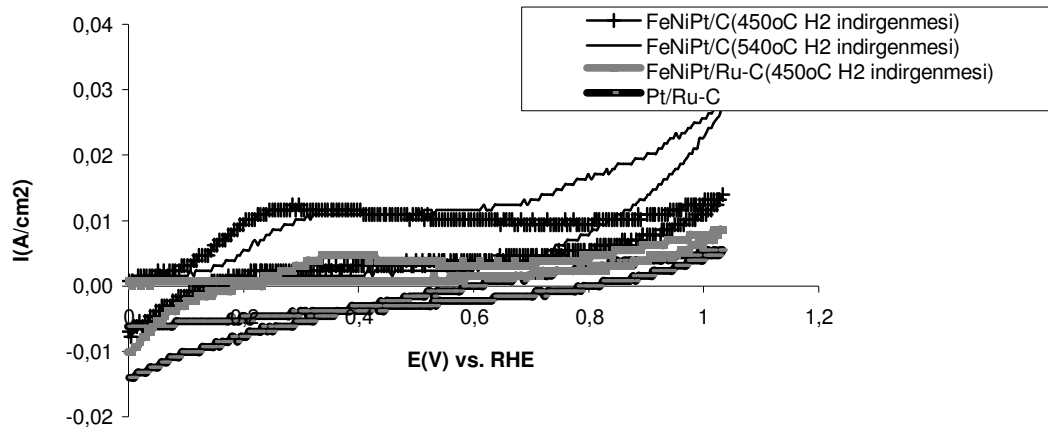
Isıl işleme tabi tutulmamış ve 450 °C'de H₂ ile indirgenmiş FeNiPt/Ru-C katalizörüne ait XPS analizlerine bakıldığında ısı ile işlemle beraber yüzeyde bulunan metalik demirin yığına geçtiği, yüzeyde bulunan metalik nikel miktarında ise artış olduğu görülmektedir. Bu durumun örneklere ait CV analizleri incelendiğinde çözünme tepe noktalarının azaldığına bahisle olumlu etki yaptığı söylenebilir.



Şekil 5.6. Değişik sıcaklıklarda H_2 ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörlerinin $0,5M H_2SO_4+0,5M C_2H_5OH$ çözeltilerindeki döngülü voltametri analizi

Şekil 5.7’de ise etanol içeren elektrolit ortamında döngülü voltametri analizleri Pt/Ru-C ile en çok benzerlik gösteren katalizörler görülmektedir. Bu katalizörlerin etanol içeren elektrolit ortamında döngülü voltametri analizleri Şekil 5.2’de verilen $540^{\circ}C$ ’de H_2 ile indirgenen FeNi/C katalizörünün etanol içeren elektrolit ortamındaki döngülü voltametri analizi ile kıyaslandığında, FeNi/C katalizöründe görülen anodik oksidasyon tepe noktalarının ortadan kalkmasına dayanarak FeNi/C katalizörüne Pt/C yada Pt/Ru-C eklenince katalizörün daha kararlı hale geldiği söylenebilir.

Döngülü voltametri analizlerinde anodik oksidasyon tepe noktalarının ortadan kalkması ve Şekil 5.7’de görüldüğü gibi Pt/Ru-C katalizörü ile benzerlik göstermelerinden dolayı $450^{\circ}C$ ve $540^{\circ}C$ ’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizörünün ve $450^{\circ}C$ ’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörün doğrudan etanol yakıt hücresinde test edilmesine karar verilmiştir.



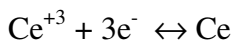
Şekil 5.7. Etanol içeren elektrolit ortamında döngülü voltametri analizleri Pt/Ru-C ile benzerlik gösteren katalizörler

5.2.2. Ag Cu içeren örnekler

Metal yüklenmesinin etkisi

Isıl işleminden geçirilmemiş, ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan, Ag Cu içeren seryum oksit ve karbon tabanlı örneklerin anodik çözünme tepe noktalarına metal yüklenmesinin etkisini görebilmek amacıyla, farklı metal oranlarında örnekler CV analizine tabi tutulmuştur (Şekil 5.8 ve Şekil 5.9).

Seryum oksit ve karbon tabanlı örneklerin aynı akım tepe noktalarını vermesinin sebebi, seryum oksitin veya Ce'nin bu potansiyel aralığında (-0,5 – 1,2V vs. RHE) asidik elektrolit ortamında kararlı bir yapıya sahip olması herhangi bir redoks tepkimesi vermemesidir [35].

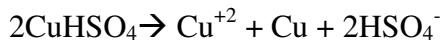
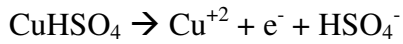
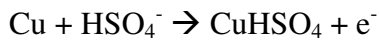


$$E_0 = -2,336 \text{ V vs. RHE}$$

Düşük miktarda Ag içeren Cu-Al(9,3% ağırlık yüzdesi)-Ag alaşımları ile yapılan çalışmada 0,5 V vs. RHE 'deki anodik oksidasyon tepe noktalarının bakırın çözünmesine ve CuSO_4 oluşumuna ait olduğu düşünülmektedir [36].

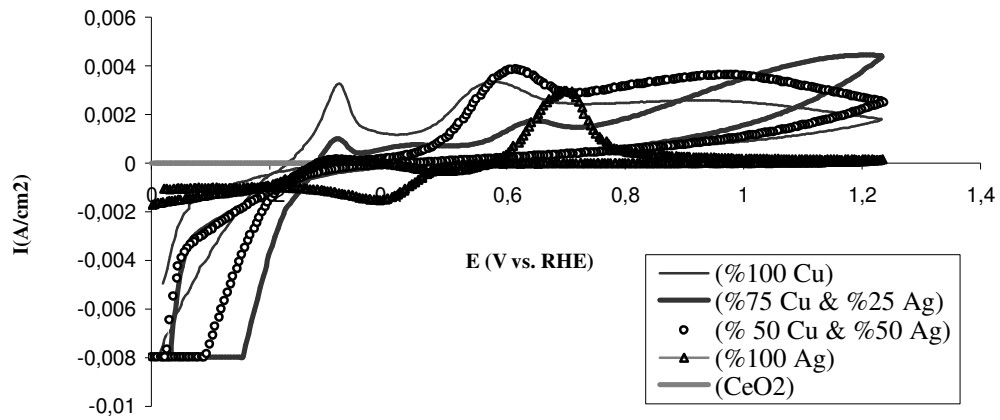
Santos ve arkadaşlarının bakır ve gümüşün çok kristalli Au üzerine 0,5M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde depozit edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada 0,4 V'dan önce ve 0,4 V'dan sonra iki anodik tepe noktası tespit etmişlerdir. 0,4 V vs. RHE'den sonraki tepe akım noktası depozit edilmiş bakır tabakalarına 0,4 V vs. RHE civarındaki tepe noktası ise yığındaki bakırın çözünmesine aittir [37].

Awad ve arkadaşlarının bakırın H₂SO₄ çözeltisinde çözünmesiyle ilgili önerdikleri mekanizma aşağıda görülmektedir [38].

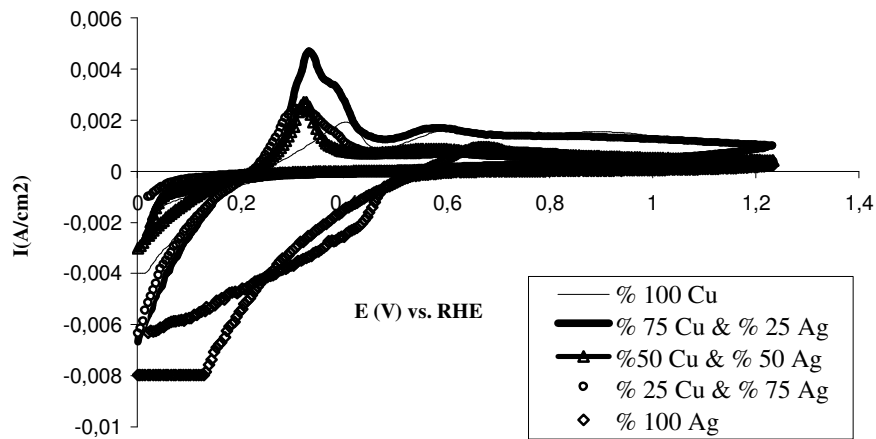


Yukarıdaki mekanizmaya göre bisülfat anyonları bakırın üzerine tutunmakta ve bakır bakır(I)'e dönüşmektedir. Diğer basamaklarda ise bakır(I) bakır(II)'ye dönüşmekte ve elektrolit çözeltisi içinde çözünmektedir.

Şekil 5.9'a bakıldığında karbon tabanlı örneklerde 0,4 V vs. RHE'den sonraki tepe noktasının daha az belirgin olduğu ortaya çıkmaktadır. Seryum oksit tabanlı örneklerle kıyaslandığında (Şekil 5.8) 1. anodik tepe noktasındaki akım yoğunlukları birbirine benzer olmasına rağmen 2. anodik tepe noktasındaki akım yoğunlukları birbirinden oldukça farklıdır. Bu da daha önce belirttiğimiz gibi yığındaki bakırın tutturulduğu destek yüzeyinden etkilenebileceğini sonucunu doğrulamaktadır.

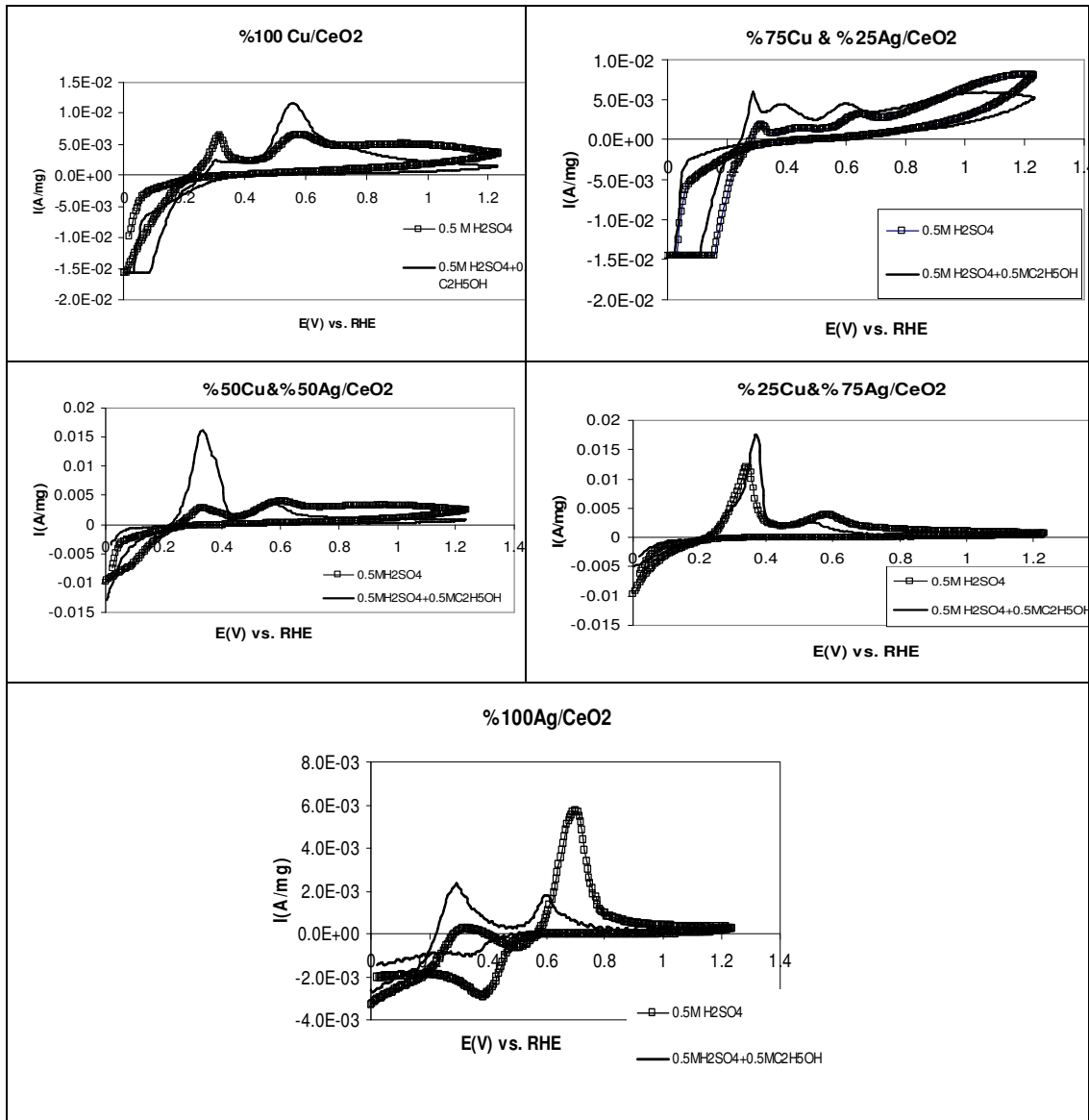


Şekil 5.8. Döngülü voltametri analizi (0,5 M H₂SO₄), metal yüklemesinin yükseltgenme tepe noktasına etkisi, seryum oksit tabanlı örnekler



