

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN

**NİKEL-KOBALT KAPLI BAKIR ELEKTROTTA
METANOL OKSİDASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKEL-KOBALT KAPLI BAKIR ELEKTROTTA
METANOL OKSİDASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

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

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Prof. Dr. Halime Ö.PAKSOY
ÜYE

.....
Prof.Dr. Osman SERİNDAG
ÜYE

.....
Doç.Dr. Gülşen AVCI
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. M.Rifat ULUSOY
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2010D6

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

NİKEL-KOBALT KAPLI BAKIR ELEKTROTTA METANOL OKSİDASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yıl: 2012, Sayfa: 143

Juri : Prof. Dr. Birgül YAZICI

: Prof.Dr. Halime Ö. PAKSOY

: Prof.Dr. Osman SERİNDAG

: Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

: Doç. Dr. Gülşen AVCI

Bu çalışmada, bakır yüzeyine elektrokimyasal olarak nikel çinko (NiZn) kaplama yapılmış, aktif çinko NaOH ortamında uzaklaştırıldıktan sonra Co çöktürülerek metanol oksidasyonu için Ni(Zn)Co elektrot hazırlanmıştır. NiZn ve Ni(Zn)Co kaplamalar için kaplama süresi ve kaplama akım yoğunluğunun metanol oksidasyonuna etkisi araştırılmış, en uygun koşullar belirlenmiştir. Kaplamaların metanol oksidasyon aktivitesinin kaplamaların akım yoğunluğuna, kaplama miktarına ve kaplama kalınlığına bağlı olduğu belirlenmiştir. Metanol oksidasyonu için hazırlanan elektrotların katalitik etkisi 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kronopotansiyometri, kronoamperometri teknikleri ve yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ile çalışılmıştır. Elektrotların yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrotların metanol oksidasyonuna etkisinin Cu, Co, Ni, NiZn, Ni(Zn)Co sırasında arttığını göstermektedir. Metanol oksidasyonu için aktivasyon enerjisi diğer elektrotlara göre (CuNi:32657 J cm⁻², CuNi(Zn): 6749,3 J cm⁻²), Ni(Zn)Co elektrotta (6559,3 J cm⁻²) daha düşüktür. Kronoamperometri sonuçlarında NiZn elektrotta aktiflik kaybı %2,75 olurken, CuNi(Zn)Co elektrotta %1,7 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan modifiye elektrotun metanol oksidasyonu için katalitik etkinliği ve kararlılığının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Nikel, Kobalt, Metanol Elektrokimyasal oksidasyonu.

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF METHANOL OXIDATION ON NICKEL-COBALT COATED COPPER ELECTRODE

Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2012, Pages: 143

Jury : Prof. Prof. Dr. Birgül YAZICI

: Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY

: Prof. Dr. Osman SERİNDAG

: Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

: Assoc Prof. Dr. Gülşen AVCI

In this study, NiZn coating was made on a copper surface with electrochemical technique. After active zinc removal in NaOH solution, Co was deposited on Ni(Zn) surface and CuNi(Zn)Co electrode was prepared for methanol oxidation. Deposition current density and deposition time were investigated and optimum conditions were determined for the methanol oxidation. It was found that, the methanol oxidation activity of coatings depends on the metal ratio, deposition current density and the deposition time of coatings. The catalytic effect of prepared electrodes for the methanol oxidation was studied in 1,00 M Methanol solution containing 1,00 M KOH by cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy techniques and current-potential curves. The surface morphology and chemical composition of electrodes are determined by using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) The alkaline leached Ni(Zn)Co coating as well as good electrocatalytic activity for the methanol oxidation in alkaline media. The results obtained show that methanol oxidation was increasing Cu, Co, Ni, NiZn, Ni(Zn)Co, respectively. The activation energy of CuNi(Zn)Co ($6559,3 \text{ J cm}^{-2}$) for the oxidation of methanol is less than the other electrodes (CuNi: 32657 J cm^{-2} , CuNi(Zn): $6749,3 \text{ J cm}^{-2}$). The results of chronoamperometry shows that the loss activity for NiZn electrode and CuNi(Zn)Co electrodes were 2.7% and 1.7%. The catalytic activity and stability of the modified electrode that was prepared was higher for the oxidation of methanol.

Key Words: Copper, Nickel, Cobalt, Methanol Electrooxidation.

TEŞEKKÜR

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

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

Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Değerli Hocalarım, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI, Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN, Sayın Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ ve Sayın Dr. Ali DÖNER'e destek katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm arkadaşlarıma, aileme ve eşim İbrahim ŞAHİN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Pilleri	2
1.1.1. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi	3
1.1.2. Yakıt Pillerinin Çeşitleri	4
1.1.2.1. Alkali Yakıt Pili (AYP)	4
1.1.2.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	5
1.1.2.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)	6
1.1.2.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)	6
1.1.2.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	7
1.1.2.6. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMFC)	8
1.1.2.6.(1). Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin	
Özellikleri	10
1.1.2.6.(2). Polimer Elektrolit Zarın Özellikleri	10
1.1.3. Yakıt Pili Uygulamaları	11
1.1.4. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları	12
1.2. Elektrokimyasal Tepkimeler	13
1.2.1. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu	14
1.3. Elektrotlar	15
1.3.1. Bakır	15
1.3.1.1. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge	
Diyagramı	16
1.3.2. Nikel	17

1.3.2.1. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge	
Diyagram	18
1.3.3. Kobalt	19
1.3.3.1. Kobalt-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge	
Diyagramı	20
1.6. Elektrokataliz	22
1.7. Elektrolitik Kaplama	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	29
3. MATERYAL VE METOD	45
3.1. Materyal.....	45
3.2. Metod	46
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	46
3.2.2. Elektrotların Karakterizasyonu	47
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar	49
4.1.1. Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları	49
4.1.2. Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu	52
4.1.3. Nikel Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları.....	62
4.1.4. Nikel Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu	64
4.1.5. Nikel-Çinko Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları.....	72
4.1.6. Nikel-Çinko Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu..	77
4.1.7. Kobalt Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları.....	82
4.1.8. Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu	85
4.1.9. Nikel-Çinko-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal	
Davranışları	90
4.1.10. Nikel-Çinko-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol	
Elektrooksidasyonu	94
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	100
4.3. Anodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	106
4.4. Elektrotların Kararlılık Testleri	108

4.4.1. Kronoamperimetri.....	108
4.4.2. Kronopotansiyometri	111
4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri.....	115
4.6. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX Analizleri)	119
4.7. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) Görüntüleri	121
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ	143

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Cu elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreleri	60
Çizelge 4.2. CuNi elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreleri.....	71
Çizelge 4.3. CuNiZn elektrot için değişik kaplama koşullarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda oluşan pik potansiyelleri ve akım yoğunlukları	74
Çizelge 4.4. CuNi(Zn) elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreleri	82
Çizelge 4.5. CuCo elektrotta metil alkol oksidasyon potansiyelinde belirlenen voltamogramlardan hesaplanan parametreler	90
Çizelge 4.6. NiZn yüzeyine Co çöktürmek için değişik kaplama koşullarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar da oluşan pik potansiyelleri ve akım yoğunlukları.....	92
Çizelge 4.7. CuNi(Zn)Co elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreleri	100
Çizelge 4.8. Cu, CuNi, CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 0,50 V' ta Nyquist diyagramlarından elde edilen elektrokimyasal parametreleri	105
Çizelge 4.9. Cu, CuNi , CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde kronoamperimetri ölçümünden elde edilen sonuçlar	111
Çizelge 4.10. CuNiZn, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrot yüzeylerinin EDX tekniği ile belirlenen yüzey bileşimleri	121

Şekil 1.1. Bir yakıt hücresinin çalışma prensibi	4
Şekil 1.2. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi	15
Şekil 1.3. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	16
Şekil 1.4. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	19
Şekil 1.5. 25 °C de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	21
Şekil 4.1. Cu elektrotun 100 mVs ⁻¹ tarama hızında 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı	51
Şekil 4.2. Cu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	52
Şekil 4.3. Cu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	52
Şekil 4.4. Cu elektrotun 298 K’ de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı. a: 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisi, b: 1 M KOH çözeltisi.....	53
Şekil 4.5. a) Cu elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K)	56
Şekil 4.6. a) Cu elektrotun 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 – 323 K), 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi	58

Şekil 4.7. a) Cu elektrotun 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik derişimler de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) Pik akım yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı	61
Şekil 4.8. CuNi elektrotun 100 Vs ⁻¹ tarama hızında, 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı	62
Şekil 4.9. CuNi elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları	63
Şekil 4.10. CuNi elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızında, farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	64
Şekil 4.11. CuNi elektrotun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları	65
Şekil 4.12. CuNi elektrotta 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s ⁻¹) dönüşümlü voltamogramları b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K)	68
Şekil 4.13. a) CuNi elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 100 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi	70
Şekil 4.14. CuNi elektrodun 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik derişimlerde metil alkol içeren (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akım yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı	71

- Şekil 4.15. Farklı akım yoğunluklarında kaplanmış (70 (●), 50 (▲), 30 (Δ) ve 10 (○) mAcm^{-2}) CuNi(Zn) elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları 73
- Şekil 4.16. Farklı kalınlıklarda (30 (●), 10 (○), 70 (Δ), 50 (▲) μm) kaplanmış CuNi(Zn) elektrotların 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, dönüşümlü voltamogramları 73
- Şekil 4.17. (a) Çinko uzaklaştırılmamış CuNiZn (b) çinko uzaklaştırılmış CuNi(Zn) elektrotların 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K de 100 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramları 75
- Şekil 4.18. CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları 75
- Şekil 4.19. CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s^{-1}) dönüşümlü voltamogramları 76
- Şekil 4.20. CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları 76
- Şekil 4.21. CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s^{-1}) dönüşümlü voltamogramları b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s^{-1}) elde edilen anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K) 79
- Şekil 4.22. a) CuNi(Zn) elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi 80

Şekil 4.23. CuNi(Zn) elektrotun 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik derişimler de (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akım yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı.	81
Şekil 4.24. CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	83
Şekil 4.25. CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.	84
Şekil 4.26. CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.	84
Şekil 4.27. CuCo elektrotun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.	86
Şekil 4.28. a) CuCo elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi.	87
Şekil 4.29. CuCo elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi(T=298 K).	88
Şekil 4.30. CuCo elektrotun 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik derişimler de metil alkol (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akım yoğunluklarının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı	89

Şekil 4.31. Farklı miktarlarda (50(●), 10 (○), 35 (Δ), 25 (▲) µg) Co çöktürülmüş CuNiZnCo elektrotların 298 K de 100 mVs ⁻¹ tarama hızında 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	91
Şekil 4.32. Farklı akım yoğunluğunda (○: 15 mA, Δ :10mA, ▲ :5 mA, ●: 1 mA) Co çöktürülmüş CuNiZnCo elektrotların 298 K de 100 mVs ⁻¹ tarama hızında 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları.	91
Şekil 4.33. CuNi(Zn)Co elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.	93
Şekil 4.34. CuNi(Zn)Co elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.	93
Şekil 4.35. CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K de, 100 mVs ⁻¹ tarama hızında 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları.	95
Şekil 4.36. a) CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi.	96
Şekil 4.37. a) CuNi(Zn)Co elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s ⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi.	98
Şekil 4.38. CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında değişik derişimler de metil alkol (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiği.	99

Şekil 4.39. a) Cu elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V'ta alınan Nyquist eğrisi b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.....	101
Şekil 4.40. a) CuNi elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.....	102
Şekil 4.41. a) CuCo elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi, b) Nyquist eğrisi için önerilen devre..	103
Şekil 4.42. a) CuNi(Zn) elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi b) Nyquist eğrisi için önerilen devre	104
Şekil 4.43. CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi, b) Nyquist eğrisi için önerilen devr.....	105
Şekil 4.44. Cu (Δ), CuNi ($\blacktriangle$) ve CuCo ($\blacksquare$) elektrotların 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 1 saat sonunda açık devre potansiyellerinde alınan yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri	107
Şekil 4.45. CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 1 saat sonunda açık devre potansiyellerinde alınan yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri	108
Şekil 4.46. Cu ($\bullet$), CuNi($\blacktriangle$)ve CuCo(Δ) elektrotların 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V da elde edilen kroonamperometri eğrileri..	110
Şekil 4.47. CuNi(Zn) ($\blacksquare$), CuNi(Zn)Co($\circ$) elektrotların 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V da elde edilen kroonamperometri eğrileri.....	110
Şekil 4.48. Cu elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K 7 mA akım uygulanarak elde edilen kroopotansiyometri eğrisi.	113

Şekil 4.49. CuNi (a, ●), CuCo (a, ○), CuNi(Zn) (b, ▲) ve CuNi(Zn)Co (b, Δ) elektrotların 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K 7 mA akım uygulanarak elde edilen kronopotansiyometri eğrileri...	114
Şekil 4.50. Cu elektrodun SEM görüntüsü.....	115
Şekil 4.51. CuNi (a) ve CuCo (b) elektrotların SEM görüntüleri.....	116
Şekil 4.52. CuNiZn (a) ve CuNi(Zn) (b) elektrotların SEM görüntüleri.....	117
Şekil 4.53. CuNi(Zn)Co elektrodun SEM görüntüsü.....	118
Şekil 4.54. CuNiZn elektrot için elde edilen EDX spektrumu.....	119
Şekil 4.55. CuNi(Zn) elektrot için elde edilen EDX spektrumu.....	120
Şekil 4.56. CuNi(Zn)Co elektrot için elde edilen EDX spektrumu.....	120
Şekil 4.57. Cu elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).....	121
Şekil 4.58. CuNi elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).....	122
Şekil 4.59. CuCo elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).....	123
Şekil 4.60. CuNiZn elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).....	124
Şekil 4.61. CuNi(Zn) elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c)	125
Şekil 4.62. CuNi(Zn)Co elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c)	126

SİMGELER VE KISALTMALAR

AYP	: Alkali Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pilleri
PEM	: Polimer Elektrolit Membranlı Membranlı Yakıt Pili
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
DMFC	: Doğrudan Metanollü Yakıt Pili
CV	: Dönüşümlü Voltametri
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
OHP	: Dış Helmholtz Tabakası
E _a	: Aktivasyon Enerjisi
<i>n</i>	: Tarama Hızı
I _{pa}	: Anodik Pik Akımı
E _{pik}	: Pik Potansiyeli
Γ	: Redoks Türlerinin Yüzeye Kaplanması
C	: Derişim
η	: Aşırı Gerilim

1. GİRİŞ

Enerjiye olan gereksinim, insanlığın dünyada var olduğu tarihten bu yana her geçen gün artmış, gelişen dünyamızda çağdaş boyutlara ulaşmıştır. Son yıllarda, mevcut fosil yakıtlarının kaynaklarının sınırlı olması, çevresel olarak zararlı etkileri ve bütün gereksinimleri karşılayamayacağı düşüncesi yeni enerji kaynaklarına ilgiyi artırmıştır. Özellikle endüstrileşmiş ülkelerde, birbirinden bağımsız ve önceden planlanmamış çok sayıdaki endüstri kuruluşu, büyük miktarda enerji tüketmektedir. Bu durum alternatif yakıtlara daha fazla önem verilmesine ve buna bağlı olarak bu konuya daha fazla zaman ve para harcanmasına neden olmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar öncelikli olarak tercih edilseler de, bu yakıtların yakın gelecekte tükenme olasılığının bulunması ve fosil yakıtların sebep olduğu çevre kirliliğinin artması araştırmacıları yeni enerji kaynakları bulmaya yönlendirmiştir. Sürekli olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için en verimli ve en ekonomik çözüm yolları aranırken, çağın ve geleceğin enerji kaynağının yakıt pilleri olacağına dair inanç, her geçen gün artmaktadır. Yakıt pillerine olan ilgi, küresel ısınmayla daha da artmaktadır. Yakıt pilleri, özellikle temiz ulaşım ve ev aletlerin enerjisini sağlamada kullanılabilirliği giderek yaygınlaşmaktadır. Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir bataryadır.