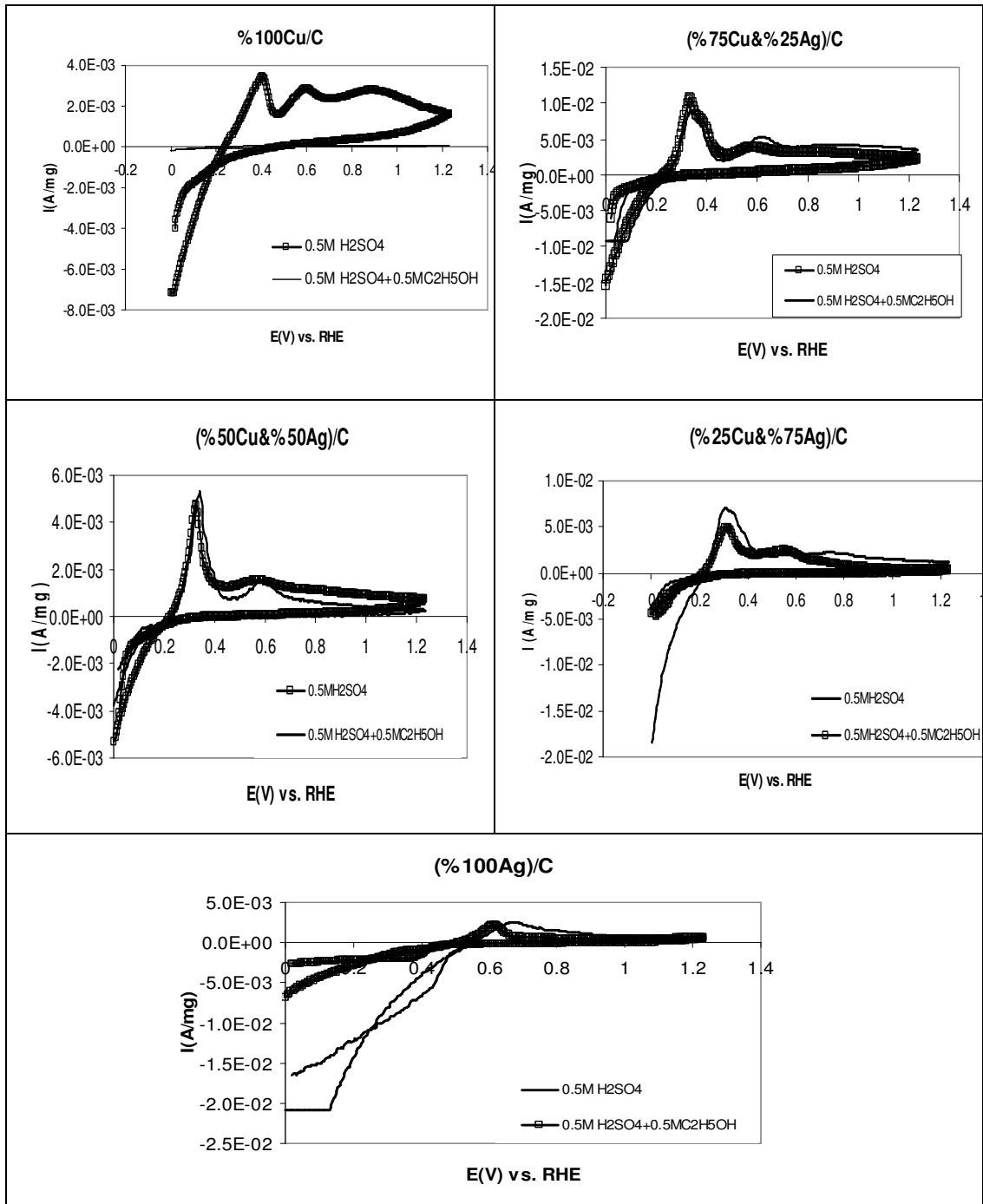
Şekil 5.9. Döngülü voltametri analizi (0,5 M H₂SO₄), metal yüklemesinin yükseltgenme tepe noktasına etkisi, karbon tabanlı örnekler

Aynı şekilde etanol içeren elektrolit çözeltisinin ısıtılma işleminden geçmemiş ıslak emdirme tekniği ile hazırlanmış örnekler etkisini görmek amacıyla yine seryum oksit ve karbon tabanlı örnekler CV analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.10'a göre etanol içeren elektrolit ortamında anodik akımların yükselmesiyle en iyi performansları bakımından belirgin farklılıklar %50 Cu, %50Ag içeren ve %75 Cu, %25 Ag içeren CeO₂'de görülmektedir.



Şekil 5.10. Etanol içeren elektrolit ortamının (0,5 M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH) seryum oksit üzerine farklı metal yüklemelerinin yükseltgenme tepe noktalarına etkisi

Şekil 5.11'e göre 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH ortamında karbon tabanlı örneklerde gözlenen akım miktarlarında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Bu nedenle ısıtım işlemi için seryum oksit destekli örneklerle çalışılmaya karar verilmiştir.



Şekil 5.11. Etanol içeren elektrolit ortamının ($0,5 M H_2SO_4 + 0,5M C_2H_5OH$) karbon üzerine farklı metal yüklemelerinin yükseltgenme tepe noktalarına etkisi

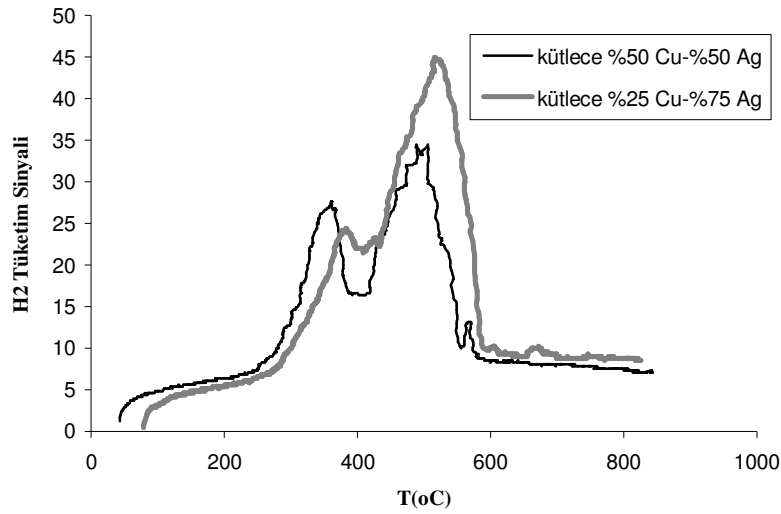
Isıl işlemlerin etkisi (TPR deneyleri)

%50 Cu-%50 Ag /CeO₂ ve % 25Cu-% 75 Ag /CeO₂ için yapılan TPR sonuçları

Kütlece %50 Cu % 50 Ag ve kütlece %25 Cu % 75 Ag kullanılarak hazırlanan Cu/Ag/CeO₂ içeren örneklerin TPR analizleri Şekil 5.12’de görülmektedir.

%50 Cu %50 Ag /CeO₂ karışımı için TPR deneyi yapıldıktan sonra muhtemel AgO/CuO/CeO₂ karışımında TPR sonrası iki tepe noktası ortaya çıkmıştır. Birinci tepe noktası 367 °C’dedir. İkinci tepe noktası yaklaşık 506 °C’dir (Şekil 5.12). Çizelge 5.3’deki Ag/Ag₂/CuO/CeO₂ için verilen XPS analizi incelendiğinde yüzeydeki Cu miktarının Ce miktarından fazla olduğu düşünüldüğünde yüzeydeki indirgenmenin büyük kısmının CuO’dan geldiği düşünülebilir. Fakat TPR analizleri daha düşük Cu yüzdesinde yapılmış olup CeO₂’den kaynaklanan tepe noktasının (506°C) CuO’ ya göre daha yüksek olması (367°C) doğaldır. Ayrıca XPS analizine göre yüzeyde eser miktarda Ag bulunmaktadır. TPR analizinde de AgO ait bir tepe noktası görülmediği düşünüldüğünde XPS ve TPR analizlerinin uyum sağladığı düşünülebilir.

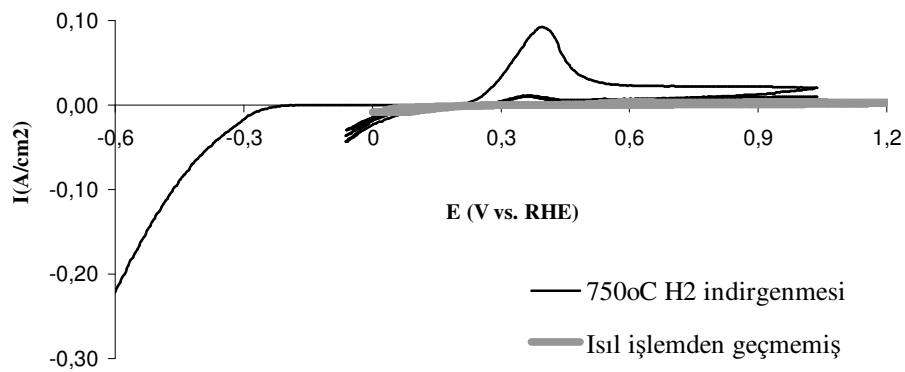
%50 Cu ve %50 Ag/CeO₂ örnekleri için yapılan TPR analizlerinde görülen 1. tepe noktasının varlığını daha iyi anlayabilmek ve gümüşün TPR analizine etkisini görebilmek amacıyla kütlece %75 Ag ve 25%Cu kullanılarak hazırlanmış ve yine 540°C’de kalsine edilmiş katalizör TPR analizine sokulmuştur. Bakır yüzdesi düşürüldüğünde birinci tepe noktasının ikinci tepe noktasına nazaran büyüklüğü oldukça küçülmüştür. Aynı zamanda belirgin iki tepe noktası 389 ve 527°C ye kaymıştır. Daha önceki gibi aynı şekilde gümüşe ait bir tepe noktasına rastlanmamıştır.



Şekil 5.12. Kütlece %50 Cu % 50 Ag ve kütlece %25 Cu % 75 Ag kullanılarak hazırlanan katalizörlerin TPR analizi

İndirgenmiş AgCu içeren örnekler

Şekil 5.13’de 750 °C’de H₂ ile indirgenmiş AgCu/CeO₂ örneklerine bakıldığında indirgemenin anodik çözünme tepe noktaları üzerindeki etkisi çok net bir şekilde görülmektedir.

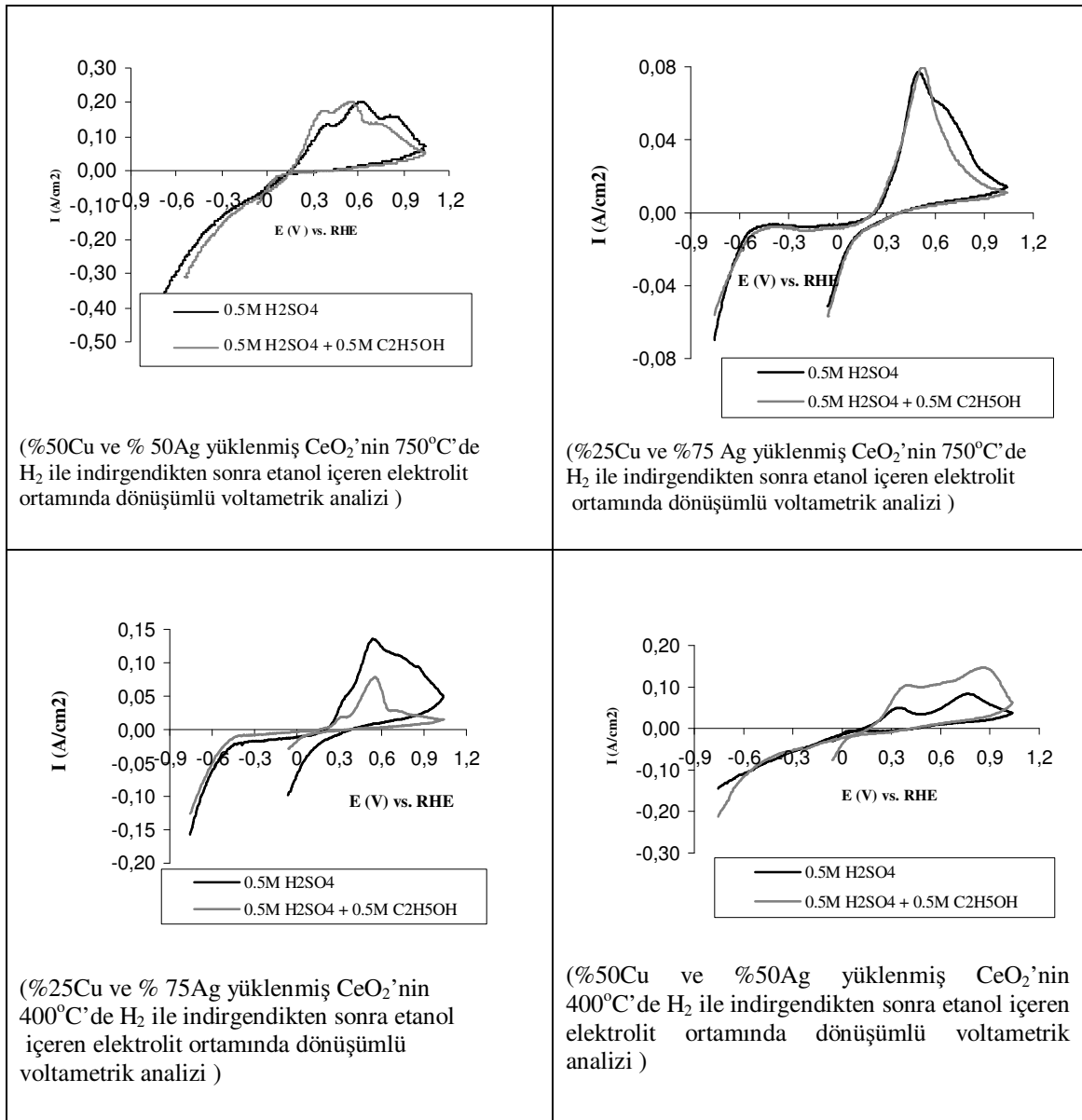


Şekil 5.13. H₂ ile indirgemenin %50 Cu ve % 50 Ag yüklenmiş CeO₂’ya etkisi 0,5 M H₂SO₄

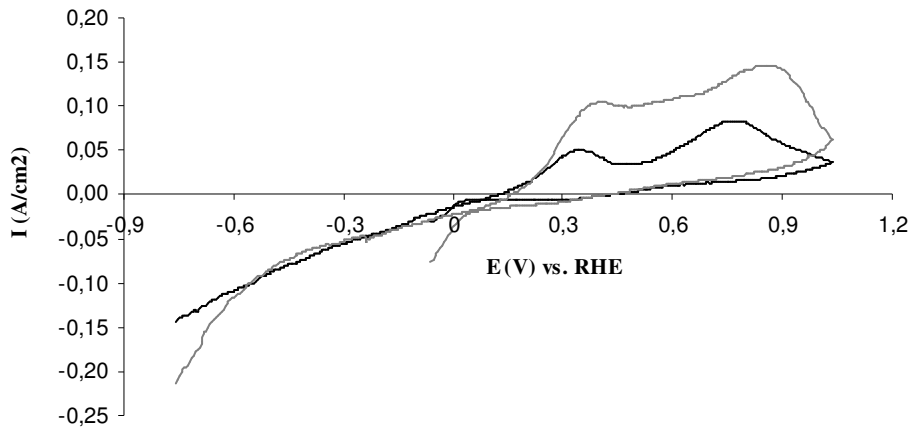
İndirgenme sıcaklığının Ag Cu metallerini içeren CeO₂ tabanlı katalizörler üzerindeki etkisini incelemek amacı ile 400 °C ve 750°C’de H₂ ile indirgenen seryum

oksit tabanlı örnekler Şekil 5.14’de görüldüğü gibi etanol içeren elektrolit ortamında incelenmiştir. Ortamdaki etanol’un etkisi kendisini anodik oksidasyon tepe noktalarının azalmasıyla göstermektedir.

Etanol içeren elektrolit ortamında anodik oksidasyon tepe noktalarının azalması ve elde edilen akım miktarının yükselmesiyle en iyi performansı gösteren katalizör, 400°C’de indirgenmiş %50 Cu ve %50 Ag/CeO₂ örneğidir. Bu nedenle bu katalizörün yakıt hücresinde test edilmesine karar verilmiştir. Bu katalizörün etanol ve sülfürik asit içeren elektrolit ortamındaki döngülü voltametrik analizi Şekil 5.15’de görülmektedir.



Şekil 5.14. Farklı indirgeme sıcaklıklarının %50 Cu , % 50 Ag ve %25 Cu , %75 Ag yüklenmiş CeO₂'ya etkisi



Şekil 5.15. %50 Cu ve % 50 Ag yüklenmiş CeO_2 'nin 400°C 'de H_2 ile indirgendikten sonra 0,5M H_2SO_4 ve 0,5M H_2SO_4 +0,5M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltilerindeki döngülü voltametrik analizi

5.3. Anodik Polarizasyon

Örneklerin kıyaslanması için kullanılan model ve kinetik akımın elde edilmesi

Bu bölümde iyon değiştirme ve ıslak emdirme tekniği ile hazırlanan seryum oksit ve karbon tabanlı Ag Cu ve Fe Ni ikili metal örneklerinin anodik polarizasyonları yapılmış ve aynı şartlar altında saf Pt/C ve Pt/Ru-C ile kıyaslanmıştır.

Anodik polarizasyon sonucunda elde edilen elektriksel dirençten arındırılmış voltaj-akım eğrisinden kütle transfer etkisini de uzaklaştırabilmek için, doğrusal olmayan regresyon ile limiting akım değerleri tespit edilmiştir. Doğrusal olmayan regresyon için seçilen model (Eş. 5.1) Squadrito ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan alınmıştır [39].

$$E = E_0 + b \cdot \log(I) - \alpha \cdot (I^k) \cdot \ln(1 - \beta \cdot I) \quad (5.1)$$

Yukarıdaki denklemde kütle transferinden kaynaklanan polarizasyon aşağıdaki ifade olarak yer almaktadır;

$$\eta = \alpha \cdot I^k \cdot \ln(1 - \beta \cdot I)$$

$\alpha \cdot I^k$ terimi k olarak birimsiz bir ifadeyi ve limit akımın tersi olan β terimini içermektedir. Doğrusal olmayan regresyon ile bulunan limiting akım değeri ve Eş.5.2 yardımı ile kinetik akım [40] tespit edilmiştir;

$$I_k = \left(\frac{I_L * I}{I_L - I} \right) / A / \text{ anot karbon elektrotun yüzey yoğunluğu} \quad (5.2)$$

Yukarıdaki denklemde I gözlenen elektriksel dirençten arındırılmış akımı, I_k ise kinetik akımı göstermektedir.

Polarizasyon eğrileri elektriksel direnç ve kütle transferinden arındırıldıktan sonra yakıt hücresinde kullanılan katalizörlere ait elektrokinetik özellikleri incelemek mümkün olmuştur.

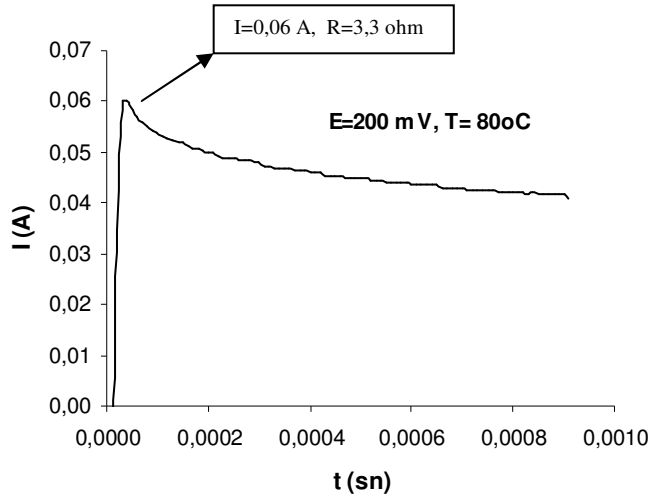
Polarizasyon eğrilerinin elektriksel direnç ve kütle transferinden arındırılmasını bir örnekle aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

T=80 °C’de AgCuCeO₂+Pt/C katalizörünün anodik polarizasyon eğrisinin, elektriksel direnç ve kütle transfer etkisinden uzaklaştırılması;

400 °C’de H₂ ile indirgenen ve kütlece %50 Pt/C (kütlece %20 Pt) içeren AgCuCeO₂+Pt/C katalizörünün T=80 °C’de yakıt hücresinde test edilmesi sonucu elde edilen potansiyelden, hücrenin elektriksel direncini arındırmak için, ilk aşamada Şekil 5.16’da verilen AgCuCeO₂+Pt/C katalizörünün T=80 °C ve V=200 mV’da akım-zaman grafiği yardımı ile hücre direnci (R), Eş. 5.3’e göre bulunur.

$$I = \frac{V}{R} * \exp(-t / \tau) \quad t \rightarrow 0 \quad I = \frac{V}{R} \Rightarrow R = \frac{V}{I} \quad (5.3)$$

$$R = \frac{V}{I} = \frac{0,2V}{0,06A} = 3,3 \text{ ohm olarak bulunur.}$$



Şekil 5.16. AgCuCeO₂+Pt/C katalizörünün (T=80 °C, V=200 mV) akım-zaman grafiği

Hücresinin direnci bulunduktan sonra, Eş. 5.4 yardımı ile potansiyel değerleri yeniden hesaplanır. Bu denklemde, hücrenin elektriksel direncinden arındırılmış potansiyeli, V olarak ifade edilir.

$$V = V_h - R \cdot I \quad (5.4)$$

Doğrusal olmayan regresyon ile bulunan β (limit akımın tersi) kullanılarak Eş. 5.5 yardımı ile limiting akım değeri (I_L) bulunur.

$$I_L = \frac{1}{\beta} \quad (5.5)$$

AgCuCeO₂+Pt/C katalizörü için doğrusal olmayan regresyon sonuçları Çizelge 5.4'de görülmektedir. Çizelge 5.4'de görüldüğü gibi doğrusal olmayan regresyon ile T=80 °C'de AgCuCeO₂+Pt/C katalizörü için $\beta=1,1$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.4. AgCuCeO₂+Pt/C katalizörü için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C		T=80 °C	
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı
E _o (standart elektrot potansiyeli)	0,3	0,0005	0,2	0,005	0,2	0,0012	0,29	0,003
B (tafel eğrisi eğimi)	0,4	0,0002	0,35	0,002	0,23	0,0005	0,19	0,002
α (transfer katsayısı)	1,99	0,0007	1,98	0,009	1,86	0,002	2	0,0096
k (sabit)	-0,82	0,00006	-0,78	0,0008	-0,71	0,0003	-0,7	0,0012
β (limit akımın tersi)	2	0,0007	2	0,009	2	0,002	1,1	0,005
R ² (korelasyon katsayısı)	0,82		0,87		0,91		0,96	

Bu durumda limiting akım;

$$I_L = \frac{1}{\beta} = 0,9 \text{ A olarak bulunur.}$$

Daha sonra limiting akım (I_L) yardımı ile Eş. 5.2 kullanılarak kinetik akım (I_k) bulunur. Burada I olarak gösterilen ifade yakıt hücresinden elde edilen akımdır.

$$I_k = \left(\frac{I_L * I}{I_L - I} \right) / A / \text{anot karbon elektrotun yüzey yoğunluğu} \quad (5.2)$$

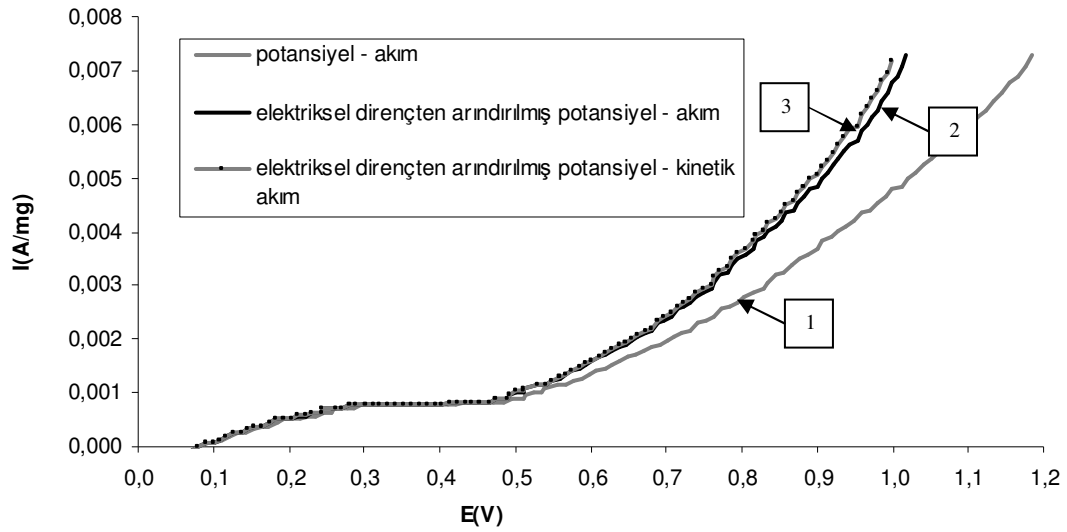
Anot karbon elektrotunun yüzey alanı : 5 cm²

Anot karbon elektrotunun yüzey yoğunluğu : 1,53 mg/cm²'dir.

$$I_k = \left(\frac{0,9 * I}{0,9 - I} \right) / 5 / 1,53$$

Tüm akım değerlerinden bu şekilde kütle transfer etkisi uzaklaştırılır ve hücrenin elektriksel direncinden arındırılmış potansiyele karşı akım eğrisi çizilerek anodik polarizasyon eğrileri oluşturulur.

Şekil 5.17’de $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt}/\text{C}$ katalizörü için $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ ’de hücrenin elektriksel direncinin potansiyel-akım ve potansiyel-kinetik akım grafiklerine etkisi görülmektedir. $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt}/\text{C}$ katalizörünün $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ ’de yakıt hücresinde test edilmesi sonucu elde edilen potansiyeline karşı akım yoğunluğu 1 nolu eğri ile gösterilmektedir. Hücrenin elektriksel direnci bulunarak potansiyel değerlerinin yeniden hesaplanmasından sonra, hücrenin elektriksel direncinden arındırılmış potansiyeline karşı akım yoğunluğu 2 nolu eğri ile gösterilmektedir. Doğrusal olmayan regresyon ile bulunan limiting akım değeri yardımı ile kinetik akımın tespit edilmesinin ardından, hücrenin elektriksel direncinden arındırılmış potansiyeline karşı kinetik akım yoğunluğu ise 3 nolu eğri ile gösterilmektedir. 2 nolu eğride görüldüğü gibi hücrenin potansiyelinden elektriksel direnç etkisinin arındırılmasından sonra gözlenen akım yoğunluklarında belirgin bir artış görülmektedir (1 nolu eğride $E=0,9\text{ mV}$ için $I=0,0037\text{ A/mg}$ iken, 2 nolu eğride $E=0,9\text{ mV}$ için $I=0,0050\text{ A/mg}$ olmuştur). Aynı şekilde kütle transfer etkisi uzaklaştırıldıktan sonra gözlenen akım yoğunluklarında yine artış görülmektedir (3 nolu eğride $E=0,9\text{ mV}$ için $I=0,0052\text{ A/mg}$).