Sanayide hammadde olarak kullanılan metil alkol, doğal gaz, kömür, vb. veya atıkların hammadde olarak kullanıldığı prosesler yardımıyla üretilmektedir. Kolay eldesi ve depolanabilmesi yakıt pillerinde sıkça kullanımına olanak sağlamaktadır. Metil alkollü yakıt pillerinde yapılan çalışmalarda özellikle oksidasyonun kinetiği ve uygun elektrot materyali geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır (Tripkovic ve ark, 2003, Matsuoka ve ark, 2005, Matthew ve ark, 2006).

Metanollü yakıt pilleri gelişmekte olan ve gelecekte taşınabilir cihazlarda kullanımı ön plana çıkan teknolojilerdendir. Metanollü yakıt pillerinde kullanılacak katalizör oldukça önemlidir ve genellikle Pt ve Pt grubu metaller kullanılmaktadır. Ancak bu metallerin pahalı olması yakıt pillerinin maliyetini de arttırmakta

kullanımını sınırlamaktadır. Ayrıca Pt, CO zehirlenmesi sonucu aktivitesini zamanla kaybetmektedir. Bu nedenle metanollü yakıt pili sistemlerinde, yüksek katalitik etkinliğe sahip, ucuz ve aktifliğini koruyan katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Asidik ortam yerine bazik ortamda çalışılması durumunda elektrot kinetiği daha hızlı olmakta ve daha ucuz metaller anot malzemesi olarak kullanılabilir.

Metaller ile kompozit kaplamalar oluşturularak farklı bileşim ve özelliklerde elektrot malzemeleri oluşturulabilmektedir. Metal tuzlarından hazırlanan kaplama banyolarında katalitik yüzeyler hazırlamak ekonomik ve pratikte uygulama bulabilecek bir yöntemdir. Metal kaplamalarda kaplanacak malzemenin elektrik iletkenliği, ucuz olması, hafif olması ve çalışma koşullarında kararlı olması aranılan özelliklerdendir. Bu çalışmada bakır yüzeyine Ni, Co, NiZn ve NiZnCo çöktürülerek metanol oksidasyonu için geniş yüzey alanına sahip, elektrokatalitik ve ucuz katalizör oluşturulması hedeflenmiştir. Hazırlanan elektrotların elektrokatalitik etkinlikleri bazik ortamda dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri, kronopotansiyometri, yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri, yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

1.1. Yakıt Pilleri

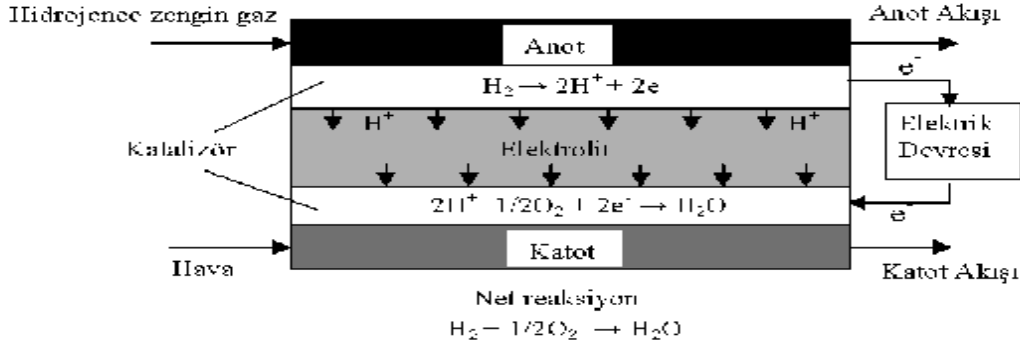
Yaklaşık 150 yıllık bir geçmişe sahip olan yakıt pilleri William Grove tarafından yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. William Grove ters elektroliz işlemi düşüncesini ortaya atarak yakıt pili kavramı ile ilk bağlantıyı kurmuştur. Yakıt pili adlandırılması ise Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından 1839 yılında ortaya çıkmıştır. 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. 1920’li yıllarda Alman mühendis Rudolf Erren; bazı kamyon, otobüs ve denizaltıların içten yanmalı motorlarını hidrojen ve hidrojen karışımları ile çalışır hale getirmiştir. Yakıt pillerinin ilk başarılı uygulamaları 1932 yılında Francis Bacon tarafından yapılmıştır. Francis Bacon, Mond ve Langer tarafından yapılan yakıt pili tasarımında değişiklikler yapmıştır.

Platin elektrotlar daha ucuz nikel alaşımlı elektrotlarla değiştirmiş ve sülfürik asit yerine elektrotları daha az aşındıran alkali potasyum hidroksit kullanılmıştır. Bu tasarımı “Bacon Cell” olarak anılmakta ve ilk alkali yakıt pili olarak tanımlanmaktadır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur. NASA tarafından 1950 ’li yıllardan bu yana geliştirilmektedir. 1952 yılına gelindiğinde ise Bacon ve arkadaşları 5 kW lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Yakıt pili konusundaki çalışmaların başlangıcı çok eski tarihlere dayanmasına rağmen, ilk kullanımı 1958 yılında NASA’nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmasına dayanmaktadır (Henrique, 2007). 1973 yılında OPEC petrol ambargosu tüm dünyada şok etkisi yapmış, bütün gelişmiş ülkelerde petrol yerine geçebilecek alternatif enerji kaynağı arayışlarına hız verilmiş, böylece hidrojen yakıt pili araştırmaları öne çıkmıştır. 2000’li yıllarda ise teknoloji geliştirme çalışmalarının yanı sıra, yaygın kullanıma geçilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

1.1.1. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri yakıt olarak kullanılan hidrojeni havadaki oksijenle birleştirerek direk olarak izotermal bir işlemle elektrik enerjisine çeviren mekanizmalardır. Tipik bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşur. Elektrotlar, yüksek geçirgenliğe sahip gözenekli yapıdadır. Yakıt pillerinde, yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) ise katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Katotta protonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı veya su buharı ve CO₂ oluşur. Bir yakıt hücresinin bileşenleri ve gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 1.1.’de yer almaktadır. Yakıt hücresi denilince akümülatör veya pil akla gelmektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirirler. Aralarındaki en büyük fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımdan

önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretilebilir (Henrique ve ark.,2007).



Şekil 1.1. Bir yakıt hücresinin çalışma prensibi.

1.1.2. Yakıt Pillerinin Çeşitleri

Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya direk yoldan verilmesine, kullanılan elektrot ve elektrolitin cinsine, çalışma sıcaklığına bağlı olarak, 6 grupta toplanabilir.

1.1.2.1 Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pilleri sıkıştırılmış hidrojen ve oksijen ile çalışır ve elektrolit olarak genellikle suda çözünmüş potasyum hidroksit kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 150 – 200 °C arasındadır. Bu tipte yakıt pillerinde hidroksil iyonları (OH⁻) katottan anoda doğru ilerlerler. Anotta hidrojen gazı, OH⁻ iyonlarıyla reaksiyona girer ve su oluşurken elektronlar da açığa çıkar. Anotta açığa çıkan bu elektronlar harici bir devreye elektrik enerjisi sağladıktan sonra katoda dönerler. Burada elektronlar oksijen ve suyla reaksiyona girer ve böylece elektrolit içinde çözünen daha çok hidroksil iyonu üretilir. Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan katalizörlerin kullanılabilmesi AYP'yi ekonomik yapmaktadır. Ancak elektrolit CO₂ gibi safsızlıkların sorun yaratır. Alkali sistemler diğer tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler. Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden AYP'ler uzun

işletim ömrüne sahiptir. AYP'ler güvenilir sistemlerdir ve küçük hacimde nispeten yüksek güçler elde edebilmektedirler. Güç yoğunlukları 100-200 mW/cm² arasında değişmektedir. Alkali yakıt pillerinin verimi % 70 civarındadır. Aynı diğer tip yakıt pilleri gibi çok az kirlilik yaratırlar. Ürettikleri elektrik enerjisinin yanında kullanılabilir su da meydana getirdiklerinden uzay araçları için çok mantıklı seçim haline gelmişlerdir. Maliyetler ise ulaştırma sektörü için 50/100 \$/kW değerlerine ulaştırılmaya çalışılmaktadır (Carree ve ark, 2000). Bu avantajlarının yanında, alkali yakıt pilleri çok saf halde hidrojene ihtiyaç duymaktadır. Bu saf hidrojen ihtiyacı gerçeği alkali piller üzerindeki çalışmaları son yıllarda oldukça yavaşlatmıştır. Buna ek olarak diğer bir dezavantaj ise reaksiyonları hızlandırmak için kullanılan ve pahalı bir maden olan platinden üretilen katalizör kullanılır (Carree ve ark, 2000).

1.1.2.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Elektrolit olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğalgaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır. Fosforik asitli yakıt pilleri 150-200°C çalışma sıcaklığında faaliyet gösterirler. Pozitif yüklü hidrojen iyonları elektrolitten geçerek anottan katoda ilerlerler. Anotta üretilen elektronlar ise harici bir yoldan devrelerini tamamlayarak elektrik enerjisi üretirler ve katoda dönerler. Burada elektronlar, hidrojen iyonları ve oksijen su meydana gelmesini sağlarlar. Uygulaması ise iki tipte olmaktadır. Bunlar güç santralleri ve kojenarasyon üniteleridir. FAYP'inde soy metal elektrokatalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajına rağmen fosforik asit bir elektrolit olarak mükemmel ısı, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık gibi avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca FAYP'ler atık ısıdan yararlanabilme açısından çok avantajlıdır. FAYP sistemleri yeryüzündeki uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Çoğunlukla apartmanlar, alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. FAYP'ler 250 W'dan 200 kW'a kadar, 24 V'luk elektrik jeneratörü şeklinde ticari olarak piyasaya sunulma aşamasındadır. Yakıt olarak doğalgaz kullanan 200 kW'lık bir FAYP sisteminde yatırım maliyeti 287 \$/kW'dır.

FAYP'ler sabit bir çıkış seviyesinde en iyi verimde çalışabilmektedirler. Hibrit bir sistem ile ivmelenmenin gerektirdiği yüksek güç gereksiniminin başka araçlarla karşılanması durumunda daha iyi performans göstermektedir. FAYP'lerin en güzel uygulamaları ağır yük taşıtları ya da lokomotiflerde olacaktır (Carretee ve ark, 2000). Fosforik asitli yakıt pillerinde kullanılacak olan hidrojen harici bir üniteye bir hidrokarbonlu yakıt yakılarak elde edilir. Fosforik asitli yakıt pillerinin verimi %40-50 civarındadır. Ancak açığa çıkan ısı kojenerasyonda kullanılırsa verim %80'i bulabilir (Carretee ve ark, 2000).

1.1.2.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Katı oksit yakıt pilleri katı haldeki yakıt pilleridir. Sıvı bir elektrolit yerine sert, seramik bir elektrolit kullanırlar. Hücre malzemelerinin çoğu özel seramik ve nikelden oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı 1000 °C civarındadır. Yüksek çalışma sıcaklığında, negatif yüklü oksijen iyonları kristal madde içerisinde hareket eder. Hidrojen içeren bir yakıt gazı anottan geçirildiğinde negatif yüklü oksijen iyonları yakıtı okside etmek için elektrolitten geçer. Oksijen genellikle katot tarafında havadan elde edilir. Anotta oluşan elektronlar harici bir yol kat ederek elektrik devresini tamamlar ve elektrik enerjisi üretilmiş olur. Katı oksit yakıt pillerinde verim % 60 seviyesindedir. KOYP'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısınin kullanılabilceğı yerlerdir. 1000 °C dahi elde edilecek buhar ile bir buhar türbini çevrimini kombine olarak birleştirebilir. Böylece toplam sistem verimi %50–55 mertebesine ulaşabilmektedir. Şu anda hesaplanan yatırım maliyetleri 1500 \$/kW dolaylarındadır (Carretee ve ark, 2000).

1.1.2.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri ince, geçirgen bir polimer elektrolit ile çalışır. Bu polimer zar küçük ve hafiftir. Bu tip yakıt pilleri 80°C sıcaklıklarda çalışabilir. Bu tip yakıt hücrelerinde proton (hidrojen iyonu) geçirebilen membranlar kullanılmaktadır. PEM yakıt pili, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına

preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Polimer elektrolite gaz elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarında oluşur. Aynı zamanda bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir. PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90 °C gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm arasındadır. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir. PEM'ler 350 mW/cm² gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptir ve şu anda ticari olarak 100-500 W güç aralığında elde edilebilir durumdadırlar. Yatırım maliyetleri de 5000-13000 \$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir. Yüksek güç yoğunluğu ve değişken güç çıkışına uygun olması PEM'lerin kullanım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır (Carretee ve ark, 2000).