Şekil 5.17. AgCuCeO₂+Pt/C katalizörü için T=80°C’de hücrenin elektriksel direncinin potansiyel-akım, potansiyel-kinetik akım grafiklerine etkisi

Doğrusal olmayan regresyon sonuçları, kinetik akımların kıyaslanması

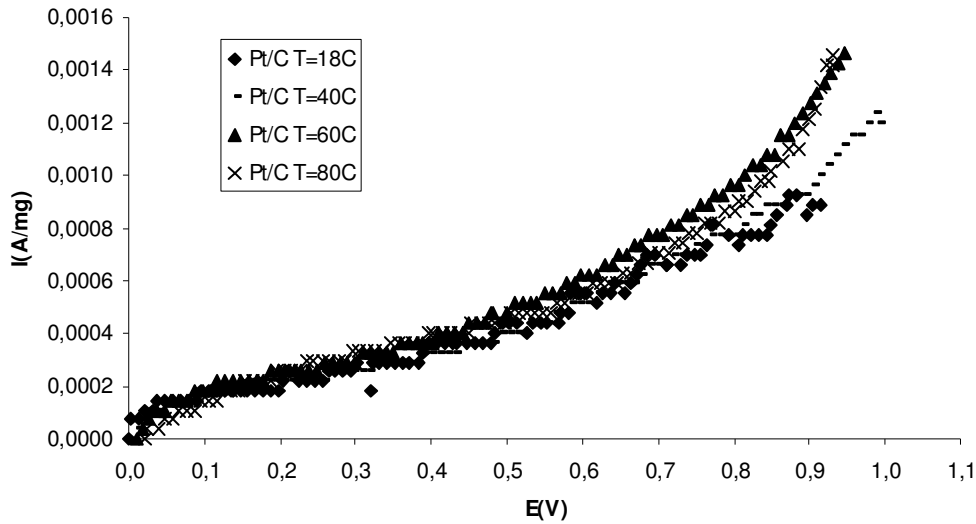
Yakıt hücresi anot elektrotuna uygulanan FeNi/C, FeNiPt/C (450°C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C Pt/Ru-C, örnekleri için farklı sıcaklıklarda doğrusal olmayan regresyon sonuçları EK-7’de verilmiştir.

Doğrusal olmayan regresyon sonucunda elde edilen β (limit akımın tersi) yardımı ile limiting akım (I_L) değerlerinin bulunmasından ve denklem (2)’ye göre kinetik akım değerlerinin hesaplanmasından sonra bütün katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri birbirleri ile kıyaslanmıştır.

5.3.1. Ticari katalizörler (Pt/C ve Pt/Ru-C)

Pt/C katalizörü

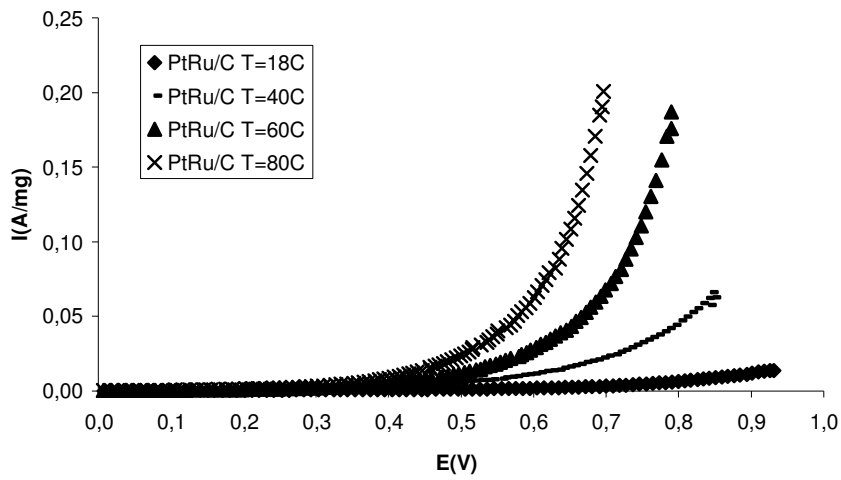
Anot karbon elektrota $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ Pt/C katalizörü (ağılıkça %20 Pt) yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.18’de görülmektedir. Şekil 5.18’de 40 °C’de yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluğunun 18 °C’deki akım yoğunluğundan fazla olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu en fazla 60 °C ve 80 °C de görülmektedir. Bu durumda Pt/C katalizörü için etanol yakıt hücresindeki optimum çalışma sıcaklığının 60 °C - 80 °C olduğu söylenebilir.



Şekil 5.18. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında Pt/C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

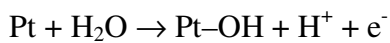
Pt/Ru-C katalizörü

Anot karbon elektrota $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ Pt/Ru-C (ağılıkça %20 Pt ve %10 Ru) katalizörü yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.19’da görülmektedir. Pt/C katalizörüne nazaran Pt/Ru-C katalizöründe, sıcaklığın artması ile akım yoğunluklarında meydana gelen artışın daha belirgin olduğu görülmektedir.

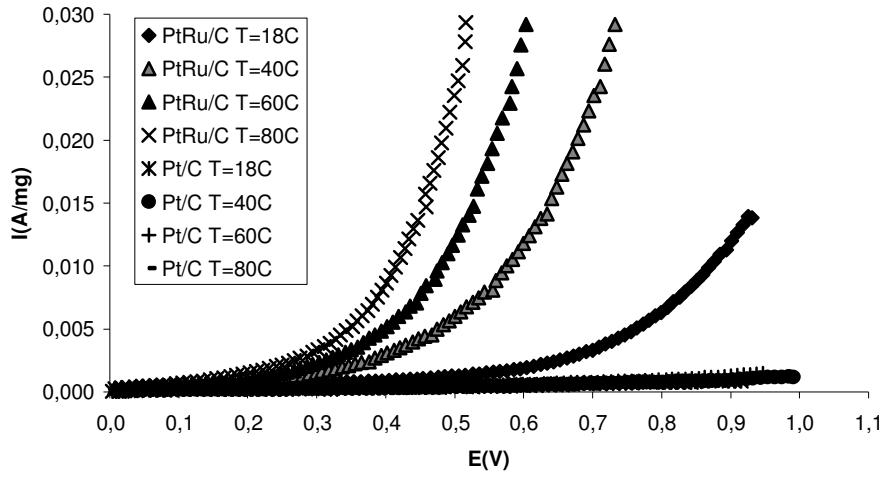


Şekil 5.19. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında Pt/Ru-C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

Şekil 5.20’de Pt/C ve Pt/Ru-C katalizörlerinin farklı sıcaklıklardaki anodik polarizasyonları karşılaştırılmış ve Pt/Ru-C katalizörden elde edilen akım yoğunluğunun Pt/C katalizörüne kıyasla oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni olarak, Pt/C katalizöründe aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi suyun elektrokimyasal olarak parçalanması sırasında katalizör yüzeyindeki aktif Pt sitelerinin azalması [10] ve bu durumda akım yoğunluğunun düşmesine neden olduğu;



Pt/Ru-C katalizörün ise hidrofik özellikte olması ve bu katalizörün ikili mekanizma etkisinden dolayı katalizör yüzeyindeki Pt’nin fazla kirlenmemesinden akım yoğunluğun yüksek gözlemlendiği söylenebilir.

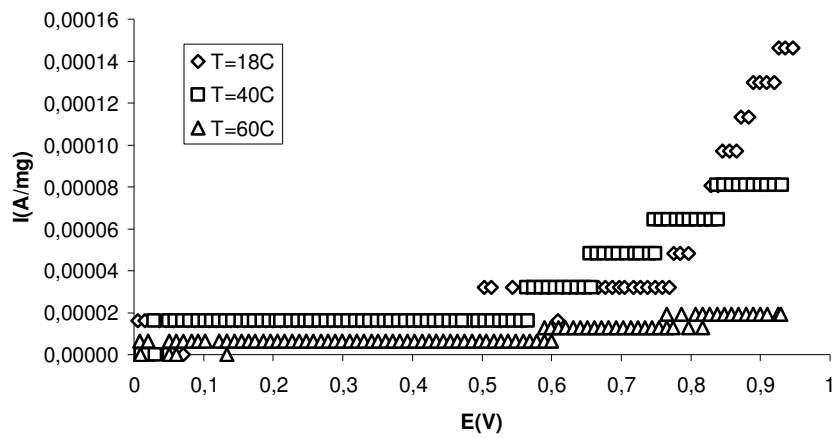


Şekil 5.20. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında Pt/C ve Pt/Ru-C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

5.3.2. Fe Ni içeren örnekler

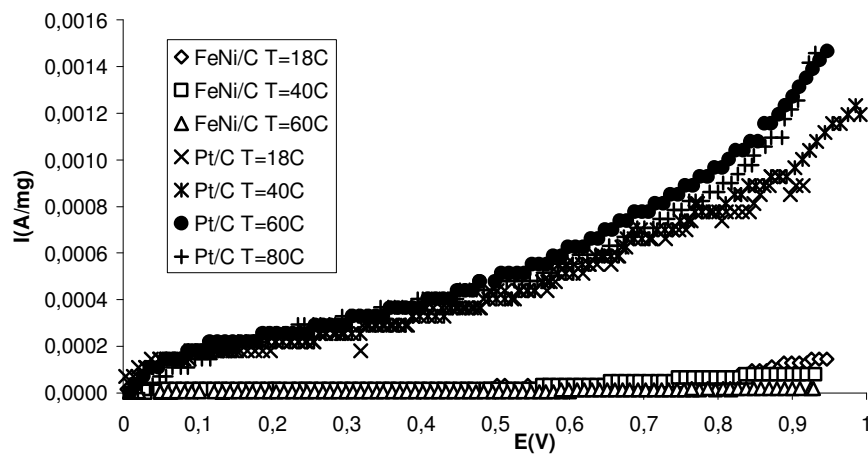
FeNi/C katalizörü

Anot karbon elektrota $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ FeNi/C katalizörü (%25 Fe ve %75 Ni) katalizörü yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.21’de görülmektedir. Şekil 5.21’de de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluklarında belirgin bir azalma görülmektedir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla katalizörün yapısının bozulmasından veya korozyon etkiden kaynaklanabilir.



Şekil 5.21. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNi/C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNi/C ve Pt/C örneklerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması Şekil 5.22’de görülmektedir. FeNi/C katalizöründen elden edilen akım yoğunluklarının Pt/C katalizörüne oranla oldukça düşük olduğu görülmektedir.

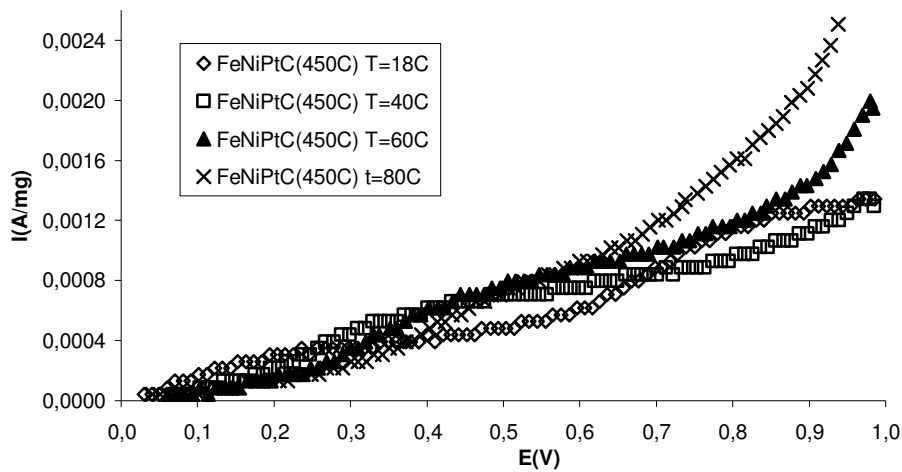


Şekil 5.22. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNi/C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

FeNiPt/C katalizörü (450 °C H₂ indirgenmesi)

Anot karbon elektrota $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ 450 °C’de H₂ ile indirgenen ve molce %1 Pt/C içeren FeNiPt/C katalizörü yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.23’de görülmektedir. 18°C ve 40 °C’de gözlenen akım yoğunluklarında belirgin bir fark görülmezken, 60°C ve 80 °C’de sıcaklık artışıyla beraber akım yoğunluklarında yükselme görülmektedir.

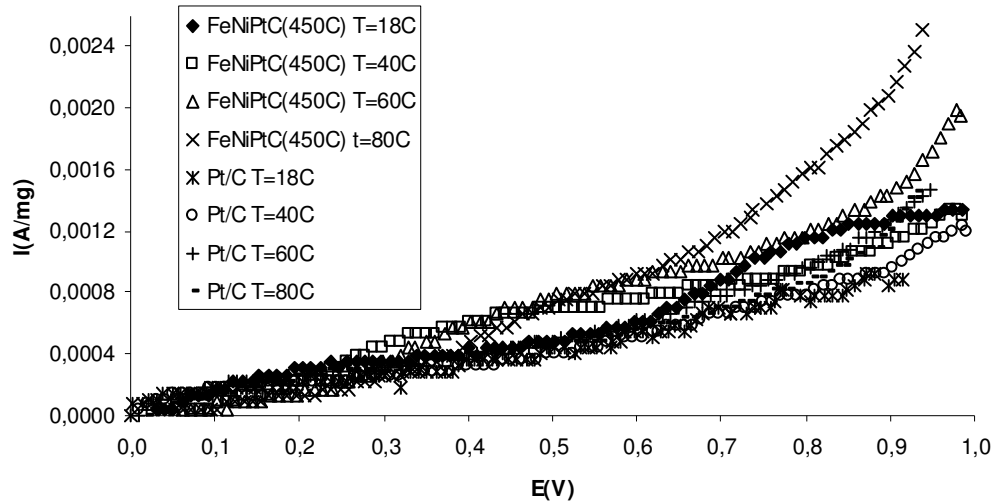
Ayrıca bu katalizöre ait daha önce yapılan döngülü voltametri analizi de bu katalizörün kararlı bir yapıda olabileceğini düşünmemizi sağlamıştır.