1.1.2.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt pilinde karbonat tuzları elektrolit olarak kullanılır. EKYP'ler 600-650 °C sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindendir. 650 °C ye kadar ısıtılan tuzlar erir ve karbonat iyonlarını (CO_3^{2-}) katottan anoda iletirler. Anotta, hidrojen bu iyonlarla birleşerek su, karbondioksit ve elektronları açığa çıkarır. Elektronlar harici bir devreyi izleyerek elektrik enerjisini meydana getirir ve katoda geri döner. Burada havadan alınan oksijen ve anotta açığa çıkan karbondioksit elektronlarla reaksiyona girerek CO_3^{2-} iyonları meydana getirir ve bu iyonlar daha önce boşalan elektroliti tekrar doldurur. En önemli avantajları hücre içindeki kendi atık ısısı de sülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilmesidir. EKYP'ler için hedeflenen yatırım maliyeti 1000 \$/kW seviyesindedir (Carretee ve ark, 2000).

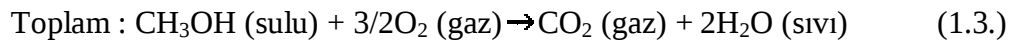
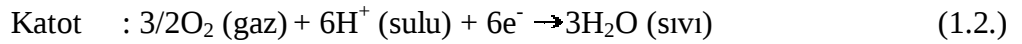
1.1.2.6. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri (DMYP)

1923 yılında, Alman kimyacı Matthias Pier, kömürden elde edilmiş karbon monoksit ve hidrojen karışımını, sentetik amonyak üretmek üzere hidrojen kaynağı olarak kullanırken, metanol elde edilen bir proses geliştirmiştir. Bu proseste bir çinko kromat katalizör olarak kullanılmakta ve 300 ila 1000 atm arasında basınç, yaklaşık 400 °C sıcaklık gibi son derece zorlu koşullara ihtiyaç duyulmaktaydı. Modern metanol üretimi daha düşük basınç altında çalışabilen katalizörlerin kullanılmasıyla daha verimli hale getirilmiştir. Sanayide hammadde olarak kullanılan metanol, doğal gaz, kömür, vb. veya atıkların hammadde olarak kullanıldığı prosesler yardımıyla üretilmektedir. Bununla birlikte, metanol, doğada pektinin pektolitik enzimlerle (pektin estera) parçalanması sonucu da meydana gelmektedir. Dolayısıyla metanol içermeyen tarımsal kökenli etil alkol üretmek mümkün değildir. Bu nedenle meyve gibi fazla pektin içeren hammaddelerden üretilen içkilerde, melas ve hububattan üretilen içkilere oranla daha fazla metanol bulunmaktadır. Toksik ve narkotik etkisi bilinen metanolün etil alkol ile birlikte tüketilmesi sonucu görülen toksik etki, birçok nedene bağlı olarak değişkenlik göstermekte olduğundan, metanolün öldürücü dozu için sabit bir değerden bahsetmek mümkün değildir. Öldürücü doz, 11,5 gram ile 160 gram arasında değişmektedir.

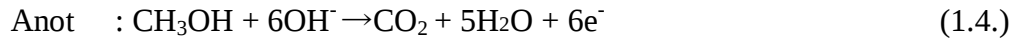
Bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katoda göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin

oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Asidik ve bazik ortamda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;

Asidik ortam reaksiyonları;



Bazik ortam reaksiyonları;



Doğrudan Metanol Yakıt Pili için çalışma sıcaklığı 50- 100 °C'dir. Bu düşük sıcaklık aralığı, bu tip yakıt hücrelerini küçük ve orta ölçekli uygulamalar için çekici hale getirmektedir. Günümüzde, pratikte elde edilen verim % 45 civarında iken, hedeflenen verim % 55 civarındadır. 1,00 M metanol ve sıvı suyun termodinamik hücre potansiyeli 1,20 V'tur. Yakıt olarak metanol bazı avantajlara sahiptir. Sıvı olması, bu nedenle kolay taşınabilmesi, depolanması ve yakıt ağı içinde kolay dağıtılması bu avantajların başında gelir, ayrıca ucuz ve boldur, prensipte ağaçtan yenilenebilen bir alkoldür ve yanma ürünü sadece CO₂ ve H₂O'dur. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili sırasıyla; anot, katot, sıvı elektrolit ve seçici geçirgenliğe sahip bir zar içermektedir. Doğrudan Metanol Kullanılan yakıt pili çalışmalarında en öncelikli sırayı, kullanılan zarın seçiciliği, elektrolit yapısı ve katalizör seçimi almaktadır.

1.1.2.6.(1). Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nde anotta oksidasyon verimini arttırıp, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesinde verimi arttıran katalizör çeşidi 50-50 Platin-Rutenyum karışımı olmuştur (Lamy ve ark, 1999). Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetin düşürülebilmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenmektedir (Coutanceau ve ark.,2004). Katot yüzeyinde performansı arttıran katalizör çeşidi ise Platin katalizörler olmuştur. (<http://www.andrew.cmu.edu/user/jfagan/sumdmfc2.html>).

Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir. Günümüzde, çalışmaların bir kısmı anot yüzeyinde kullanılan katalizörleri geliştirmeye ayrılmış durumdadır. Platin-Rutenyum katalizörüne alternatif olarak, bilim adamları diğer Platin alaşımları, porfirin ve metal oksitler gibi değişik malzemeler üzerinde çalışmalarına devam etmektedir (<http://www.unm.edu/~elchem>). Katotta kullanılacak olan katalizörün yakıt pili performansı üzerindeki etkisi, anot katalizörü ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Katot katalizöründen beklenen özellikler; metanol geçişi nedeniyle oluşan oksidasyon ürünlerinin zehirleyici özelliklerine karşı direnç göstermesi, proton oksidasyonunu arttırması, yüksek performansta düşük maliyete sahip olması olarak sıralanmaktadır. Bu istenen özelliklere gelişen teknoloji ile ulaşılmıştır (Carrete ve ark, 2000).

1.1.2.6.(2). Polimer Elektrolit Zarın Özellikleri

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nde kullanılan zarın görevi, hücre içinde iş yapabilecek durumda olan kimyasal potansiyeli oluşturmaktır. Bu potansiyel farkı, iyonların zardan farklı geçiş hızlarından dolayı meydana gelmektedir. Anotta oluşan protonların zardan katoda geçişine izin verilirken, metanol moleküllerinin engellenmesi sonucunda hücrede bir termodinamik değişken

meydana gelmektedir. Kullanılan zar ideal olduğu durumda, oluşan potansiyel her türlü güç uygulamasında kullanılabilecek büyüklüktedir. Yakıt pili içinde kullanılan zardan beklenen özellikleri; yüksek sıcaklığa karşı tolerans gösterebilmesi, serbest proton transferine dayanıklı olması, metanol molekülleri gibi diğer kimyasal türlerin geçişine izin vermemesi, fiziksel dayanıklılık ve ucuzluktur. Günümüzde, zar seçimini ve çalışmalarını zorlaştıran en önemli problem, metanol moleküllerinin zardan geçişidir. Metanol geçişinin tanımı, metanol moleküllerinin zardan difüze olarak, anot tarafından katot tarafına geçişi şeklinde verilebilir. Metanol geçişi Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nde verimi üç yoldan düşürmektedir. İlk olarak, katot kısmına geçen moleküller işe dönüştürülecek enerjiyi kullanarak okside olarak, enerji kaybına neden olmaktadır. İkinci olarak, protonlarına ve karbon dioksit ayrılacak olan yakıtın azalmasına neden olmaktadır. Son olarak ise, katot tarafındaki karbonların katot katalizörünü zehirlemesi sonucunda katalizörün inaktif hale gelmesine neden olmaktadır.

Polimer elektrolit membran çeşitleri içinden en çok kullanılan ve beklenen tüm özellikleri karşılayan zar çeşidi Nafion (® DuPont) dur (Appleby, 1987). Her ne kadar kullanımı en geniş olan malzeme olsa da, metanol geçişine izin vermesi ve maliyetinin yüksek olmasıdır. Bu malzemenin çıkış noktası Teflon olarak bilinen polytetrafloroetilendir. Teflon, hidrofobik bir özelliğe sahiptir. Teflonun sülfolanması sonucunda oluşan Nafion, hidrofilik ve asit özelliğe sahip hale gelmektedir. Oluşan malzeme farklı fazlara sahip olurken, seyreltik asit özelliğine sahip kısımlar kuvvetli hidrofobik özelliğe sahip olmaktadır. Bu özellikler sayesinde H^+ iyonları zar üzerinde hareket edebilmektedirler (Dicks ve ark, 2000).

1.1.3. Yakıt Pili Uygulamaları

Yakıt pilleri otomotiv ve konutsal uygulamalar için temiz ve verimli güç üreten, ümit verici teknolojilerden biridir. Kirlilik ve sera gazı emisyonlarını azaltmanın gerekliliğinin daha iyi anlaşılması ile yakıt pillerine olan ilgi gittikçe artmıştır. Günümüzde hükümetler ve bazı şirketler yakıt pillerinin gelişimi için çok büyük yatırımlar yapmaktadırlar. Temiz ve ucuz güç için büyük umut vermelerine

rağmen, yakıt pillerinin gelişimi hala başlangıç aşamasındadır ve farklı uygulamalar için oldukça araştırma yapmak gerekmektedir (Prabhuram ve ark., 1998). Yakıt pillerinin uzay araçları, hava istasyonları, parklar, kırsal alanlar ve belirli askeri uygulamalarda güç kaynağı olarak kullanılması çok faydalıdır. Hidrojen ile çalışan bir yakıt pili sistemi hafiftir ve büyük hareketli parçaları olmadığı için kompakt bir yapıya sahiptir ve bu nedenle yanmaya yol açmazlar. (<http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html>). Aşağıda yakıt pili uygulamalarının bir kısmı gruplandırılarak verilmiştir (Hurley,2005).

- ▼ Sabit güç uygulamaları:Güç üretim istasyonları, Yedek üniteler, Dağıtılmış güç üretimi, Kombine ısı ve güç üretim sistemi olarak konutsal kullanım
- ▼ Ulaşım uygulamaları: Otobüsler, kamyon ve arabalar, Hava alanı içindeki terminal araçları
- ▼ Taşınabilir uygulamalar: Diz üstü bilgisayarlar, Hücresel telefonlar

1.1.4. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt pillerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot atıklar ve hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerin maliyeti çok fazla artmışken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklı yakıt pillerinde elektrik üretiminin yanı sıra yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir ve buhar santrallerinde kullanılır. Dayanıklı ve güvenli sistemlerdir. Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt pillerinde sistem, gürültü kirliliği oluşturmamaktadır. Yakıt pillerinde kullanılabilecek yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Enerji üretim verimi oldukça yüksektir. Atık ısı geri kazanılabilir. İşletim özelliği uygulamada kolaylık sağlar. Geleceğe yönelik gelişme potansiyeli oldukça yüksektir. Katı atık ve gürültü

problemi yoktur. Güç yoğunluğu yüksektir. Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir. Modüler yapıdadır. Şebeke ile birlikte veya ayrı çalışabilir (Şahanalan, 2006). Yakıt pillerinin diğer yakıt sistemlerine göre dezavantajları ise şöyle sıralanabilir; yakıt hücresi kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir. Diğer sistemlere göre daha pahalı bir sistemdir. Teknik problemleri henüz tamamen çözümlenememiştir. Bazı yakıt türleri için bir dağıtım altyapısı gereklidir. Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ihtiyaç vardır (Çetinkaya ve ark. 2002). Yakıt hücrelerinin önemli bazı dezavantajları bulunsada, avantajları daha fazladır. Yakıt hücreleri mevcut durumda önemli bir alternatif olma özelliği kazanmış durumdadır. Özellikle orta ve uzun vadede yakıt pillerinin insan hayatında daha çok ağırlık kazanacağı beklenmektedir.

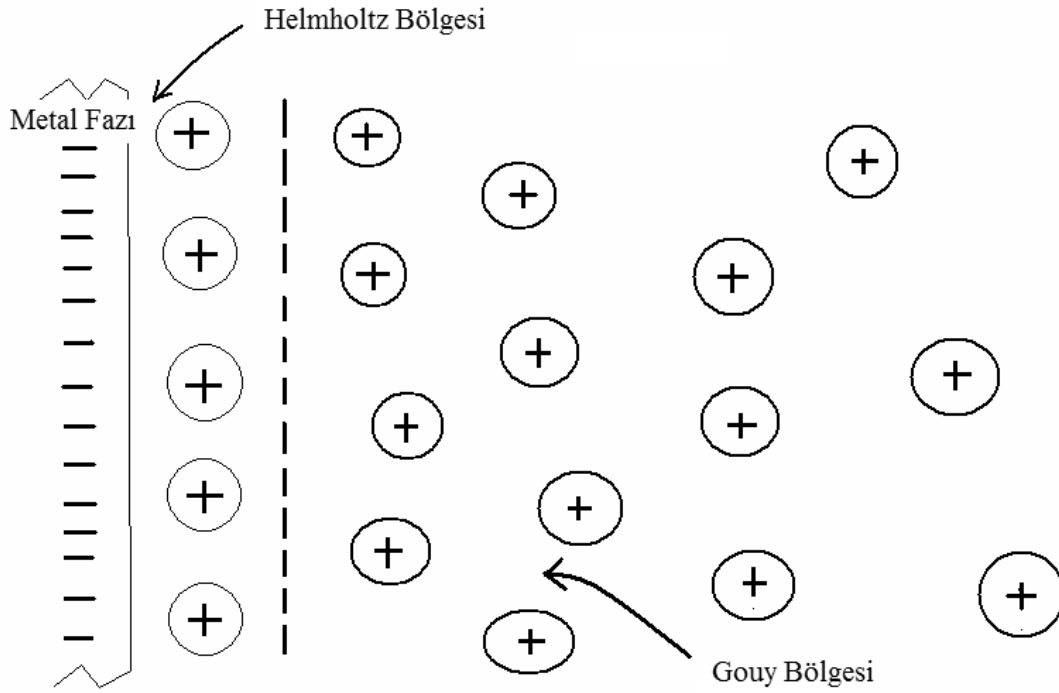
1.2. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denir, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar arayüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti arayüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
- Elektrokataliz
- Elektrodun türü
- Elektrot potansiyeli
- Ortamın bileşimi
- Ortamın pH' ı vb.

1.2.1. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu

Elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran arayüzeyin bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanı ortaya çıkmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift tabaka deniyor. Katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve arayüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi yüklü birimlerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift tabaka oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler, kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük faza doğru geçer. Elektriksel potansiyellerin farkının, kimyasal potansiyel farkını dengelemektedir. Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki arayüzeyde oluşan elektriksel çift tabakası birleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir. Bu model 1879’ da H. Helmholtz tarafından önerilmiştir. Helmholtz modeli ancak sistemin sıcaklığının mutlak sifıra eşit olduğu (yüklü taneciklerin termal hareketlerinin durduğu) bir ideal sınır halinde ve ancak bir dereceye kadar geçerli olabilir. Mutlak sifırdan yüksek sıcaklıklarda, çift tabakanın çözelti yanını oluşturan iyonların bir kısmı termal hareketlerle arayüzeyden uzaklaşır (Şekil 1.2.). Böylece, çift tabakanın çözelti yanı, arayüzeyin hemen yanında ki durağan bir bölge ile, ondan sonra gelen yaygın bir bölgeden oluşmuş gibi düşünülebilir. Elektriksel çift tabakadaki durağan bölgeye Helmholtz bölgesi, yaygın bölgeye ise Gouy bölgesi denir (Bockris, 1977).



Şekil 1.2. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi (Bockris,1977).

1.3. Elektrotlar

1.3.1. Bakır

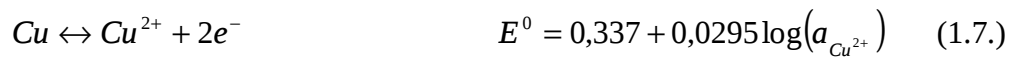
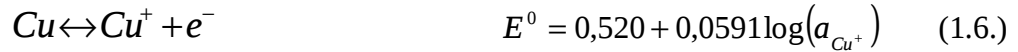
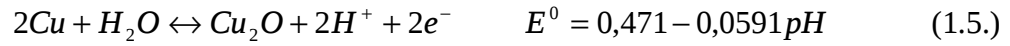
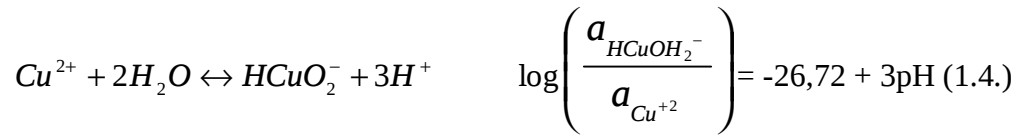
Metanollü yakıt pillerinde anot olarak genellikle platin kullanılmaktadır. Bununla ilgili çalışmalar literatür de oldukça fazladır. Ancak saf platinin oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda metanol oksidasyonu sırasında oluşan karbon monoksit tarafından zehirlenmesi anot materyali olarak kullanımını sınırlamaktadır (Antolini ve ark., 2005). Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal yapısı ve maliyetinin düşük olmasından dolayı metanollü yakıt pillerinde kullanılmaktadır (Karim-Nezhad ve ark.,2010).

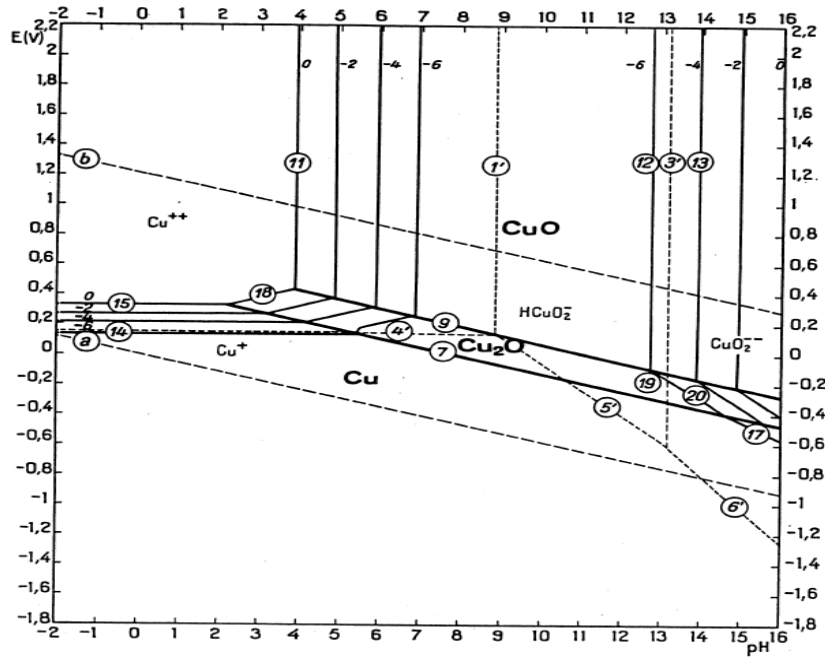
1B geçiş metali olan bakırın önemi başlıca üç nedene dayanmaktadır; Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunduğu için geniş ölçüde üretimi yapılabilir. Elektrik diğer bütün metaller içinde, gümüşten sonra en iyi iletken metaldir. Endüstriyel önemi yüksek olan, pirinç ve bronz gibi alaşımlar yapabilir.

Bakır ve türevleri iyi termal iletkenlik ve mekanik özelliklerinden dolayı otomotiv ve elektronik endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir.

1.3.1.1. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı

Elektrotta oluşan oksit katmanı elektrotun elektrokatalitik özelliğine katkıda bulunmaktadır. Elektrot metalinin yüzeyinde oksit oluşumları ile pH ilişkilidir. Bakır elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de bakır-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.





Şekil 1.3. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966).

Şekil 1.3.'te bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Bu diyagramdan bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinilebilmektedir (Pourbaix, 1966). Bakır asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 4' te Cu elektrot 0,1 V' ta Cu^+ ve pH = 2 de 0,3 V' ta Cu^2 şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 9' da 0,15 V da ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Cu_2O , CuO oluşabilmektedir. Bazık bölgede oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ' ler çözeltide daha kararsız olup, CuO ' e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir.

1.3.2. Nikel

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır.

Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemlidir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerliklidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir.

1.3.2.1. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı

Nikel için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de, nikel-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.4’de verilmiştir (Pourbaix, 1966).



$$\log \frac{[HNiO_2^-]}{Ni^{2+}} = -30,40 + 3pH$$



$$a.E^\circ = 0,110 - 0,0591pH$$

$$b.E^\circ = 0,116 - 0,0591pH$$



$$a.\log[HNiO_2^-] = -18,22 + pH$$

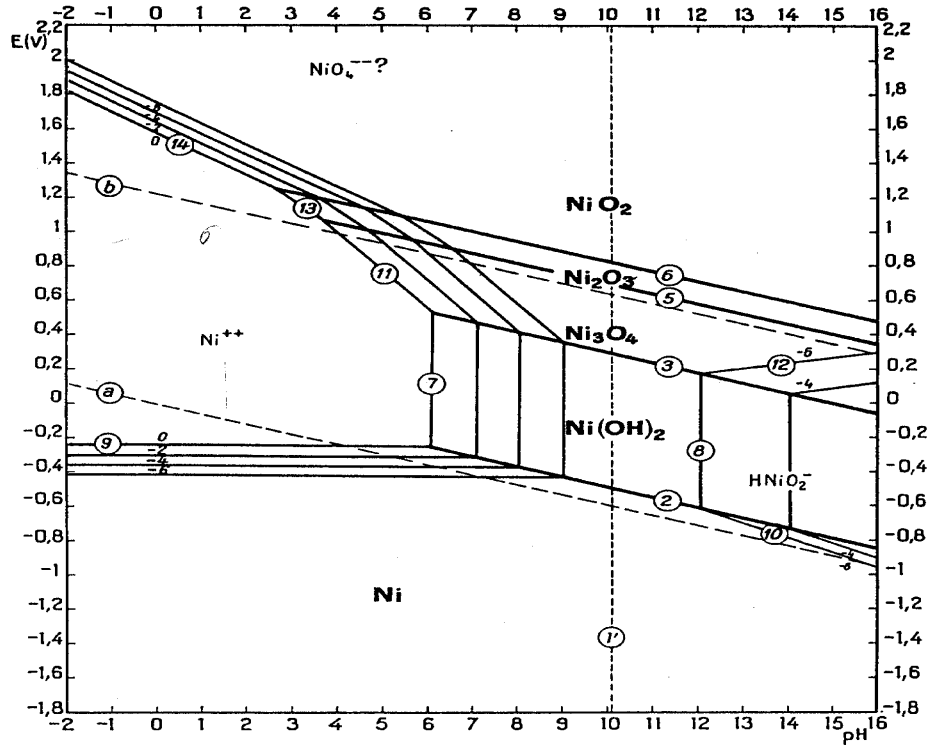
$$b.\log[HNiO_2^-] = -17,99 + pH$$



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



$$E^\circ = 0,648 - 0,0886pH + 0,0295 \log[HNiO_2^-]$$



Şekil 1.4. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966).

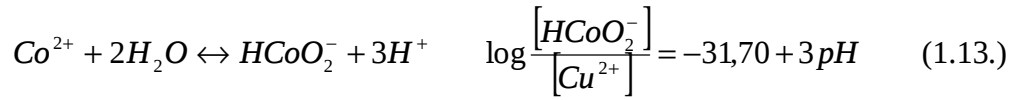
1.3.3. Kobalt

Pt, Ru, Pd ve bu metallerden oluşturulan alaşımlar, metil alkollü yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. Pt-Co alaşımının metil alkollü yakıt pilleri için etkin bir katalizör olduğu daha önce çalışılmıştır. Pt' e Co modifiye edilmesi ile hazırlanan bu katalizörün etkinliği, Pt in sahip olduğu elektronik bağ enerjilerinin Co ile etkileşmesi ile açıklanmıştır (Wang ve ark.2010) ve bu şekilde hazırlanan katalizörler düşük potansiyellerde metil alkoldeki C-H bağlarının kırılmasına olanak sunarlar. Fakat Pt gibi metallerin maliyetlerinin yüksek oluşu kullanılmalarını sınırlamaktadır. Bu nedenle Co ve Ni gibi düşük maliyetli metallerin yada alaşımlarının metil alkollü yakıt pillerinde tercihi daha da önem kazanmıştır.

1.3.3.1. Kobalt-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı

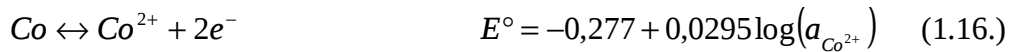
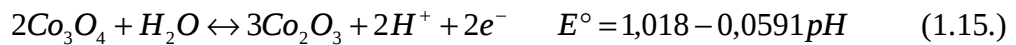
Kobalt ve oksitleri (CoO ve Co₃O₄) ilginç elektronik ve magnetik özelliklerinden dolayı katalizör olarak kullanılırlar. Kobalt bazlı katalizörlerin belkide en önemli uygulaması, (CO+H₂)’nin metan ya da sıvı yakıta dönüştürüldüğü Fischer-Tropsch reaksiyonudur (Vob ve ark.,2002). Kobalt katalizörlerin diğer uygulama alanları ise kısmi oksidasyon reaksiyonları, metandan hidrojenin ayrışma reaksiyonlarıdır (Kerler ve ark., 2002). Son dönemlerde kobaltın katalizör olarak kullanıldığı en ilginç reaksiyon, etanol buharının oluşması ile hidrojen üretimin de soy metallerin yer değiştirdiği reaksiyondur.

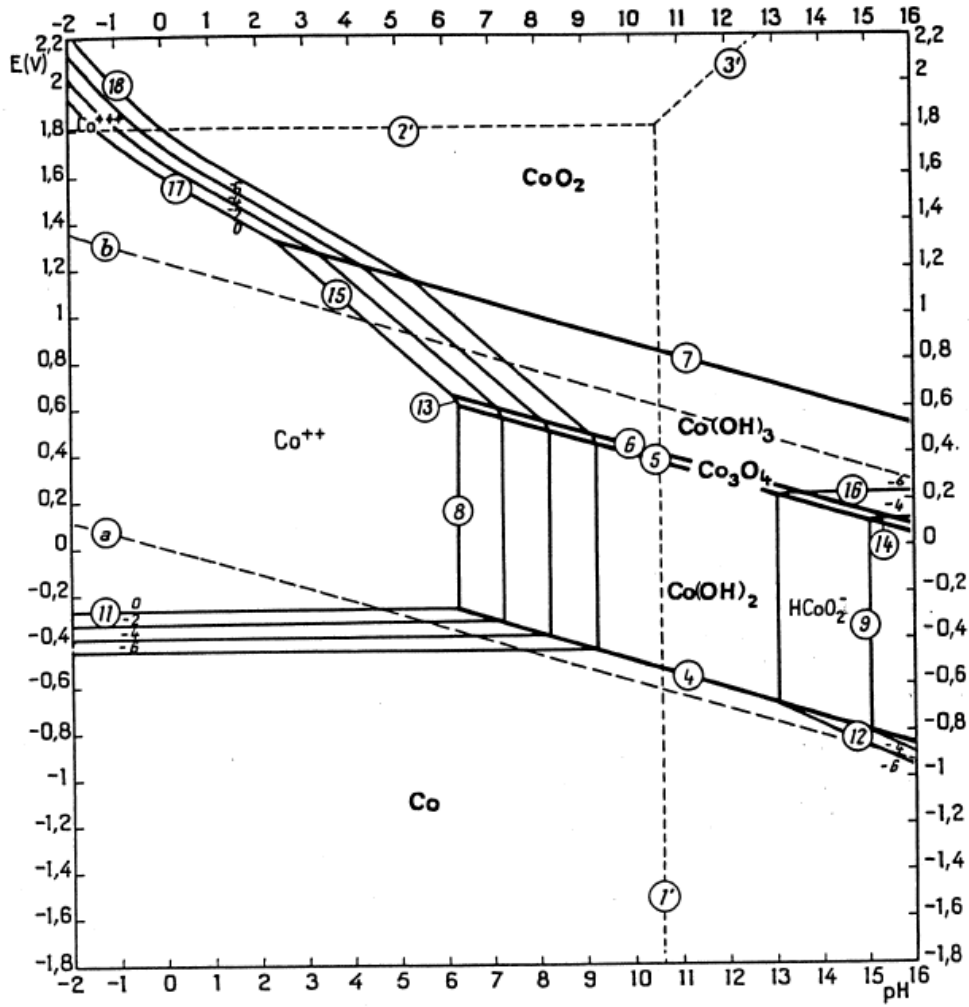
Kobalt elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de kobalt - su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.



$$a) E^\circ = 0,095 - 0,0591pH$$

$$b) E^\circ = 0,166 - 0,0591pH$$





Şekil 1.5. 25 °C de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix,1966).