Şekil 5.23. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi) katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi) katalizörünün ve Pt/C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması Şekil 5.24’de görülmektedir. Şekil 5.24’de görüldüğü gibi 80 °C’de yakıt hücresinde test edilen FeNiPt/C katalizöründen yüksek akım yoğunluğu (E= 0,93 V vs. RHE I=0,0025 A/mg) elde edilmiştir. Bu miktar Pt/C ticari katalizöründen 80 °C’de elde edilen akım yoğunluğundan (E= 0,93 V vs. RHE I=0,0014 A/mg) yüksektir. Bu katalizörde

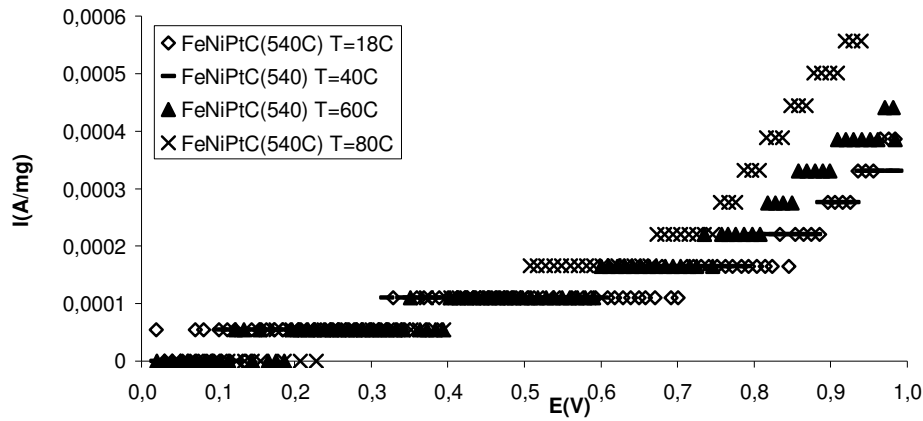
diğer sıcaklıklardaki gözlenen akım yoğunlukları ise Pt/C'nın akım yoğunlukları ile neredeyse aynıdır.



Şekil 5.24. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi) ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

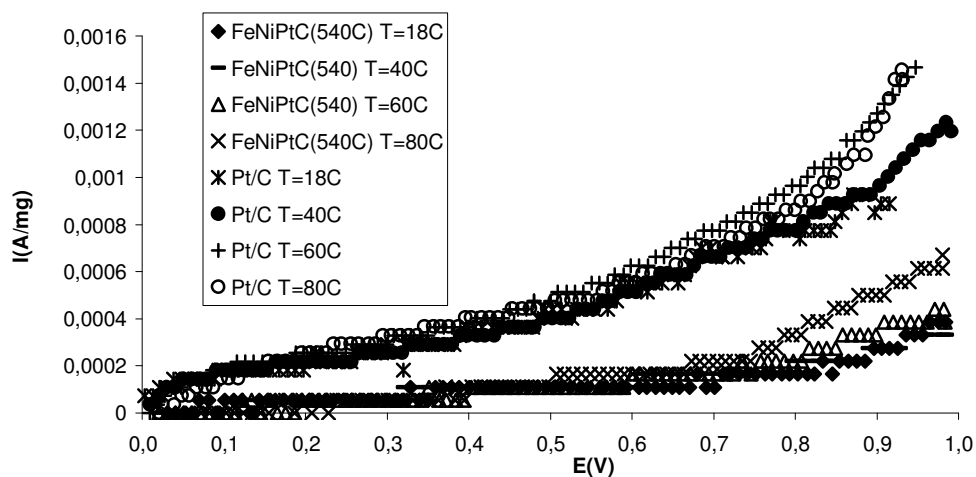
FeNiPt/C katalizörü (540 °C H₂ indirgenmesi)

Anot karbon elektrotta $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ 540 °C'de H₂ ile indirgenen ve molce %1 Pt/C içeren FeNiPt/C katalizörü yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.25'de görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluklarının yükseldiği görülmektedir.



Şekil 5.25. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi) katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

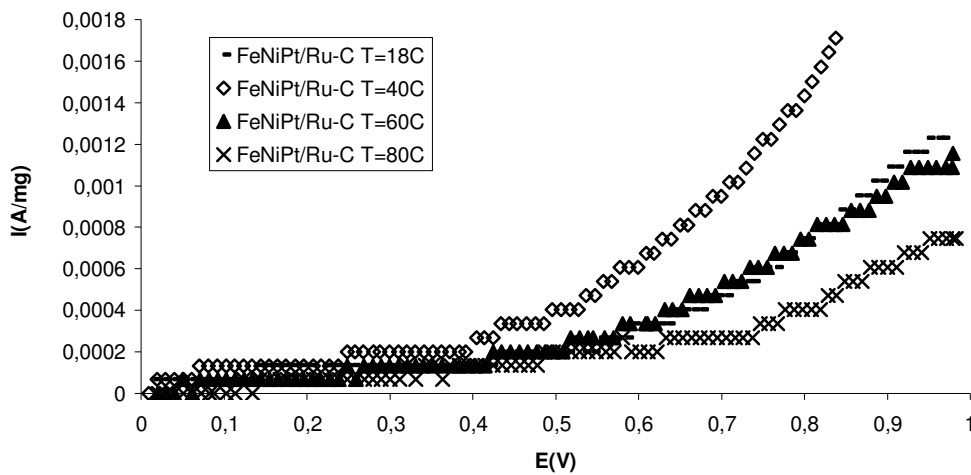
Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi) ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması Şekil 5.26'da görülmektedir. 540 °C H₂ indirgenen FeNiPt/C katalizöründen elden edilen akım değerlerinin Pt/C katalizörüne oranla oldukça düşük olduğu görülmektedir. 450°C'de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizöründen, 540 °C'de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörüne kıyasla daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği düşünüldüğünde 540°C'deki H₂ indirgenme sıcaklığının katalizör yapısına olumlu etki yapmadığı söylenebilir.



Şekil 5.26. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi) ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

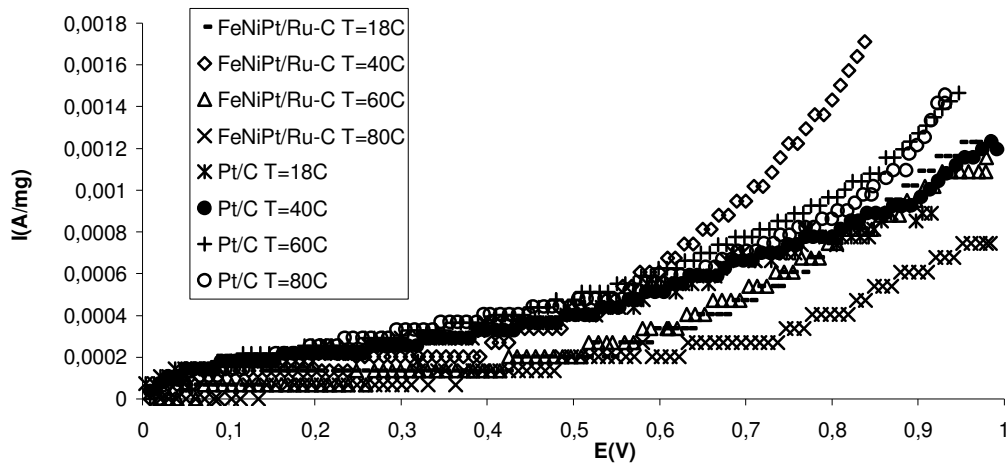
FeNiPt/Ru-C katalizörü

Anot karbon elektrota $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ FeNiPt/Ru-C katalizörü yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.27’de görülmektedir. Yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluğunun 18°C ve 40°C ’de sıcaklık artışıyla beraber yükseldiği, 60°C ve 80°C ’de sıcaklığın artması ile beraber akım yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. Bu durum, sıcaklık artışı ile katalizör yapısının bozunmasından veya korozyonun olumsuz etkisinden kaynaklanabilir.



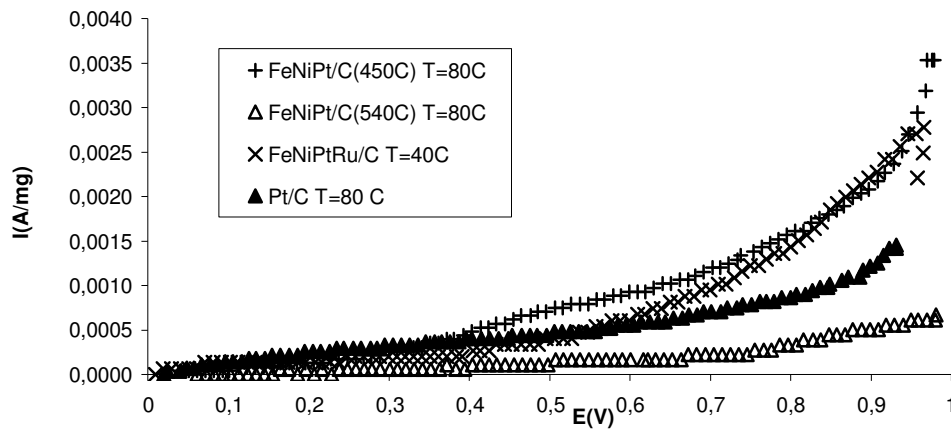
Şekil 5.27. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/Ru-C katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/Ru-C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması Şekil 5.28’de verilmiştir. Şekil 5.28’de görüldüğü gibi 40°C ’de yakıt hücresinde test edilen FeNiPt/Ru-C katalizöründen Pt/C katalizörü ile kıyaslanabilecek şekilde yüksek akım yoğunluğu ($E = 0,84 \text{ V}$ vs. RHE $I = 0,0017 \text{ A/mg}$) elde edilmiştir.



Şekil 5.28. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında FeNiPt/Ru-C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

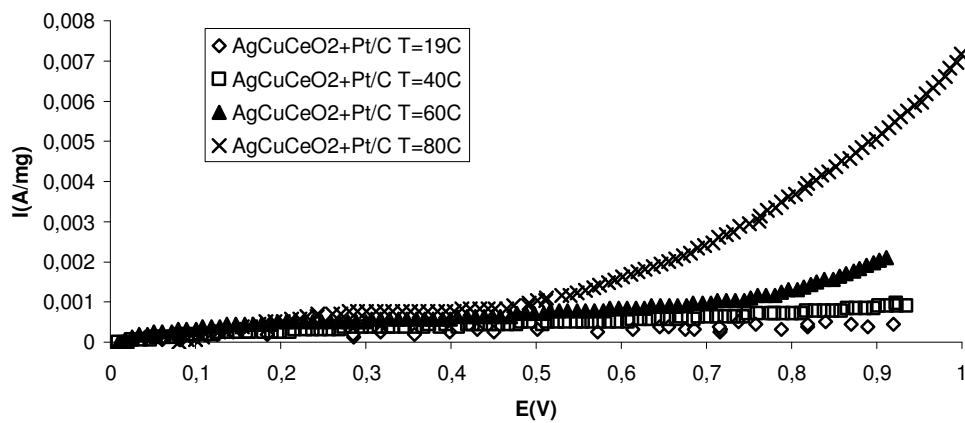
Ayrıca, Fe Ni içeren katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması Şekil 5.29’da verilmiştir. Şekil 5.29 incelendiğinde 80 °C’de yakıt hücresinde test edilen Pt/C katalizöründen $E = 0,93 \text{ V vs. RHE}$ için $I = 0,0014 \text{ A/mg}$ akım yoğunluğu elde edildiği, buna karşın 80 °C’de yakıt hücresinde test edilen ve 450 °C’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/C ve 40 °C’de yakıt hücresinde test edilen ve 450 °C’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/Ru-C katalizörlerinden daha yüksek akım yoğunluğu ($E = 0,93 \text{ V vs. RHE}$ için $I = 0,0025 \text{ A/mg}$) elde edildiği gözlenmiştir. 80°C’de yakıt hücresinde test edilen ve 540 °C’de H_2 ile indirgenen FeNiPt/C katalizöründen ise daha düşük akım yoğunluğu ($E = 0,93 \text{ V vs. RHE}$ için $I = 0,0014 \text{ A/mg}$) elde edilmiştir.