Şekil 1.5.'de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kobalt asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazık ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3,5' ta Co elektrot -0,3' V un üzerinde Co^{2+} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 8' de ise elektrot yüzeyi -0,42 V' tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Co(OH)_2 , Co(OH)_3 , Co_3O_4 , ve CoO_2 oluşabilmektedir. Kobalt elektrot bazık bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

1.6. Elektrokataliz

Bir kimyasal tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Reaksiyon sonunda katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısı değişmez. Elektrokimyasal tepkimelerde elektrotlar katalizör görevini üstlenirler. Elektrot çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyorsa tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonunda bir katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir.

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle metalin katalitik özelliği hakkında genel bir bilgi edinilebilir ve katalitik özelliği yüksek elektrot metali belirlenebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltildeki iyonla transfer olan elektronların enerjisidir. Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir, yük değişimi akım yoğunluğu düşük ise metalin elektrokatalitik özelliği düşüktür. En yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir. Elektrokatalizde reaksiyon hızı üzerine arayüzeyde ki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. Reaksiyon hızı aşırı gerilimin artmasıyla bir kaç kat artabilir. ΔG_η ve ΔG° sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_h = \Delta G^\circ - ahF \quad (1.17.)$$

bağıntısı yazılabilir.

Burada, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısıdır. Buradan görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir.

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

Belirli bir elektrot metali, reaksiyon hızını elektrot reaksiyonu sırasında ya da öncesinde aktive edebilir. Reaksiyon hızını sabit bir aşırı gerilimde akım yoğunluğunu yükselterek artırır. Bu tür elektrotlar bir reaktörde kullanıldığı zaman reaksiyon hızını %100–200 kadar arttırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, ikincisi ise ultrasonik ısıma uygulayarak sağlanabilir. Örneğin Polonyumdan meydana gelen α emisyonu gümüş elektrot üzerinde oksijen indirgemesine ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) neden olmaktadır. Bu etkinin detaylı mekanizması, katalizörün yapısı üzerine etkisi ve çözeltideki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir. Bir elektrokimyasal sistemde ortam önemli bir parametredir. Ortam bileşenlerinin, iletkenliği sağlaması ve direncin düşük olması istenir. Çözelti direncini düşürerek akımı yüksek tutmak mümkündür. Bu açıdan destek elektrolit olarak tanımladığımız iletkenliği artırıcı iyonlar ortama eklenebilmektedir.

Elektrolite bazı maddelerin ilavesi reaksiyonu hızlandırır. Bu sayede verim artar. Katalitik etkili katkılar iki çeşittir. Birincisi, gerilimi azaltıcı alaşım katkıları, ikincisi ise farklı değerli iyon halinde bulunabilen maddelerdir. Bunlar, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^+ , Ti^{4+}/Ti^{3+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} olmaktadır.

Yüksek aşırı gerilime gerek yoksa sıcaklığın artması yararlıdır. Eğer reaksiyon çok negatif potansiyelde gerçekleşiyorsa sıcaklığın artışı verimi azaltır. Sıcaklığın artması elektrooksidasyonda da aşırı gerilimi azaltır ve anoda hareket artar. Benzil alkolün benzaldehide yükseltgenmesi sırasında sıcaklık artışı benzaldehit verimini arttırdığı belirtilmektedir. Ancak Cl^- içeren ortamda indirekt anodik oksidasyon gerçekleştirilirken sıcaklık artışı verimi azaltmaktadır. Çünkü ortamdaki Cl^- iyonları

anotta hipoklorite yükseltgenir. Oksidasyon bu hipoklorit iyonlarıyla sağlanmaktadır. Sıcaklık artışıyla hipoklorit iyonlarının bozunması artmaktadır. Uygun sıcaklık 20 °C olarak saptanmıştır elektrot üzerinde sıcaklık artışı ile elektrooksidasyonda etkili olan OH yapısı değişmektedir. Sonuçta elektrooksidasyon verimi azalmaktadır.

Maksimum reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir. Bu da limit akım yoğunluğu ile ifade edilip aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$i_l = \frac{DnF}{d}C \quad (1.18.)$$

Burada, D: difüzyon katsayısı, δ : difüz tabaka kalınlığı ve C: derişimi göstermektedir. Maksimum reaktant konsantrasyonu 1M olduğu durumda, $\delta=0,05$ alınabilir. (Bu değer karıştırılmayan çözelti için oldukça doğrudur). $D= 10^{-2}\text{cm}^2\text{sn}^{-2}$ ve $n=2$ alınırsa $i_l = 4 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ olarak bulunur.

Proseste ekonomik olan, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanıdır. Birim alandaki akım çözeltiyi karıştırarak artırılabilir. Genelde de bu yapılmaktadır. Çözelti karıştırılarak δ , 0,05 cm'nin altına düşürülebilir. Bu sırada limit akım yoğunluğu 0,5 A.cm^{-2} olur. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Çözelti hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden gözenekli elektrot kullanılır. 1960 larda gözenekli elektrotlar kullanılarak daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer almaktadır ($\approx 10^{-5}\text{cm}$) ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşur (Bockris,1977).

1.7. Elektrolitik Kaplama

18. yüzyılda elektriğin bulunması ile metallerin yüzeyleri, değerli metallerle kaplanması düşünülmüştür. 1805 yılında İtalyan Brugnatelli elektrik kaynağı olarak kullandığı akü yardımı ile altın kaplamayı başarmıştır. 1840 yılında İngiliz Wright'

ın altın ve gümüş kaplama için siyanürlü elektroliti bulması, insanlara doğa da oksitlenmeye karşı dayanıklı metallerle dayanıksız metalleri kaplama olanağı sağlamıştır.

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

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

- ▼ Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması
- ▼ Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm elde edilmesi
- ▼ Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması
- ▼ Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığının artırılması
- ▼ Son zamanlarda elektrokatalitik elektrot hazırlanması amacıyla kullanılır.

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

Temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en başta gelen etken, kaplanacak yüzeyin temizliğidir. Kaplanacak yüzeyin temizliği eksik ise yapılan uğraşlar boşuna olup, zaman, malzeme ve enerji kaybına neden olur.

Kaplama işleminde izlenecek yol

- ▼ Mekanik yolla parçanın yüzeyinin temizlenmesi
- ▼ Yüzeydeki yağ v.b. maddelerin temizlenmesi
- ▼ Yüzeydeki oksit tabakasının giderilmesi
- ▼ Banyoda kaplama
- ▼ Kaplanan yüzeyin temizlenmesi

İyi bir kaplama için banyonun bileşimi ne olursa olsun kimi etkenler düzenlenerek sureti ile kaplamanın kalitesi büyük ölçüde arttırılabilir (Berkem, 1993).

Bunlar:

- ▼ Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
- ▼ Konsantrasyon ve karıştırma
- ▼ Banyo kaplama sıcaklığı
- ▼ Banyonun bileşimi
- ▼ Kolloidlerin etkisi
- ▼ Kullanılan anot ve katot
- ▼ Banyo kabı
- ▼ Dağılma gücü, kaplama gücü

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşum hızı artmış olur ve çöküntü ince yapılı olur. Ama akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katot dolayında bir fakirleşme meydana gelir ve bunun sonucunda kaplama homojen olmaz ve kalitesi kötü olur. Siyah ve süngerli kaplamalara yanmıştır denir. Katotta hidrojen çıkışı akım

yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir. Kaplama sırasında akım yoğunluğu devreye yerleştirilen bir ampermetre ile kontrol edilir.

Kaplamanın yapısı üzerine konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak için banyonun karıştırılması yararlıdır. Ayrıca, karıştırma kaplama gücünü azalttığı gibi çöken maddelerin banyoda asılı halde kalmasına neden olur ve kaplamanın kalitesini bozar. Bu nedenle banyoyu zaman zaman süzmekte yarar vardır ve gereklidir.

Sıcaklığın iki karşı etkisi vardır. Bir yandan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük yapılar elde edilir. Ama öteyandan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaştırılmış olur ve kaplama süngerli olur. Orta sıcaklıkta birinci etki, yüksek sıcaklıkta ikinci etki kendini gösterir. En uygununu denemeyle bulmak gereklidir.

Banyoda kullanılan elektrolitin türünün de kaplamanın niteliği üzerinde etkisi vardır. Elektrolit genellikle kaplayıcı metal iyonlarını içeren sulu çözeltidir. Kimi metaller yüksek negatif ayrılma gerilimleri nedeniyle sulu çözeltilerle kaplanamazlar. Bu metallerin sulu çözeltilerinin kullanılması suretiyle çöktürülmesi işlemlerinde katot ta hidrojen çıkışı olur. Bu bakımdan örneğin alüminyum kaplamada erimiş tuz ya da sulu olmayan organik elektrolit kullanılır. Kompleks tuzların elektrolizleriyle elde edilen kaplamaların basit tuzlarla elde edilenlerden üstün nitelikte olduğu çoktan beri bilinmektedir.

Kaplamanın kalitesini artırmak için banyoya jelatin, zambak gibi maddelerin ilavesinin iyi olduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu ilave edilen iletkenlik ve parlaklık maddelerinin cins ve banyolara katılış biçimleri önemlidir ve gerektiği kadar eklenmelidir. Bu maddelerden bir veya bir kaçının aşırısı zararlı olabilir, az katılırsa da görevini yapamaz. Bu cisimlerin çoğu kolloid veya redüktördür. Çoğu yüzey aktif metallerdir, bunlar kristal zerreleri üzerinde adsorplanıp bunların büyümelerini önlerler ve böylece küçük kristal yapılar elde edilir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kowal A., Port S. N., Richard N. J. (1997), Bu çalışmada bazı alkollerin (metanol, 1-, 2- ve tersiyer bütanol) oksidasyonu alkali ortamda, Ni/NiOOH elektrotta çalışılmıştır. Birincil ve ikincil alkollerde oksidasyon reaksiyonu hemen hemen aynı potansiyellerde (0,36-0,38 V) gerçekleşirken üçüncül alkolde oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ayrıca yüzeyde oluşan nikel oksitlerin yapısı FTIR ile aydınlatılmıştır.

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

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

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

Shobba T., Mayana S.M., Sequeira C.A.C. (2002), Bu çalışmada Co-W alaşımı uygun kaplama koşulları altında dimetil sülfoksit (DMSO) ve triamonyum sitrat (TAC) içeren bir çözelti banyosu kullanılarak elektrokimyasal kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Alaşımlar asidik (H₂SO₄) ve alkali (KOH) ortamda metanol yakıt hücreleri için anot materyali olarak etkinliğinin saptanması amacıyla polarizasyon çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Taramalı elektron mikroskopu ve X-ray difraksiyon teknikleri ile kaplamaların kısmen amorf olduğunu belirtmişlerdir. Alaşımların alkali ve asidik ortamda uzun süreli elektrolizde düşük aşırı gerilime ve iyi korozyon direncine sahip oldukları belirtilmiştir.

Arico A.S., Antonucci P.L., Modica E., Baglio V., Kim H., Antonucci V., (2002), Farklı bileşimlerde ikili Pt-Ru elektrokatalizörleri hazırlanarak, karakterizasyonları X-ışını difraksiyonu (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve X-ışını foto elektron spektroskopisi (XRF) teknikleriyle araştırılmıştır. Bu tekniklere göre Pt-Ru elektrot üzerinde Ru içeriğinin artırılması elektrotun gerçek yüzey alanını arttırmaktadır. Metanol elektrooksidasyonuna katalitik etki 130 °C’ de araştırılmış olup en uygun elektrokatalizörün Pt:Ru (1:1) elektrotunda olduğunu söylemişlerdir. Düşük aşırı gerilimlerde Ru içeriğinin % 50’ ye kadar artırılması spesifik aktivitenin artışına neden olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre katalitik aktivite iki metalin bileşimine bağlı olup, Pt-Ru ikili mekanizması yüksek sıcaklıklarda metanol oksidasyonunu hızlandırmış olup, bu sıcaklık DMFC’ nin çalışma sıcaklığına yakındır (60-100 °C).

Tripkovic A.V., Popovic K.D., Grgur B.N., Blizanaca B., Ross P.N., Markovic N.M. (2002), %47,5 Pt ve %54 Pt-Ru destekli katalizörde metanol oksidasyonunun hızı 0,5 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaOH çözeltilerinde 298 ve 333 K de ince

film döndermeli disk elektrot (RDE) tekniği ile ölçülmüştür. Metanol oksidasyonu için Pt ve Pt-Ru un aktivitelerinin sıcaklık ve çözeltinin pH na bağlı olduğu söylenmiştir. Hızların 0,5 V da, Pt_2Ru_3 / Pt 20/30 oranında 333 K de alkali çözeltide asidik çözeltiye göre daha fazla olduğunu ve Pt nin aktivitesinin Pt_2Ru_3 den 333 K de 273 K e göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Yu E.H., Scott K., Reeve R.W. (2003), Platin kaplanmış titanyum üzerinde NaOH, Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ içinde adsorplanmış OH_{ads} 'ın metanol oksidasyonuna etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar metanol oksidasyonunun pH veya elektrot yüzeyine adsorplanmış OH miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Karbonat ve bikarbonat iyonlarının elektrot yüzeyine adsorplanmaları nedeniyle adsorplanan OH'ın miktarı azalmakta ve sonuç olarak reaksiyonun etkinliğini düşürmektedir. Tafel eğrileri ve EIS sonuçlarına göre reaksiyon mekanizması NaOH ve karbonat+bikarbonat içerisinde farklı olmaktadır.

Shobha T., Aravinda C.L., Bera P., Devi L.G., Mayanna S.M. (2003), Değişik oranlarda Pd içeren Ni-Pd alaşımını bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplayarak H_2SO_4 içerisinde metanol oksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. Kaplama içerisindeki Pd oranının artması ile elektrotun etkinliğinin arttığını belirlemişlerdir. Alaşım içerisindeki Pd oranının artması ile daha küçük boyutlu kristaller oluşmakta ve elektrotun yüzey alanı artmaktadır. Ni-Pd alaşımının etkinliğine karşın yüzeyinde pasif NiO 'lerin oluşumundan dolayı çalışılan koşullarda Ni tek başına metanol oksidasyonu için etkin olmamaktadır. Aynı metanol derişiminde H_2SO_4 derişiminin artması ile ve aynı H_2SO_4 derişiminde metanol derişiminin artması ile sistemdeki aşırı gerilimler düşmektedir. Elektrotun kararlılığının zamanla değişimini incelemek amacıyla sisteme sabit 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğu 100 saat boyunca uygulanmış ve zamanla aşırı gerilim kaydedilmiştir. Elektrotun etkinliğinin zamanla kararlı olduğu ayrıca belirlenmiştir.

Niu L., Li Q., Wei F., Chen X., Wang H., (2003), Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde kaplama teknikleri kullanılarak polianilin sentezlenmiş ve polimer matriksi içine Pt tanecikleri çöktürülerek hazırlanan elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile incelenmeye çalışılmıştır. Elde edilen impedans eğrilerine göre her iki Pt

çöktürülmüş ve çöktürülmemiş elektrotlarda yüksek frekans bölgesinde Faradaik olayı işaret eden basık bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde difüzyondan kaynaklanan Warburg özellik oluşmuştur. Bu eğrilere uygun eşdeğer devre modelleri önerilmiştir. Elde edilen polarizasyon dirençleri karşılaştırıldığında Pt çöktürülmüş polianilin elektrotun direnç değerlerinin Pt çöktürülmemiş elektrottun dirençlerinden düşük çıktığını ve sabit faz element değerlerinin de yüksek çıktığını bulmuşlardır. Dirençlerdeki bu düşüşün polianilin matriksi içine çöktürülen platin taneciklerinin yük transferini hızlandırdığını dolayısıyla dirençleri düşürdüğünü ileri sürmüşlerdir. Hazırlanan elektrotların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenerek, platin çöktürülmüş polianilin örneğinde, yüzeyde platin partikülleri açıkça görülmektedir.

Jafarian M., Mahjani M.G., Heli H., Gobal F., Khajehsharifi H., Hamed M.H. (2003), Bu çalışmada camı karbon elektrot yüzeyine kobalt hidroksitler modifiye edilerek hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Kobalt hidroksit tartarat iyonlarının yardımı ile camı karbon elektrot yüzeyinde çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrot için metanol oksidasyonu dönüşümlü voltametri, kronoamperimetri ve impedans spektroskopisi yöntemleri ile çalışılmıştır. Metanollü ortamda kobalt hidroksit çöktürülmüş elektrotta oksidasyon pik akımının arttığı görülmüştür. Co türlerinin varlığında, oksidasyonun Co(IV) türleri yardımı ile gerçekleştiği belirtilerek mekanizma aydınlatılmıştır.

Abdel Rahim M.A., Hameed R.M.A., Khalil M.W. (2004), Bu çalışmada alkali ortamda metanolün elektro-oksidasyonu için katalizör olarak Ni kullanımı dönüşümlü voltametri tekniği ile çalışılmıştır. Grafit üzerinde sadece nikel çöktürüldüğünde metanol oksidasyonu için katalitik aktivite gözlemlenmiş fakat Ni ile çalışıldığında bu etki gözlemlenmemiştir. Grafit yüzeyine nikeli asidik NiSO_4 çözeltisi kullanılarak potansiyostatik ve galvanostatik teknikler kullanılarak çöktürmüşlerdir. C/Ni elektrodun katalitik aktivitesinin grafit yüzeyine çöktürülen Ni miktarı ile değiştiğini belirtilmiştir.

Heli H., Jafarian M., Mahjani M.G., Gobal F. (2004), Bu çalışmada alkali ortamda bakır elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla dönüşümlü voltametri ve kronoamperimetri tekniklerinden yararlanılmıştır.

Yapılan çalışmada metanol oksidasyonun mekanizması aydınlatılarak oksidasyonun Cu^{III} türleri yardımı ile gerçekleştiği söylenmiştir. Bakır elektrotta metanol oksidasyonu 550 mV da başlamıştır.

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

Golikand A. N., Shahrokhian S., Asgari M., Maragheh M. G., Irannejad L., Khanchi A. (2005), Bu çalışmada alkali ortamda nikel dimetil glioksim kompleksi nikel disk elektrot düzeyine modifiye edilerek metanol oksidasyonu için katalitik etkisi araştırılmıştır. Elektrodun katalitik etkinliği dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Düşük metanol derişimlerin de Ni(III) türlerinin oksidasyona olanak sağladığı söylenmiştir. Ayrıca ligand konsantrasyonun, sıcaklığın, tarama hızının, ortam sıcaklığının metanol oksidasyonuna etkisi çalışılmıştır. Sonuçlar Ni/NiODMG elektrodun alkali ortamda metanol oksidasyonu için iyi katalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca ortam sıcaklığının artması, metanol derişiminin artması, tarama hızının artması metanol okidasyonunda gözlenen pik akımını artırmaktadır.

Dicks A. L. (2006), Karbon prosesleri yakıt hücre yapımlarında kullanmak için elektriksel ve yapısal özellikleri nedeniyle ideal bir materyaldir. Alkali, fosforik asit ve proton değişim membran yakıt hücrelerinde (PEMFC ler) karbon, biopolar tabaka ve gaz-difüzyon tabakasını oluşturmada kullanılmıştır. Katalizör tabakalarında aktif metaller için destek olarak aktivite gösterebilirler. Direk karbon yakıt hücrelerinde (DCFC), karbonun yanma enerjisi % 100 termodinamik verimle elektriksel güce dönüştürülmüştür.

Zhao Y., Yifeng E., Fan L., Qiu Y., Yang S., (2007), Bu çalışmada çok duvarlı karbon nano tüp üzerine elektrokimyasal çöktürme prosesi kullanılarak ayrı ayrı Pt (Pt/MWCNT) ile yeni hazırlanan Pt-Ni (PtNi/MWCNT) bir arada çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotların yüzey yapısı TEM, XRD, EDX ve yapıda az miktarda olabilecek Pt(0), Ni(0), Ni(OH)₂, NiOOH ve NiO’i tespit edebilmek için XPS yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik etkisi dönüşümlü voltamogramlar ve kronoamperometrik eğriler ile incelenmiştir. Voltametrik bulgulara göre PtNi/MWCNT elektrotun oksidasyon akım değerleri Pt/MWCNT elektrotunkinden daha yüksek olmaktadır. Ayrıca I_f/I_b oranı (CO toleransı) PtNi/MWCNT elektrotunda daha yüksek olarak ölçülmüştür. Bu, elektrot üzerinde CO zehirlenmesinin düşük olduğu anlamına gelmektedir. CO toleransının PtNi/MWCNT elektrotunda yüksek çıkmasının nedeni ileri tarama sırasında karbonlaşmış ara türlerin CO₂’ e gidişte ikili metal mekanizmasının daha düşük bir CO zehirlenme etkisinin oluşturmamasından kaynaklanması düşünülmektedir. Bir saat boyunca sistemden geçen akımın zamanla değişimi her iki elektrot üzerinde kronoamperometri tekniğiyle araştırılmış ve oksidasyon etkinliğinin PtNi/MWCNT elektrotunda % 70 daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Danaee M., Jafarian F., Forouzandeh F., Gobalb M.G. (2008), Ni ve NiCu alaşımlı modifiye camı karbon elektrotlar (GC/Ni ve GC/NiCu) galvonostatik yöntemle oluşturulmuş ve alkali çözelti içindeki metanol oksidasyonunun elektrokatalitik aktiviteleri ve redoks süreci incelenmiştir. Dönümlü voltametri çalışmalarında, metanol varlığındaki NiCu alaşımlı modifiye elektrot, metanol oksidasyonu için daha iyi yanıt vermiştir.

Xu C., Tian Z., Chen Z., Jiang S. (2008), Titanyum üzerine Pt/Co ve Pt/Mn çöktürülmüştür. Bu elektrotlarda metanollü ve etanollü ortamlardaki elektrooksidasyon incelenmiştir. Metal çöktürülmüş elektrotlarda 1 M KOH içeren 1 M metil alkol veya 1 M etanol içindeki dönüşümlü voltamogramlarına göre pik potansiyelleri en yüksek Pt/Co elektrotta daha sonrada Pt/Mn elektrotta olduğu görülmüştür. Pik potansiyellerin bu kadar yüksek olmasının nedenini metallerin sinerjistik etkisi ile açıklamışlardır. Elde edilen metal çöktürülmüş elektrotlar poröz

bir yapıya sahip olup Pt/Co elektrotunun alkali ortamdaki metanol oksidasyonu katalitik etkinliğinin daha yüksek ve daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhao H., Li L., Yang J., Zhang Y. (2008), Çok duvarlı karbon nano tüp yüzeyinde Co, Pt ve Pd metallerinden yararlanılarak yer değiştirme reaksiyonu ile Co@Pt-Ru/MWCNT katalizör hazırlanmıştır. Çalışmada karbon nano tüpler 6 M HNO₃ 8 saat boyunca muamele görmüş yıkanıp 60 °C kurutulduktan sonra 12 saat vakum altında bekletilmiştir. Daha sonra Co, Pt ve Pd metalleri ayrı ayrı nanotüp yüzeyine mikroemilsiyon yöntemi ile çöktürülmüştür. Hazırlanan bu katalizörün metanol oksidasyonundaki katalitik etkisi dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak araştırılmıştır. Yüzeyin karakteristiği ise EDX ve XRD ölçümleri ile belirlenmiştir. Sonuç olarak hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonu için yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğu söylenmiştir.

Yi, Q. F., Huang W., Yu W. Q., Li L., Liu X. P., (2008), Hidrotermal metod kullanılarak farklı nikel miktarları içeren titanyum destekli nikel-kalay elektrotlar (Ni-Sn/Ti) hazırlanarak bazik ortamda bu elektrotların metanol oksidasyonuna etkisi çalışılmıştır. Elektrotların yüzey görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Katalitik etki ise dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kromamperometri teknikleriyle açıklanmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltametri bulgularına göre en yüksek akım yoğunluğu Ni₈Sn/Ti elektrot üzerinde oluşurken en düşük aşırı gerilim yine bu elektrot üzerinde elde edilmiştir. EIS eğrileri farklı anodik potansiyellerinde ve metanol derişimlerinde alınmıştır. Elde edilen tüm impedans eğrilerinde bir basık yarım daire oluşmuş ve bu eğrilerin çapı potansiyelin ve metanol derişiminin artmasıyla düşmüştür.

Kumar K.S., Haridoss P., Seshadri S.K., (2008), Ni-Pd alaşım katalizörlerinin geniş bir bileşim oranında, alkali koşullarda metanol oksidatif yakıt hücrelerinde anot materyali olarak kullanmak için elektrodposit ile hazırlanmıştır. Elektrokatalizörlerin yapısal karakterizasyonu, Ni-Pd katalizörleri nanokristalli, basit fazlı ve kübik materyalli yüzey, alaşımın katı çözültiden oluştuğuna işaret etmektedir. Alaşımın bileşimsel analizi, paladyum bileşimli alaşım akım yoğunluğundaki azalmayla arttığına işaret etmektedir. Alaşımın bileşimindeki bu değişim X-ray difraksiyon piklerindeki kaymayla sonuçlanır. X-ray

difraksiyonundan hesaplanan d-aralığındaki yüzde kayma, alaşımdaki paladyumun yüzdesiyle uyumludur. Hazırlanan elektrokatalizörler alkali ortamda metanol oksidasyonu için aktiftir.

Solmaz R. (2009) (Tez Danışmanı: G. Kardaş), Bu çalışmada geleceğin enerjisi taşıyıcısı olarak düşünülen hidrojenin elde edilmesinde ve metanollü yakıt pillerinde kullanılmak üzere elektrokatalitik elektrot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hidrojen gazı üretimi için bakır yüzeyi değişik oranlarda NiCo, NiCu, NiFe ve değişik oranlarda üçlü NiCoZn, NiCuZn ve NiFeZn ile kaplanarak ve en uygun metal miktarları belirlendikten sonra en iyi elektrot yüzeylerine eser miktarda Pt, Pd ve Ag çöktürülerek yüzey karakteristikleri SEM ve EDX ile analiz edilmiştir. Hidrojen gazına katalitik etki katodik akım potansiyel eğrileri ve EIS yöntemiyle araştırılmış olup, en etkin ve zamanla kararlı elektrotun NiFeZn-Pt olduğu belirtilmiştir. Cu, Cu/Ni ve Cu/NiCuZn elektrotlarda metanol oksidasyon özellikleri dönüşümlü voltametri, EIS ve zamanla kararlılığı kronoamperometri teknikleriyle araştırılmış olup, derişimin, sıcaklığın ve tarama hızının etkisi incelenmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltametri bulgularına göre tarama hızıyla, derişimin ve sıcaklığın artmasıyla pik akımlarının arttığı söylenmiştir. EIS verilerine göre direnç değerleri en düşük Cu/NiCuZn elektrotta olduğu ve bu elektrotun kronoamperometri sonuçlarından akım değerlerinin en yüksek yine bu elektrotta olduğu belirlenmiştir.