Şekil 5.29. Fe Ni içeren katalizörlerin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

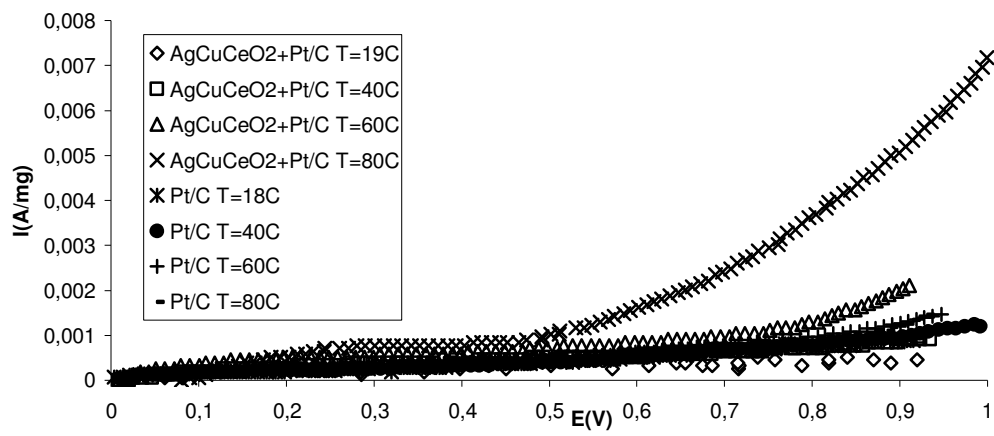
5.3.3. Ag Cu içeren örnekler

Anot karbon elektrotta $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ 400°C 'de H_2 ile indirgenen $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt/C}$ katalizörü (ağırlıkça %50 Pt/C (20% Pt) ve %50 AgCuCeO_2) yüklenerek yakıt hücresinde farklı sıcaklıklarda test edilmesi sonucu elde edilen anodik polarizasyonlar Şekil 5.30'da görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber olarak yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluğunun yükseldiği görülmektedir.

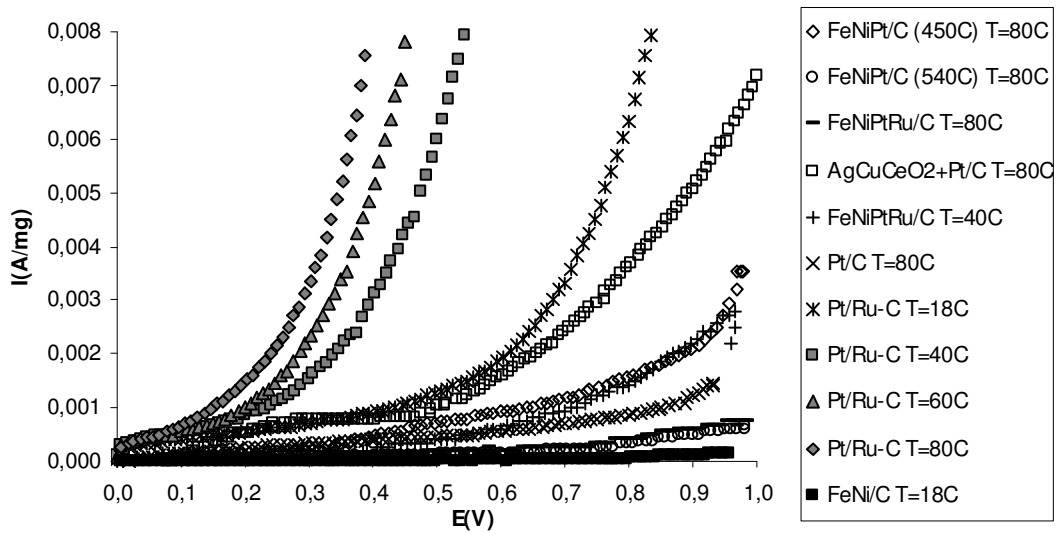


Şekil 5.30. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt/C}$ katalizörünün anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt}/\text{C}$ ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması Şekil 5.31’de görülmektedir. Şekil 5.31’de görüldüğü gibi 80 °C’de yakıt hücresinde test edilen $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt}/\text{C}$ katalizöründen oldukça yüksek akım yoğunluğu ($E=1 \text{ V}$ vs. RHE’de $I=0,0072 \text{ A/mg}$) elde edilmiştir. 60°C’de elde edilen akım yoğunluğu da ($E=0,9 \text{ V}$ vs. RHE’de $I=0,0020 \text{ A/mg}$) Pt/C katalizörünün 60°C’deki akım yoğunluğundan ($E=0,9 \text{ V}$ vs. RHE’de $I=0,0012 \text{ A/mg}$) daha yüksek gözlenmiştir.



Şekil 5.31. Farklı yakıt hücresi sıcaklıklarında $\text{AgCuCeO}_2+\text{Pt}/\text{C}$ ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması



Şekil 5.32. Elde edilen katalizörlerin anodik polarizasyonlarının karşılaştırılması

Şekil 5.32 incelendiğinde 400 °C’de H₂ ile indirgenen ve 80 °C’de yakıt hücresinde test edilen AgCuCeO₂+Pt/C katalizörün ticari katalizör olan Pt/Ru-C katalizörüne en yakın akım yoğunluğu (E=1 V vs. RHE’de I=0,0072 A/mg) verdiği görülmektedir.

6. SONUÇLAR

- Bu çalışmada amacımız, doğrudan etanol yakıt pillerinin performanslarının geliştirilmesi amacı ile maliyeti yüksek olmayan, platinin yerini alabilecek geçiş metallerinden oluşan elektrokatalizörlerin etanol yakıt hücresi anot performanslarının tespit edilmesi, spektroskopik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının yapılması olmuştur.
- Anodik polarizasyon çalışmaları neticesinde, 450°C'de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörünün 80 °C'de yakıt hücresinde anodik polarizasyonunda Pt/C katalizörüne kıyasla oldukça yüksek akım miktarı (E= 0,93 V vs. RHE'de I=0,0025 A/mg) elde edilmiştir. Bu miktar Pt/C ticari katalizöründen 80°C'de elde edilen akım değerinden (E= 0,93 V vs. RHE'de I=0,0014 A/mg) oldukça yüksektir. Bu katalizörün diğer sıcaklıklardaki gözlenen akım değerleri ise Pt/C'nın akım değerleri ile neredeyse aynıdır.
- FeNiPt/Ru-C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırıldığında, 40°C'de yakıt hücresinde test edilen FeNiPt/Ru-C katalizöründen Pt/C katalizörü ile kıyaslanabilecek şekilde oldukça yüksek akım yoğunluğu (E= 0,84 V vs. RHE'de I=0,0017 A/mg) elde edilmiştir.
- AgCuCeO₂+Pt/C ve Pt/C katalizörlerinin anodik polarizasyonlarının karşılaştırıldığında 80°C'de yakıt hücresinden test edilen AgCuCeO₂+Pt/C katalizöründen oldukça yüksek akım yoğunluğu (E=1V vs. RHE'de I=0,0072 A/mg) elde edilmiştir. AgCuCeO₂+Pt/C katalizöründen diğer sıcaklıklarda elde edilen akım miktarları Pt/C katalizöründen elde edilen akım miktarı ile kıyaslanabilecek düzeydedir.
- Anodik polarizasyon çalışmaları göstermektedir ki; 80 °C'de yakıt hücresinde test edilen FeNiPt/C, AgCuCeO₂+Pt/C katalizörleri ve 40 °C'de yakıt hücresinde test edilen FeNiPt/Ru-C katalizöründen elde edilen akım yoğunlukları ticari katalizör olan Pt/C katalizöründen elde edilen akım yoğunluğundan (E= 0,9 V vs. RHE I=0,0012 A/mg) daha fazladır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, bu katalizörler doğrudan etanol yakıt hücresi anot elektrotu olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler.

7. ÖNERİLER

- Çalışmalar neticesinde katalizörlerde kullanılan Pt/C (FeNiPt/C katalizörü için molce %1, AgCu/CeO₂+Pt/C katalizörü için kütlece %50) ve Pt/Ru-C (FeNiPt/Ru-C katalizörü için kütlece %3,5) miktarlarının oldukça az olmasına rağmen anodik polarizasyon çalışmalarında iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan Pt/C ve Pt/Ru-C miktarların çok az artması durumunda daha iyi sonuçlar elde edilebileceği beklenebilir.
- Yapılacak çalışmalarda FeNi yada AgCu alaşımına bir üçüncü geçiş metalinin eklenmesi (Sn, Co gibi) durumunda daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmesi beklenebilir.
- XPS ve ICP analizleri hem yığında hem de yüzeyde Ni ve Ag metallerinin Fe ve Cu metallerine oranla daha az bulunduğunu göstermiştir. Katalizörler hazırlanırken molce daha fazla Ni ve Ag metallerinin kullanılması durumunda, XPS ve ICP analizleri sonuçlarında katalizörlerde daha fazla Ni ve Ag metallerinin gözlenmesi beklenebilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Wikipedia, "Doğrudan etanol yakıt hücresi"
[http://tr.wikipedia.org/wiki/dogrudan_etanol_yakit_hucreesi\(2008\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/dogrudan_etanol_yakit_hucreesi(2008))
2. Song, S., Tsiakaras, P., "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63: 187-193 (2006).
3. İnternet : Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, "Yakıt pilleri"
http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_pilleri.html (2008)
4. İnternet : Hacettepe Üniversitesi, "Yakıt pilleri"
<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.html> (2008)
5. İnternet: DOE Office of Science, "Department of energy"
<http://www.er.doe.gov/> (2009)
6. Demirci, U.B., "Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells", *Journal of Power Sources*, 173: 11-18 (2007).
7. Bıyıkoğlu, A., "Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu", *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi.*, 16 (3): 523-542 (2003).
8. İnternet : Wikipedia, "Energy density"
http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_density (2008)
9. Watanabe, M., Motoo, S., "Electrocatalysis by ad-atoms: part III. enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60: 275 (1975).
10. Frelink, T., Visscher, W., Van, V.J.A.R., "Measurement of the Ru surface content of electrocodeposited PtRu electrodes with the electrochemical quartz crystal microbalance: implications for methanol and CO electrooxidation", *Langmuir*, 12: 3702 (1996).
11. Beden, B., Lamy, C., And Leger, M., "In Modern Aspects of Electrochemistry", ed: Bockris, J.O.M., Conway, B.E., White, R.E., *Plenum Press*, New York, 22: 97 (2001).
12. Arico A.S., Srinicasan S., Antonucci, V., "DMFCs: from fundamental aspects to technology development", *Fuel Cells* 1 (2): 1-29 (2001).

13. Takeshi, K., Junichiro, O., Chingju, W., Hiroshi, T., "Direct alcohol fuel cell-relation between the cell performance and the adsorption of intermediate originating in the catalyst-fuel combinations", *Journal of Power Sources*, 124: 34–39 (2003).
14. Lopes, T., Antolini, E., Colmati, F., Gonzalez, E.R., "Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 164: 111–114 (2007).
15. Liu Z., Tian, Q.Z., Jiang, S.P., "Synthesis and characterization of nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 52: 1213–1220 (2006).
16. Shen, P.K., Xu, C., "Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 8: 184–188 (2006).
17. Xua, C., Zenga, R., Shen P.K., Wei, Z., "Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation", *Electrochimica Acta*, 51: 1031–1035 (2005).
18. Christoffersen, E., Liu, P., Skriver, H.L., Nørskov, J.K., "Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study", *Journal of Catalysis*, 199: 123–131 (2001).
19. Leger J.M., Rousseau S., Coutanceau C., Hahn F., Lamy C., "How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? example of ethanol oxidation and comparison to methanol", *Electrochimica Acta*, 50: 5118–5125 (2005).
20. Colmati F., Antolini E., Gonzalez E., "Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt–Sn–Rh catalysts", *Journal of Alloys and Compounds*, 456: 264–270 (2008).
21. Hammer, B., Nørskov, J.K., *Adv. Catal.* 45: 71 (2000).
22. Bulushev, D.A., Yuranov, I., Suvorava, E.I., Buffat, P.A., Misker, L.K., "Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low temperature CO oxidation", *Journal of Catalysis*, 224: 8–17 (2004).
23. Vigier, F., Coutanceau, C., Hahn, F., Belgsir, E.M., Lamy, C., "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563: 81–89 (2004).

24. Issa I., Salame and Teresa J., "Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, boehm and potentiometric titrations", *Journal of Colloid and Interface Science*, 240: 252-258 (2001).
25. Contescu, A., Contescu, C., Putyera, K., Schwarz, J.A., "Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and boehm titration", *Carbon*, 35 (1): 83-94 (1997).
26. Bunluesin, T., Gorte, R.J., "Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, 15: 107 (1998).
27. Sviatoslav, A., Kirillova, B., Panagiotis, E., Tsiakarasc, I.V., "Adsorption and oxidation of methanol and ethanol on the surface of metallic and ceramic catalysts", *Journal of Molecular Structure*, 651: 365-370 (2003).
28. Swartzendruber, L.J., Itkin V.P., Alcock, C.B., "Fe-Ni (iron-nickel), phase diagrams of binary iron alloys", *ASM International*, 256-278 (1993).
29. Kundakovic, L., Flytzani, S.M., "Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts", *Applied Catalysis A*, 183: 35-51 (1999).
30. Jankovi, B., Adnayevec, B., Mentus, S. "The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere", *Chemical Engineering Science*, 63: 567-575 (2008).
31. Rachmady, W., Albert, V.M., "Acetic acid reduction to acetaldehyde over iron catalysts II. characterization by mossbauer spectroscopy, DRIFTS, TPD, and TPR", *Journal of Catalysis*, 208: 170-179 (2002).
32. Scott K., Taama, W.M., Argyropoulos, P., Sundmacher, K., "The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 83: 204-216 (1999).
33. Hurtado, M.R.F., Sumodjo, P.T.A., Benedetti, A.V., "Electrochemical studies with a Cu-5 wt%Ni alloy in 0.5 M H₂SO₄", *Electrochimica Acta*, 48: 2791-2798 (2003).
34. Nigam, A.K., Balasubramaniam, R., Bhargava, S., Baligheid, R.G., "Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry study of carbon-alloyed iron aluminides in sulfuric acid", *Corrosion Science*, 48: 1666-1678 (2006).
35. Antelman, M.S., Harris, F.J., "The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials", *Plenum Press*, New York, 89 (1982).

36. Moreira, A.H., Bendetti, A.V., Cabot, P.L., Sumodjo, P.T.A., "Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions", *Electrochimica Acta*, 38: 981 (1993).
37. Santos, M.C., Mascaro, L.H., Machado, A.S., "Voltammetric and rotating ring-disk studies of underpotential deposition of Ag and Cu on polycrystalline Au electrodes in aqueous H₂SO₄", *Electrochimica Acta*, 43 (16-17): 2263-2272 (1998).
38. Awad, S.A., Kamel, K.M., El-Hadi, Z.A.B.D., Bayumi, H.A., "Mechanism of anodic dissolution of copper in aqueous acidified solutions of different anions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 199: 341 (1986).
39. Squadrito, G., Maggio, G., Passalacqua, E., Lufrano, F., Pati, A., "An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behavior", *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 1449-1455 (1999).
40. Gileadi, E., "Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists, 1st ed.", *VCH Publishers Inc.*, New York, 5 (1993).

EKLER

EK-1. 12 N Nitrik asit (HNO_3) çözeltisinin hazırlanışı

$$M_{A, \text{Nitrik asit}} = 63,01 \text{ gram/mol}$$

$$M = \frac{n}{v}$$

$$12M = \frac{n \text{ mol}}{v \text{ litre}} = 3 \text{ mol } \text{HNO}_3 \text{ gereklidir}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = 3 \text{ mol} * \frac{63,01 \text{ gram}}{1 \text{ mol}} = 189,03 \text{ gram } \text{HNO}_3 \text{ gereklidir.}$$

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

$$d_{\text{HNO}_3} = 1,52 \text{ g / mL}$$

$$v_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{d_{\text{HNO}_3}} = \frac{189,03 \text{ g}}{1,52 \text{ g / mL}} = 124,36 \text{ mL } \text{HNO}_3 \text{ gerekli}$$

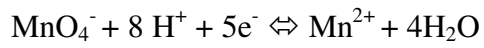
Yani 1 M HNO_3 den 124,36 mL alınır ve deiyonize su ile 250 mL'ye seyreltilir.

Böylece 250 mL 12 N HNO_3 çözeltisi elde edilmiş olur.

EK-2. 12 N potasyum permanganat (KMnO₄) çözeltisinin hazırlanışı

$$N = n * M$$

n = kimyasal reaksiyonda madde tarafından alınmış veya verilmiş elektron



$$12 \text{ N} = n * M$$

$$n = 5$$

$$M = 2,4$$

$$M = \frac{n}{v}$$

$$n = 2,4 * 0,25$$

$$n = 0,6 \text{ mol KMnO}_4 \text{ gerekli}$$

$$m_{\text{KMnO}_4} = 0,6 \text{ mol} * \frac{158,0339 \text{ gram}}{1 \text{ mol}} = 94,82 \text{ gram KMnO}_4 \text{ gereklidir.}$$

Yani 94,82 gram KMnO₄ alınır ve deiyonize su ile 250 mL'ye seyreltilir. Böylece 250 mL 12 N KMnO₄ çözeltisi elde edilmiş olur.

EK-3. FeNi/C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

Hazırlanacak olan katalizördeki metallerin oranlarının kütlece %50 FeNi ve %50 HNO₃ ile aktive edilmiş karbon olmasına karar verilmiştir.

İyon değiştirme yönteminde Fe ve Ni tuzları halinde kullanılırlar. Bunun için demir ve nikel tuzlarının miktarları hesaplanmıştır.

FeNi alaşımında FeNi'nin toplam mol sayısının 0,05 mol olması istenmiştir. FeNi alaşımında ise molce ile %75 Ni, %25 Fe olacaktır. Bu durumda;

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{nin mol sayısı} = 0,0125 \text{ mol}$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{nin mol sayısı} = 0,0375 \text{ mol'dur.}$$

$$M_{A, \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 270,33 \text{ g/mol}$$

$$M_{A, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 237,7 \text{ g/mol}$$

Bu durumda FeCl₃.6H₂O ve NiCl₂.6H₂O 'nin miktarı;

$$m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,0125 \text{ mol} * 270,33 \text{ g/mol} = 3,379 \text{ g}$$

$$m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,0375 \text{ mol} * 237,7 \text{ g/mol} = 8,914 \text{ g}$$

1 mol FeCl₃.6H₂O'da 1 mol Fe ve 1 mol NiCl₂.6H₂O'da 1 mol Ni vardır. Bu durumda;

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} * M_{A, \text{Fe}}$$

$$= 0,0125 \text{ mol} * 55,847 \text{ g/mol} = 0,698 \text{ g Fe}$$

$$m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} * M_{A, \text{Ni}}$$

$$= 0,0375 \text{ mol} * 58,693 \text{ g/mol} = 2,201 \text{ g Ni}$$

$$\begin{aligned} 0,05 \text{ mol FeNi miktarı} &= (0,0125 \text{ mol} * 55,847 \text{ g/mol}) + (0,0375 \text{ mol} * 58,693 \text{ g/mol}) \\ &= 2,899 \text{ g.} \end{aligned}$$

EK-3. (Devam) FeNi/C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

Hazırlanacak olan katalizördeki metallerin oranları kütlece %50 FeNi ve %50 HNO₃ ile aktive edilmiş karbon olacağı için kullanılacak olan aktif karbon miktarı 2,899 g olmalıdır.

- ❖ Katalizör hazırlamak için kullanılacak etilendiamin miktarı, kullanılan FeNi'nin mol sayısının 2 katı alınmıştır. Bu durumda;

$$n_{\text{etilendiamin}} = 2 * (n_{\text{FeNi}}) \\ = 2 * 0,05 = 0,1 \text{ mol}$$

$$M_{A, \text{etilendiamin}} = 60,1 \text{ gram/mol}$$

$$m_{\text{etilendiamin}} = 0,1 \text{ mol} * \frac{60,1 \text{ gram}}{1 \text{ mol}} = 6,01 \text{ gram etilendiamin}$$

$$d_{\text{etilendiamin}} = 0,896 \text{ g/mol}$$

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

$$v_{\text{etilendiamin}} = \frac{m_{\text{etilendiamin}}}{d_{\text{etilendiamin}}} = \frac{6,01 \text{ g}}{0,896 \text{ g / mL}} = 6,710 \text{ mL etilendiamin gereklidir.}$$

- ❖ Demir ve nikel tuzlarını çözmek için gerekli deiyonize su miktarı;

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{nun sudaki çözünürlüğü} = 920 \frac{\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Lsu}}$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{nun sudaki çözünürlüğü} = 2540 \frac{\text{gNiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Lsu}}$$

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O için} \rightarrow \frac{3,379 \text{ g}}{920 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 3,67 * 10^{-3} \text{ L su} = 3,67 \text{ mL su}$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O için} \rightarrow \frac{8,914 \text{ g}}{2540 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 3,5 * 10^{-3} \text{ L su} = 3,5 \text{ mL su}$$

$$3,67 + 3,35 = 7,18 \text{ mL deiyonize su gereklidir.}$$

EK-4. FeNiPt/C-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

Hazırlanacak olan katalizördeki metallerin oranlarının kütlece %50 FeNiPt/C ve %50 ticari karbon olmasına karar verilmiştir.

İyon değiştirme yönteminde Fe ve Ni tuzları halinde kullanılırlar. Bunun için demir ve nikel tuzlarının miktarları hesaplanmıştır.

Ticari karbon tabanlı FeNiPt/C-C katalizöründe FeNiPt/C'nin toplam mol sayısının 0,05 mol olması istenmiştir. FeNiPt/C karışımında ise molce %1 Pt, %49,5 Fe ve %49,5 Ni olacaktır. Bu durumda;

İçinde kütlece %20 platin bulunan Pt/C'den 0,5 gram alınmıştır.

$$Pt \text{ miktarı} = 0,5 g * 0,2 = 0,1 g Pt$$

$$M_{A,Pt} = 195,8 \text{ g/mol}$$

$$n_{Pt} = \frac{0,1 g}{195,08 g / mol} = 5,126 * 10^{-4} mol Pt$$

Molce Fe ve Ni miktarı;

$n_{Fe} + n_{Ni} = 0,99 * 5,126 * 10^{-4} = 0,05075 \text{ mol Fe+Ni}$ olacaktır. Katalizörde kullanılan Fe ve Ni miktarları molce eşit olduğu için;

$$n_{Fe} = n_{Ni} \rightarrow \frac{0,05075}{2} = 0,025 mol$$

Katalizör hazırlamak için kullanılacak etilendiamin miktarı, kullanılan $n_{Fe} + n_{Ni}$ miktarının 2 katı olmalıdır. Bu durumda;

$$\begin{aligned} n_{etilendiamin} &= 2 * (n_{Fe} + n_{Ni}) \\ &= 2 * 0,05 = 0,1 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$M_{A, etilendiamin} = 60,1 \text{ gram/mol}$$

$$m_{etilendiamin} = 0,1 mol * \frac{60,1 gram}{1 mol} = 6,01 \text{ gram etilendiamin}$$

$$d_{etilendiamin} = 0,896 \text{ g/mol}$$

EK-4. (Devam) FeNiPt/C-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

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

$$v_{\text{etilendiamin}} = \frac{m_{\text{etilendiamin}}}{d_{\text{etilendiamin}}} = \frac{6,01 \text{ g}}{0,896 \text{ g / mL}} = 6,7 \text{ mL etilendiamin gereklidir.}$$

İyon değiştirme yönteminde Fe ve Ni tuzları halinde kullanılırlar. Bunun için demir ve nikel tuzlarının miktarları hesaplanmalıdır.

$$M_{A, \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 270,33 \text{ g/mol}$$

$$M_{A, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 237,7 \text{ g/mol}$$

1 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'da 1 mol Fe ve 1 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'da 1 mol Ni vardır.

$$m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,025 \text{ mol} * 270,33 \text{ g/mol} = 6,758 \text{ g}$$

$$m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,025 \text{ mol} * 237,7 \text{ g/mol} = 5,943 \text{ g}$$

Demir ve nikel tuzlarını çözmek için gerekli deiyonize su miktarı;

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{nun sudaki çözünürlüğü} = 920 \frac{\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Lsu}}$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}'\text{nun sudaki çözünürlüğü} = 2540 \frac{\text{gNiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Lsu}}$$

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ için} \rightarrow \frac{6,758 \text{ g}}{920 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 7,35 * 10^{-3} \text{ L su} = 7,35 \text{ mL su}$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ için} \rightarrow \frac{5,943 \text{ g}}{2540 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 2,34 * 10^{-3} \text{ L su} = 2,34 \text{ mL su}$$

$$7,35 + 2,34 = 9,7 \text{ mL deiyonize su gerekli}$$

Gerekli olan ticari karbon miktarı: Kullanılan Fe+Ni kütlesi kadar karbon gereklidir.

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} * M_{A, \text{Fe}}$$

$$= 0,025 \text{ mol} * 55,847 \text{ g/mol} = 1,396 \text{ g Fe}$$

$$m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} * M_{A, \text{Ni}}$$

$$= 0,025 \text{ mol} * 58,693 \text{ g/mol} = 1,467 \text{ g Ni}$$

$$m_{\text{Fe}} + m_{\text{Ni}} = 1,396 + 1,467 = 2,863 \text{ g ticari karbon eklenir.}$$

EK-5. FeNiPt/Ru-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

Hazırlanacak olan katalizördeki metallerin oranının molce %20 Pt/Ru-C, %40 Fe ve %40 Ni olmasına karar verilmiştir.

Kullanılan Pt/Ru-C katalizörü: 20 wt% Pt, 10 wt% Ru/VXC72'dir. Bu katalizörün molekül ağırlığını bulmak için 1 gram katalizör alınırsa;

$$\begin{array}{lcl}
 \text{1 gram katalizörde;} & \frac{\text{platin}}{0,20g} & \frac{\text{rutenyum}}{0,10g} & \frac{\text{karbon}}{0,70g} \\
 n_{\text{Pt,Ru,C}} = & \frac{0,20g}{195,08g / \text{mol}} & \frac{0,10g}{101,07g / \text{mol}} & \frac{0,70g}{12,011g / \text{mol}} \\
 & n_{\text{Pt}}=0,001025 & n_{\text{Ru}}=0,00099 & n_{\text{C}}=0,05827 \\
 n_{\text{toplam}} = & 0,001025 + 0,00099 + 0,05827 & & \\
 n_{\text{toplam}} = & 0,060285 \text{ mol'dür.} & & \\
 M_{\text{katalizör}} & = \frac{1g}{0,060285 \text{ mol}} = 16,588g / \text{mol} & &
 \end{array}$$

Hazırlanacak olan katalizörde; 0,05075 mol Fe+Ni olması isteniyor. Ayrıca molce %20 Pt/Ru-C, %80 Fe+Ni olacağından;

$$n_{\text{Pt/Ru-C}} = \frac{0,20 * 0,05075 \text{ mol}}{0,80} = 0,01268 \text{ mol Pt / Ru - C katalizörü}$$

Bu durumda;

$$m_{\text{Pt/Ru-C}} = 0,01268 \text{ mol} * \frac{16,588 \text{ gram}}{1 \text{ mol}} = 0,210 \text{ g Pt/Ru-C katalizörü eklenir.}$$

0,210 g Pt/Ru-C katalizöründe, 0,042 g Pt, 0,021 g Ru ve 0,147 g karbon vardır.