Wang M., Liu W., Huang C., (2009); Metanol elektrooksidasyon reaksiyonu, KOH/CH₃OH çözeltisinde karbon üzerine Pd-nikel oksit nanokatalizörünün dağıtılması ile çalışılmıştır. X-ray difraksiyonu (XRD) ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleri, PdNiO/C katalizörünü karakterize etmek için kullanılmıştır. Metanol oksidasyon reaksiyonunun elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ve tafel eğrileri ile toz-mikroelektrodunda ölçülmüştür. Sonuçlar, NiO eklenmesi ile PdNiO/C katalizörünün zehirleneme etkisini artırdığını, ancak reaksiyon mekanizmasının değişmediğini göstermiştir. PdNiO/C katalizörünün zehirleneme etkisi üç yolla artırılabilir: (1) katalizör yüzeyindeki NiOOH, metanol oksidasyonu için katalizör bileşiminin aktivitesini artırır; (2) metanol dehidrasyonu için NiO'in katalitik rolü; (3) metanol oksidasyonu için (düşük oksidasyon bölgelerinde) aktif türler-PdO'in miktarıdır.

Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G., (2009), Bu çalışmada camsı karbon elektrot (GC) üzerine çöktürülmüş nikel ve nikel-bakır elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak bazik ortamda araştırılmıştır. Ni/GC elektrotta 0,64 V'ta 0,1-1 M metanol derişimlerinde elde edilen impedans diyagramlarında yüksek ve düşük frekans bölgelerinde iki basık yarım dairenin oluştuğunu ilk yarım dairenin yük transfer direncini ikinci yarım dairenin ise elektrot yüzeyine adsorbe olan ara ürünlerin direncini içerdiğini söylemişlerdir. İmpedans diyagramları uygun eşdeğer devre önerilerek fit edilmiştir. NiCu/GC elektrotun impedans eğrisinde aynı potansiyelde 0,1, 0,4 ve 0,7 M metanol derişimlerinde negatif impedans diyagramlarının oluştuğunu ve bunun sebebinin ise yüzeyin pasifleşmesiyle ilişkili olabileceğini ifade etmişlerdir. 0,7 M metanol derişimlerinde ve 0,47 V ve daha düşük potansiyellerde alınana diyagramlarda iki tane geniş basık yarım dairelerin oluştuğunu ve dirençlerin büyük olmasını da yavaş oksidasyon kinetiğine bağlamışlardır. 0,47-0,55 V' taki eğrilerde indüktif etkinin, 0,59-0,64 V' ta ise negatif impedansların oluştuğu görülmüştür. Sonuç olarak düşük potansiyel aralığında metanol oksidasyonun hız belirleyici, yüksek potansiyel aralığında adsorbe türlerin oksidasyonun hız belirleyici olabileceğini belirtmişlerdir.

Abdel Hameed R.M., El-Khati K.M. (2010), Karbon elektrot üzerine Ni-P ve Ni-Cu-P ikili ve üçlü kompozit kaplamaları elektroless olarak oluşturarak 0,1 M KOH ortamda metanol oksidasyonuna katalitik ekti araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların yüzey görüntüleri SEM ile metalik bileşimler ise EDX ile belirlenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar ve kronoamperometri teknikleriyle oksidasyon etkinlikleri araştırılmıştır. Çöktürme şartlarının (çöktürme süresi, pH ve sıcaklık) oksidasyona olan etkisi ayrıca araştırılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan redoks türlerinin yüzey kaplanması hesaplanarak her iki elektrotun tek tabakalı olduğu söylenmiştir. Pik potansiyelinde her iki elektrotun oksidasyon özelliği difüzyon kontrollüdür. En yüksek akımın NiCuP/C elektrotta olduğu bulunmuştur. Çöktürme şartları bakımından en uygun şartların 90 °C ve pH' nın 9 olduğu belirtilmiştir. Katalitik etkinliğin NiCuP/C elektrotta yüksek olmasını α/γ -NiOOH' in düşük miktarda ve β/β -NiOOH' in kararlı bir yapıya sahip olması ile açıklamışlardır.

Danaee I., Jafarian J M., Mirzapoor A., Gobal F., Mahjani M.G. (2010), Bu çalışmada grafit elektrot üzerine nikel ve nikel-mangan bir arada kaplanmış ve 1,00 NaOH ortamında metanol oksidasyonuna katalitik etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların yüzey görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Oksidasyon etkisi ise dönüşümlü voltamogramlar, EIS ve kronoamperometri teknikleriyle açıklanmaya çalışılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan redoks türlerinin yüzey kaplanması ve elektron transfer katsayısı hesaplanmıştır. Pik potansiyelinde olayın difüzyon kontrollü olduğunu söylemişlerdir. Metanol oksidasyonuna metanol derişiminin etkisi çalışılmış artan derişimle oksidasyon akımlarında artış olmuştur. Kronoamperometri tekniğiyle difüzyon katsayısı hesaplanarak olayın difüzyon kontrollü olduğu burada da belirtilmiştir. Elektrotların EIS davranışlarında G/NiMn elektrot için 0,65 V' ta iki basık yarım dairenin oluştuğunu ve birincisinin yük transferinden ikincisinin ise adsorplanan türlerden kaynaklandığını söylemişlerdir. Elde edilen impedans eğrilerinin direnç değerleri artan metanol derişimiyle düşmüştür.

Pan L., Xu M., Zhang Z., (2010), Bu çalışmada metal oksitler ve metal-kobalt-oksitler (Metal=Cu, Ni, Zn ve Cd)' in bazik ortamda para-nitro fenolün oksidasyon etkinliği çalışılmıştır. Kompozit oksitlerdeki metal:Co oranı 1:2 olarak tutulmuştur. Sentezlenen oksit yapılar SEM, TGA, XRD ve TEM ile karakterize edilmiştir. p-nitro fenol içinde elde edilen oksidasyon karakteristiklerinde ise öncelikle bu oksit yapılar camsı karbon elektrot (GC) üzerinde oluşturulduktan sonra dönüşümlü voltametri ile araştırılmıştır. NiO ve Co₃O₄ bazik ortamda yüksek etkinlik gösterirken, CdO ile ZnO düşük katalitik etkinlik göstermişlerdir. Bunun aksine tüm metal-kobalt oksitlerin katalitik etkinliğinin yüksek olduğu bulunmuştur. Elde edilen etkinlik sırası Cu-Co-oksit, Ni-Co-oksit, Cd-Co-oksit ve Zn-Co-oksit şeklindedir.

Wang Y., Sheng M. Z., Yang H., Jiang S. P, Li C. M. (2010), Karbon siyah destekli Pd-Ag bimetalik katalizörü borhidrür indirgeme tekniği kullanılarak farklı Ag miktarlarında Ag ve Pd' un tuzları karbon siyahı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda Ag içeren bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı katalitik etkisi 1,00 KOH içeren 1,00 metanol çözeltisinde araştırılmıştır. Oksidasyon etkinlikleri dönüşümlü voltametri tekniği ve kronoamperometri yöntemleriyle

açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltametri bulgularından yapıdaki Ag miktarının değiştirilmesi oksidasyon etkinliğini değiştirmiştir ve en uygun Ag miktarının Ag:Pd 1:1 olan Pd-Ag(1:1)/C katalizörde olduğunu saptamışlardır. Bu elektrot üzerinde metanol oksidasyon akımları daha yüksek çıkarken, oksidasyon potansiyeli daha negatife kayarak oksidasyonun daha erken potansiyellerde gerçekleşmesini sağlamıştır (oksidasyon aşırı gerilimini düşürmüştür). Ayrıca oksidasyona sıcaklığın etkisi çalışılmış olup bu elektrot üzerindeki aktivasyon enerjisinin diğer katalizörlerden daha düşük çıktığını bulmuşlardır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey yapıları XRD ve TEM ile analiz edilmiştir.

Wanga Y., Wang X., Li C. M. (2010), Bu çalışmada Pd/C ve Pd-Co/C katalizörler basit eş zamanlı indirgenme reaksiyonundan yararlanılarak sodyum bor hidrür çözeltisinde hazırlanmış ve metanol oksidasyonu için katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojileri ve yapıları XRD, EDX ve TEM ile aydınlatılmıştır. Pd-Co/C katalizörünün hazırlanması için en uygun mol oranı (8:2) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Pd-Co/C katalizörün Pd/C den daha aktif olduğu söylenmiştir.

Cao H., Wang Z., Hou G., Zheng G. (2010), Bu çalışmada TiO₂ nano tüp destekli Ni-B katalizör hazırlanmıştır. Ni-B farklı mol oranlarında karıştırılarak elektrokimyasal bir yöntem uygulanmadan TiO₂ nano tüp üzerinde çöktürülmüştür. Katalizörün metanol oksidasyonuna katkısı farklı derişimlerde metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde araştırılmıştır. Katalizörün yüzey yapısı FESEM ile aydınlatılmış, metanol oksidasyonuna katkısı ise dönüşümlü voltametri tekniği ile çalışılmıştır. Sonuç olarak hazırlanan katalizörün alkali ortamda metanol oksidasyonunu katalizlediği söylenmiştir.

Nezhad G. K., Dorraji P. S., (2010), Bakır klorür modifiyeli bakır elektrodun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi araştırılmıştır. Katalizörlerin yüzey yapısı SEM ile aydınlatılmış, metallerin miktarları ise EDX ile belirlenmiştir. Metanol oksidasyonun araştırılması için ise dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Oksidasyon çalışmaları farklı miktarlarda metanol içeren 0,1 M NaOH çözeltisinde çalışılmış ve artan metanol derişimi ile oksidasyon için gözlemlenen pik akımının da arttığı görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde bakır

klorür modifiyeli bakır elektrodun metanol oksidasyonu için iyi katalitik etkinliğe sahip olduğu söylenmiştir.

Jiang Q., Jiang L., Qi J., Wang S., Sun G., (2011), Karbon üzerine elektroless olarak değişik Pt miktarlarında $Pt_{(1,2,3)}Pb/C$ kompozit elektrotlar hazırlayarak elektrotları TEM, XRD ve EDX teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Hazırlanan elektrotların metanol oksidasyon reaksiyonu 1,00 NaOH içeren 1,00 metanol çözeltisinde araştırılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltametri bulgularına göre Pt/C elektrota göre tüm kompozit elektrotların oksidasyon potansiyeli daha negatife kaymış olup, akım değerleri oldukça artmıştır. Bu da kompozit elektrotların alkali ortamda tekli elektrota kıyasla çok daha aktif olduğunu göstermektedir. Elektrotların zamanla kararlılıkları kronoamperometri tekniğiyle araştırılmış ve tüm kompozit elektrotların akım değerleri Pt/C elektrotundan daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kompozit elektrotların daha etkin olmasının nedenini Pt ve Pb' un yapı içerisinde birbiriyle etkileşmesi sonucu metanol oksidasyon reaksiyonunun hızının arttığını söylemişlerdir.

Hassan H.B., Abdel Hamid Z., (2011), Bu çalışmada karbon elektrot üzerine Ni-B çöktürülmüş ve bu şekilde hazırlanan karbon mazlemesinin metanol ve etanol oksidasyon özellikleri NaOH ortamında araştırılmıştır. Yapıda bulunana bor miktarı ICP-EMS yöntemiyle belirlenmiş olup % 5 civarındadır. Çöktürme zamanının metanol ve etanol oksidasyonu üzerindeki etkisi ayrıca araştırılmıştır. Yapısal özellikler XRD ve SEM ile aydınlatılmıştır. Metanol ve etanol oksidasyon karakteristikleri dönüşümlü voltametri ile açıklanmıştır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre en uygun çöktürme zamanın 60 dakika olduğu belirlenmiştir. Bu teknik ile farklı çöktürme zamanlarıyla elde edilen katalizörlerin redoks türlerinin yüzey kaplanma miktarları bulunmuş ve yüksek tarama hızlarında akımın doğrusal değişimini oksidasyon prosesinin difüzyon kontrollü olduğuyla açıklamışlardır. Her iki alkol derişiminin değiştirilmesiyle oksidasyondaki değişim incelenmiş ve alkol derişimlerinin artırılmasıyla oksidasyon pik akımlarında artma gözlenmiştir. 60 dakika çöktürme zamanı uygulanan elektrotun katalitik etkisi farklı alkolde incelenmiş ve en iyi katalitik etkinin metanol olduğu belirtilmiştir.

Asgari M., Garagheh M. M., Davarkhah R., Ohrsabi L. E., Golikand A. (2011), Camsı karbon elektrot üzerine Ni-Co dönüşümlü voltametri ile sentezlenmiştir. Hazırlanan elektrotta Co içeriği sabit kalacak şekilde değişik miktarlarda Ni eklenmiştir. Metanol oksidasyonuna katalitik etki bazik ortamda dönüşümlü voltametri tekniği, Tafel eğrileri, kronoamperometri ve EIS teknikleriyle araştırılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlara göre en yüksek pik akımı Ni:Co 4:1 oranında elde edilmiş olup, yapı içerisinde nikel miktarının artırılması pik akımını arttırmıştır. Bununla beraber bu oranda hazırlanan elektrotun oksidasyon potansiyeli diğer elektrotla kıyasla daha negatif değerdedir. Daha negatif olması aşırı gerilimin bu elektrot üzerinde daha düşük olduğunu gösterir. Farklı metanol derişimlerinde Tafel eğrileri ve dönüşümlü voltamogramlar alınmış ve en yüksek akımın en yüksek metanol derişimi olan 0,15 M' da elde edilmiştir. En etkin elektrottun farklı metanol derişimlerinde 0,45 V' ta impedans eğrileri alınmıştır. Metanolsüz ortamda dirençler çok yüksek iken metanol eklenmesiyle birlikte dirençlerde düşerken, derişimin artmasıyla direnç değerleri daha da düşmüştür. Kronoamperometrik sonuçlara göre ise oksidasyon prosesinin tersinmez olduğunu söylemişlerdir.