Molce Fe ve Ni miktarı;

$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ni}} = 0,05075 \text{ mol}$ olacaktır. Katalizörde kullanılan Fe ve Ni miktarları molce eşit olduğu için;

EK-5. (Devam) FeNiPt/Ru-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

$$n_{Fe} = n_{Ni} \rightarrow \frac{0,05075}{2} = 0,025 \text{ mol}$$

Katalizör hazırlamak için kullanılacak etilendiamin miktarı, kullanılan $n_{Fe} + n_{Ni}$ miktarının 2 katı olmalıdır. Bu durumda;

$$\begin{aligned} n_{\text{etilendiamin}} &= 2 * (n_{Fe} + n_{Ni}) \\ &= 2 * 0,05 = 0,1 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$M_{A, \text{etilendiamin}} = 60,1 \text{ gram/mol}$$

$$m_{\text{etilendiamin}} = 0,1 \text{ mol} * \frac{60,1 \text{ gram}}{1 \text{ mol}} = 6,01 \text{ gram etilendiamin}$$

$$d_{\text{etilendiamin}} = 0,896 \text{ g/mol}$$

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

$$v_{\text{etilendiamin}} = \frac{m_{\text{etilendiamin}}}{d_{\text{etilendiamin}}} = \frac{6,01 \text{ g}}{0,896 \text{ g / mL}} = 6,7 \text{ mL etilendiamin gerekli}$$

İyon değiştirirmede Fe ve Ni, tuzları halinde kullanılırlar. Bunun için demir ve nikel tuzlarının miktarları hesaplanmalıdır.

$$M_{A, FeCl_3.6H_2O} = 270,33 \text{ g/mol}$$

$$M_{A, NiCl_2.6H_2O} = 237,7 \text{ g/mol}$$

1 mol $FeCl_3.6H_2O$ 'da 1 mol Fe ve 1 mol $NiCl_2.6H_2O$ 'da 1 mol Ni vardır.

$$m_{FeCl_3.6H_2O} = 0,025 \text{ mol} * 270,33 \text{ g/mol} = 6,758 \text{ g}$$

$$m_{NiCl_2.6H_2O} = 0,025 \text{ mol} * 237,7 \text{ g/mol} = 5,943 \text{ g}$$

Demir ve nikel tuzlarını çözmek için gerekli deiyonize su miktarı;

$$FeCl_3.6H_2O \text{'nün sudaki çözünürlüğü} = 920 \frac{gFeCl_3.6H_2O}{Lsu}$$

$$NiCl_2.6H_2O \text{'nün sudaki çözünürlüğü} = 2540 \frac{gNiCl_2.6H_2O}{Lsu}$$

$$FeCl_3.6H_2O \text{ için} \rightarrow \frac{6,758 \text{ g}}{920 \frac{g}{L}} = 7,35 * 10^{-3} \text{ L su} = 7,35 \text{ mL su}$$

EK-5. (Devam) FeNiPt/Ru-C katalizörünü hazırlamak için kullanılan kimyasalların miktarlarının hesaplanması

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ için } \rightarrow \frac{5,943 \text{ g}}{2540 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ L su} = 2,34 \text{ mL su}$$

$$7,35 + 2,34 = 9,7 \text{ mL deiyonize su gerekli}$$

Gerekli olan ticari karbon miktarı: Kullanılan Fe+Ni kütlesi kadar karbon gereklidir.

$$\begin{aligned} m_{\text{Fe}} &= n_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{A,Fe}} \\ &= 0,025 \text{ mol} \cdot 55,847 \text{ g/mol} = 1,396 \text{ g Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{Ni}} &= n_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{A,Ni}} \\ &= 0,025 \text{ mol} \cdot 58,693 \text{ g/mol} = 1,467 \text{ g Ni} \end{aligned}$$

$$m_{\text{Fe}} + m_{\text{Ni}} = 1,396 + 1,467 = 2,863 \text{ g ticari karbon eklenir.}$$

EK-6. Katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının Hesaplanması

FeNi/C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

Çizelge 6.1. FeNi/C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunlukları

	Anot	Boyama sonrası anota yüklenen madde miktarı (mg/cm ²)	Katot	Boyama sonrası katota yüklenen madde miktarı (mg/cm ²)
Boyamadan önceki karbon elektrotun ağırlığı (mg)	46,2	-	60,2	-
1.boyama sonrası ağırlık	68,7	3,96	65,6	0,808
2.boyama sonrası ağırlık	80,8	6,09	70,8	1,586
3.boyama sonrası ağırlık	-	-	73,4	1,975

➤ Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned}
 \text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88}{5} \\
 &= \frac{(80,8 - 46,2) * 0,88}{5} = \frac{6,1 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{dir.}
 \end{aligned}$$

➤ Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned}
 \text{Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88 * 0,85}{5} \\
 &= \frac{(71,6 - 60,2) * 0,88 * 0,85}{5} = \frac{2 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{dir}
 \end{aligned}$$

EK-6. (Devam) Katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

AgCuCeO₂-Pt/C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

➤ Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned} \text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88}{5} \\ &= \frac{(54,9 - 46,2) * 0,88}{5} = \frac{1,53 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{dir.} \end{aligned}$$

➤ Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned} \text{Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88 * 0,85}{5} \\ &= \frac{(78 - 61) * 0,88 * 0,85}{5} = \frac{2,55 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{dir.} \end{aligned}$$

Pt/Ru-C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

Çizelge 6.2. Pt/Ru-C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunlukları

	Anot	Boyama sonrası yüklenen madde miktarı (mg/cm ²)	Katot	Boyama sonrası yüklenen madde miktarı (mg/cm ²)
Boyamadan önceki karbon elektrotun ağırlığı (mg)	44,7	-	60,1	-
1.boyama sonrası ağırlık	50,2	0,968	62,1	0,299
2.boyama sonrası ağırlık	53,8	1,6	66,2	0,913
3.boyama sonrası ağırlık	58,0	2,34	68,7	1,287
4.boyama sonrası ağırlık	61,3	2,9	74,1	2,09
5.boyama sonrası ağırlık	64,2	3,432	76,2	2,409

EK-6. (Devam) Katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

➤ Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned} \text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88}{5} \\ &= \frac{(64,2 - 44,7) * 0,88}{5} = \frac{3,43 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir} \end{aligned}$$

➤ Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned} \text{Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88 * 0,85}{5} \\ &= \frac{(76,2 - 60,1) * 0,88 * 0,85}{5} = \frac{2,41 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir.} \end{aligned}$$

450 °C ve 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörleri için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

➤ 450 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörünün;

$$\text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} = \frac{2,25 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir.}$$

➤ 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörünün;

$$\text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} = \frac{1,78 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir.}$$

➤ 450 °C ve 540 °C’de H₂ ile indirgenen FeNiPt/C katalizörleri;

$$\text{Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} = \frac{1,71 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir.}$$

EK-6. (Devam) Katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

FeNiPt/Ru-C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

Çizelge 6.3. FeNiPt/Ru-C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunlukları

	Anot	Boyama sonrası yüklenen madde miktarı (mg/cm ²)	Katot	Boyama sonrası yüklenen madde miktarı (mg/cm ²)
Boyamadan önceki karbon elektrotun ağırlığı (mg)	40,8	-	62,5	-
1.boyama sonrası ağırlık	44,5	0,6512	65,5	0,4488
2.boyama sonrası ağırlık	46,6	1,02	67,8	0,7929
3.boyama sonrası ağırlık	49,1	1,4608	73,2	1,6

➤ Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned}
 \text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88}{5} \\
 &= \frac{(49,1 - 40,8) * 0,88}{5} = \frac{1,46 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir}
 \end{aligned}$$

➤ Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned}
 \text{Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88 * 0,85}{5} \\
 &= \frac{(73,2 - 62,5) * 0,88 * 0,85}{5} = \frac{1,6 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{ dir}
 \end{aligned}$$

EK-6. (Devam) Katalizörler için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

Pt/C katalizörü için anot ve katot karbon elektrot yüzey yoğunluklarının hesaplanması

➤ Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned} \text{Anot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88}{5} \\ &= \frac{(61,3 - 46) * 0,88}{5} = \frac{2,7 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{dir} \end{aligned}$$

➤ Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğunun hesabı:

$$\begin{aligned} \text{Katot karbon elektrot yüzey yoğunluğu} &= \frac{(\text{son boyama ağırlığı} - \text{ilk ağırlık}) * 0,88 * 0,85}{5} \\ &= \frac{(73,5 - 61,5) * 0,88 * 0,85}{5} = \frac{1,8 \text{ mg}}{\text{cm}^2}, \text{dir.} \end{aligned}$$

EK-7. FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

Çizelge 7.1. FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

FeNi/C katalizörü								
parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C			
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı		
Eo (standart elektrot potansiyeli)	0,99	0,03	0,99	0,07	0,99	0,083		
B (tafel eğrisi eğimi)	0,7	0,008	0,79	0,023	1,13	0,026		
α (transfer katsayısı)	0,53	0,008	0,56	0,02	0,69	0,02		
k (sabit)	-0,99	0,002	-0,9	0,005	-0,98	0,004		
β (tafel eğrisi eğimi)	3,33	0,053	3,7	0,13	5,01	0,134		
R ² (korelasyon katsayısı)	0,74		0,79		0,75			
FeNiPt/C (450 °C H ₂ indirgenmesi) katalizörü								
parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C		T=80 °C	
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı
Eo (standart elektrot potansiyeli)	0,36	0,005	0,36	0,002	0,34	0,002	0,32	0,002
B (tafel eğrisi eğimi)	0,28	0,002	0,25	0,001	0,16	0,0007	0,13	0,0008
α (transfer katsayısı)	1,89	0,011	1,86	0,006	1,92	0,006	2	0,008
k (sabit)	-0,69	0,001	-0,67	0,0006	-0,6	0,0006	-0,58	0,0009
β (tafel eğrisi eğimi)	2	0,011	2	0,006	2	0,006	1,81	0,007
R ² (korelasyon katsayısı)	0,93		0,84		0,92		0,99	

EK-7. (Devam) FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

Çizelge 7.1. (Devam) FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

FeNiPt/C (540 °C H ₂ indirgenmesi) katalizörü								
parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C		T=80 °C	
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı
E _o (standart elektrot potansiyeli)	0,41	0,0007	0,42	0,0006	1,1	0,11	1	0,030
B (tafel eğrisi eğimi)	0,32	0,0002	0,33	0,0002	0,78	0,034	0,60	0,010
α (transfer katsayısı)	1,99	0,0013	1,99	0,001	1,67	0,104	0,47	0,011
k (sabit)	-0,81	0,00009	-0,81	0,00008	-0,99	0,009	-0,99	0,004
β (tafel eğrisi eğimi)	2	0,0013	2	0,001	1,09	0,068	3,01	0,07
R ² (korelasyon katsayısı)	0,85		0,9		0,94		0,96	

FeNiPt/Ru-C katalizörü								
parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C		T=80 °C	
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı
E _o (standart elektrot potansiyeli)	1,00	0,011	1,00	0,007	-0,065	0,007	1,00	0,030
B (tafel eğrisi eğimi)	0,66	0,004	0,56	0,003	0,38	0,003	0,50	0,10
α (transfer katsayısı)	0,55	0,005	0,50	0,004	1,23	0,006	0,724	0,022
k (sabit)	-0,99	0,001	-0,99	0,001	-0,93	0,0007	-0,91	0,005
β (tafel eğrisi eğimi)	2,50	0,021	1,89	0,015	2,01	0,009	2,49	0,074
R ² (korelasyon katsayısı)	0,96		0,98		0,98		0,96	

EK-7. (Devam) FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

Çizelge 7.1. (Devam) FeNi/C, FeNiPt/C (450 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/C (540 °C H₂ indirgenmesi), FeNiPt/Ru-C, Pt/C, Pt/Ru-C örnekleri için doğrusal olmayan regresyon sonuçları

Pt/C katalizörü								
parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C		T=80 °C	
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı
Eo (standart elektrot potansiyeli)	0,22	0,0027	0,15	0,0004	0,18	0,0009	0,23	0,0013
B (tafel eğrisi eğimi)	0,37	0,0012	0,22	0,0002	0,27	0,0004	0,24	0,0006
α (transfer katsayısı)	1,94	0,0047	1,97	0,0008	1,96	0,002	1,41	0,0022
k (sabit)	-0,76	0,0005	-0,7	0,0008	-0,71	0,0002	-0,67	0,0003
β (tafel eğrisi eğimi)	2	0,005	2	0,0008	2	0,002	3,01	0,005
R ² (korelasyon katsayısı)	0,97		0,96		0,97		0,94	

Pt/Ru-C katalizörü								
parametre	T=18 °C		T=40 °C		T=60 °C		T=80 °C	
	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı	parametre	%95 güven aralığı
Eo (standart elektrot potansiyeli)	0,99	0,0004	0,75	0,0007	0,63	0,011	0,53	0,003
B (tafel eğrisi eğimi)	0,48	0,0002	0,38	0,0005	0,31	0,009	0,27	0,002
α (transfer katsayısı)	0,16	0,0002	0,08	0,0003	0,07	0,006	0,07	0,001
k (sabit)	-0,96	0,0004	-0,97	0,001	-0,98	0,038	-0,97	0,009
β (tafel eğrisi eğimi)	1,81	0,002	2,00	0,005	1,7	0,040	1,48	0,013
R ² (korelasyon katsayısı)	0,96		0,99		0,99		0,99	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILDIZ, Özlem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.08.1982 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 314 77 26
e-mail : yz_ozlem@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Keçiören Süper Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	Çevre ve Orman Bakanlığı	Uzman Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, sinemaya ve tiyatroya gitmek