Telli E., (2011) (Tez danışmanı G.Kardaş), Grafit yüzeyine farklı akım yoğunluklarında ve kalınlıklarda nikel kaplanarak metanol oksidasyonu için elektrot hazırlanmıştır. En uygun kaplama şartları belirlendikten sonra grafit yüzeyine Ni ve Zn farklı oranlarda kaplanmıştır. Grafit elektrot üzerinde oluşturulan NiZn kaplama, uygun elektrokatalitik yüzey oluşturmak ve metanol oksidasyonunda kullanılmak üzere çinkoları uzaklaştırmak için, derişik alkali çözelti (% 30 NaOH) içinde 24 saat bekletilmiştir. Çinko uzaklaştırılmış elektrot üzerine, metanol oksidasyonu için katalitik etki sağlayacak düşük miktarda soy metaller (Pt, Pd, Ru, Ag) çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlarda metanol oksidasyonu dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile 1,00 M KOH içeren 1,00 M metanol içerisinde araştırılmıştır. Alkali uzaklaştırmadan sonra kaplamaların kimyasal bileşimi enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisiyle belirlenmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile araştırılmıştır. Kaplamaların metanol oksidasyonu, kaplamalardaki metal oranına, kaplama akım yoğunluğuna ve kalınlığına bağlı olduğu görülmüştür.

C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt kaplamalar sıkı ve gözenekli yapıya sahip olmasının yanı sıra alkali ortamda metanol oksidasyonu için iyi elektrokatalitik etkinliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Vázquez-Gómez L., Verlato E., Cattarin S., Comisso N., Guerriero P., Musiani M. (2011), Bu çalışmada metanol oksidasyonu için iki basamakta çöktürme yapılarak katalizör hazırlanmıştır. Poröz kobalt tabaka, sülfat ve klorür çözeltilerinde sağlanan Co^{+2} iyonlarının çöktürülmesi ile elde edilmiştir. Daha sonra Pd bu tabaka üzerine, PdCl_2 çözeltisinden, herhangi bir elektrokimyasal işlem uygulanmadan çöktürülmüştür. Bu şekilde hazırlanan Pd modifiyeli Co elektrot metanol oksidasyonunda anot olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Pd modifiyeli Ni elektrot ile kıyaslanmıştır. Kıyaslamalar dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılmıştır. Sonuçlar Pd modifiyeli Co elektrodun, Pd modifiyeli Ni elektrottan daha yüksek katalitik etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Wang H., Wang R., Li H., Wang Q., Kang J., Lei Z., (2011), Bu çalışmada, Pt ve PdC' den yararlanılarak karbon destekli nanopartiküller (PdCu@Pt/C) hazırlanmıştır. İç-tabaka yapısı aktarmalı elektron mikroskopu, X-ray difraksiyon, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri ile karakterizasyon yapılmıştır. PdCu@Pt/C elektrot oksijen indirgenmesi ve metanol oksidasyonunda aktif olarak görev yapmaktadır. Sentez yolları oldukça kolay ve ekonomiktir. Düşük maliyet ve yüksek aktiviteyle sahip katalizörün üretimi uygundur.

Amin R.S., El-Khatib K.M., Abdel Hameed R.M., Souaya E. R., Mohamed Etmand A. (2011), Bu çalışmada, asidik ortamda metanol oksidasyonunun araştırılması için çok duvarlı karbon nano tüp üzerine Pt-Co nano partiküller sentezlenmiştir. Pt ve Pt-Co in nano tüp yüzeyine sentezi NaBH_4 in indirgenme ayracı olarak kullanıldığı emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörün kimyasal yapısında, morfolojisine ve partikül büyüklüğüne NaBH_4 ün etkisi araştırılmıştır. Pt-Co nano tüp yüzeyine 2-5 nm boyutlarında çöktürülmüştür. Ve bu TEM ile ölçülmüştür. Elektrokimyasal aktivitler ise dönüşümlü voltametri, krontamperimetri teknikleri ile aydınlatılmıştır. Sonuçlar hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonunu iyi bir şekilde katalizlediğini göstermektedir.

Döner A. (2012) (Tez danışmanı G.Kardaş), Bu çalışmada Ni, Cd, NiCd ve NiCdZn grafit yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Elektrotların yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Metanol oksidasyonu için hazırlanan elektrotların katalitik etkisi 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri teknikleri ile çalışılmıştır. Kaplamaların metanol oksidasyon aktivitesinin kaplamaların metal oranına, akım yoğunluğuna ve kaplama süresine bağlı olduğu bulunmuştur. Çinko uzaklaştırılmış NiCdZn kaplamalar sıkı ve gözenekli yapıya sahip olmasının yanı sıra alkali ortamda metanol oksidasyonu için iyi elektrokatalitik aktiviteye sahiptir.

Escudero-Cid R., Herná'ndez-Ferna'ndez P., Pe'rez-Flores J.C., Rojas S., Garcia-Rodr'iguez S., Fata's E., Oco'n P. (2012), Bu çalışmada karbon destek üzerine PtCoRu nano partiküller sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörün metanol oksidasyonunda katot olarak kullanılırken, ticari olarak temin edilen PtRu/C anot materyali olarak kullanılmıştır. Hazırlanan elektrod impedans eğrileri alınarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar PtCoRu elektrodun PtRu/C elektrottan 5 kat daha fazla dayanıklı olduğunu göstermiştir.

Huang Y., Cai J., Guo Y., (2012), Bu çalışmada Pt,Pb ve MnOx karbon nanotüp yüzeyinde PtPb/MnOx şeklinde oluşturulmuştur ve metanol oksidasyonu için katalitik etkisi araştırılmıştır. Bu katalizörün etkinliği PtPb-CNT, PtMn-CNT ve Pt-CNT ile kıyaslanmıştır. Hazırlanan katalizörün yüzey yapısı TEM ile aydınlatılmış. Metanol oksidasyonu, dönüşümlü voltametri, akım-zaman ve akım-potansiyel eğrilerinden yararlanılarak araştırılmıştır. Çalışmada katalizörde bulunan Pb un oksidasyon sırasında oluşan ara ürünlerinde oksidasyona katılmasını sağlayarak oksidasyon kinetiğini artırdığı MnOx in ise proton iletimi sağlayarak oksidasyondaki hidrojen indirgenmesini kolaylaştırdığı söylenmiştir. Sonuç olarak hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonunu hızlandırdığı söylenmiştir.

3. MATERYAL ve METOD**3.1. MATERYAL**

Elektrolit : 1,00 M KOH

1,00 M KOH + 0,25 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,50 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,75 M CH₃OH

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

Çözeltiler yukarıdaki derişimlerde, Merck marka kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

Elektrotlar:

Çalışma Elektroları: Bakır (Cu) (0,283 cm²),

Nikel kaplı bakır (CuNi),

Kobalt kaplı bakır (CuCo),

Nikel-çinko kaplı bakır (CuNiZn),

Nikel-çinko kaplı bakır (çinko uzaklaşmış) (CuNi(Zn)),

Kobalt çöktürölmüş nikel-çinko kaplı bakır(CuNi(Zn)Co),

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

Karşı Elektrot : Platin levha (2 cm²)

Nikel Anot : Ni ve NiZn kaplamalarda anot olarak kullanılmıştır.

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

Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research (Model 362)): Metallerin kaplama ve çöktürölmesinde kullanılmıştır.

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

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (Carl Zeiss Leo 440 SEM Instrument): Elektrotların yüzeylerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) (Veeco): Elektrotların yüzeylerinin incelenmesinde kullanılmıştır

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

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

Mekanik Parlatıcı: Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Kaplamalar sırasında banyo çözeltisinin karıştırılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Bakır çubuklar yaklaşık 5 cm uzunluklarda kesilerek bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotların yüzeyi özel olarak hazırlanacak kaplama banyolarında elektrokatalitik etkinliği yüksek geçiş metalleri ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar anot olarak kullanılmıştır.

Bakır yüzeyini nikel ile kaplamak için bakır zımparalandıktan sonra saf sudan geçirilip bekletilmeden nikel kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyosunun bileşimi: %30 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1,25 H_3BO_3 pH= 3,5 dir. Kaplamalar üç elektrot tekniği ile Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362) kullanılarak sabit akımda yapılmıştır. Kaplamalarda nikel karşı elektrot ve Ag, AgCl/Cl⁻ referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında ve banyo çözeltisi sabit hızda karıştırılarak yapılmıştır. Elektrot daldırıldıktan sonra bekletilmeden kaplamalar yapılmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yaklaşık olarak belirlenmiştir. Bakır elektrotun yüzeyi nikel ile

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

Nikel-çinko banyosu hazırlamak için nikel banyosuna farklı miktarlarda (% 0,1; % 1 ve % 10) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. % 30,00 luk NaOH çözeltisinde çinkolar uzaklaştırılmıştır. Nikel-çinko kaplı bakır elektrotu hazırlamak için bakır zımparalanıp saf sudan geçirildikten sonra nikel-çinko banyosuna daldırılmıştır. Banyo çözeltisinin bileşimi: %30 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1,25 H_3BO_3 ve %1 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dir. Kaplama üç elektrot tekniği ile Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362) kullanılarak sabit akımda yapılmıştır. Kaplamalarda nikel karşı elektrot ve Ag, AgCl/ Cl^- referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında ve banyo çözeltisi sabit hızda karıştırılarak yapılmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yaklaşık olarak belirlenmiştir. Kaplama sonunda elektrot banyodan çıkarılıp öncelikle bir süre 1,00 M NaOH çözeltisi içerisinde bekletilip sonrasında ise toplamda 24 saat olacak şekilde %30'luk NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda elektrot çıkartılıp saf sudan geçirildikten sonra elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

CuNiZn elektrodunu yüzeyine kobalt çöktürmek için %1 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ banyosu kullanılmıştır. Çöktürme yapılan elektrotlar için farklı miktarlarda madde yüzeye çökecek şekilde üç elektrot tekniği ile CuNiZn elektrot üzerine farklı sürelerde ve farklı akım yoğunluklarında çöktürme işlemi yapılmıştır. Çöktürme sonunda elektrotlar saf sudan geçirilip çözeltiye daldırılarak bekletilmeden ölçümler yapılmıştır.

3.2.2. Elektrotların Karakterizasyonu

Bütün elektrotlar dönüşümlü voltametri, SEM, AFM ve EDX teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bakır yüzeyinde kaplamalar oluşturulduktan sonra kaplamanın

bulunduğu yüzeyden yaklaşık 2 mm kalınlığında kesilerek SEM, AFM ve EDX analizleri yapılmıştır.

3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Çalışma elektrotlarının metanol oksidasyonuna etkisi dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri kronoamperometrik ve kronopotansiyometrik teknikler ile 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltilerinde 298 K’de incelenmiştir. Bütün elektrokimyasal ölçümler CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl⁻ referans elektrot kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar CHI 660 D elektrokimyasal analiz cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar 1,00 M KOH çözeltisinde ve farklı derişimlerde metanol içeren 1 M KOH çözeltilerinde hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri aralığında değişik aralıklarda, değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹), değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) ve değişik metanol derişimlerinde (0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) elde edilmiştir.

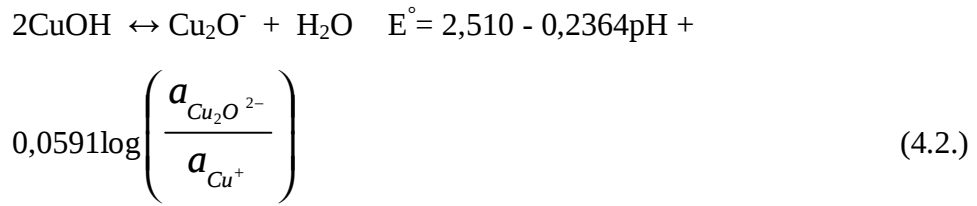
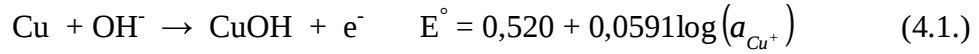
EIS ölçümleri metanolün yükseltgendiği potansiyelde 10⁵-10⁻³ Hz frekans aralığında sisteme 5 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Her elektrot için yaklaşık metanolün yükseltgendiği potansiyel (0,5 V) sisteme uygulanarak akımın zamanla (I-t) değişimi belirlenmiştir. Kronopotansiyometrik ölçümler için sisteme 7 mA cm⁻² sabit akım uygulanmıştır. Elektrotlar çözeltiliye daldırıldıktan sonra bir saat bekletilerek yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir (1 mV s⁻¹).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

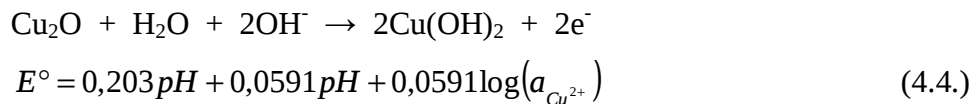
4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

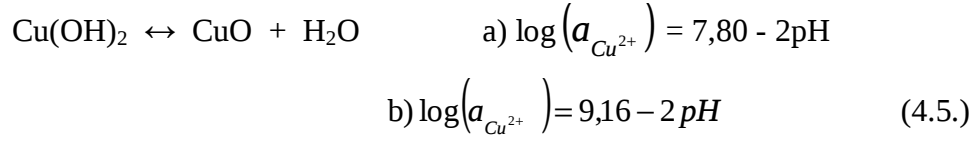
4.1.1. Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları

Bakırın (Cu) 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mVs⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen voltamogramda pozitif yönlü tarama sırasında -0,413 V (A1), -0,172 V (A2) ve +0,576 V’ta (A3) olmak üzere üç tane anodik pik oluşmaktadır. A1 piki Cu/Cu⁺ redoks çiftine karşılık gelmektedir (Burke ve ark, 1999). Bakırın sulu ortamdaki termodinamik verilerinden, anodik polarizasyon sırasında nötral ve alkali çözeltelerde Cu⁺, Cu²⁺, HCuO²⁻, ve Cu₂O⁻ gibi çözünebilir bakır kompleksleri oluşabilir. Bu türlerin yapısı ve miktarı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Burke ve ark., 1999). Çalışılan pH’da ara ürün CuOH, Cu₂O’ya dönüşmektedir.

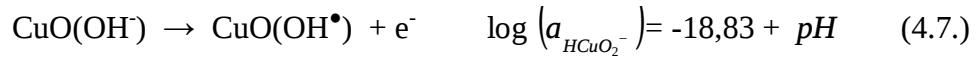
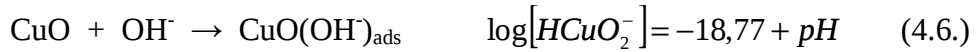


A2 piki Cu/Cu²⁺ ve Cu⁺/Cu²⁺ dönüşümüne karşılık gelmektedir (Heli ve ark,2004).



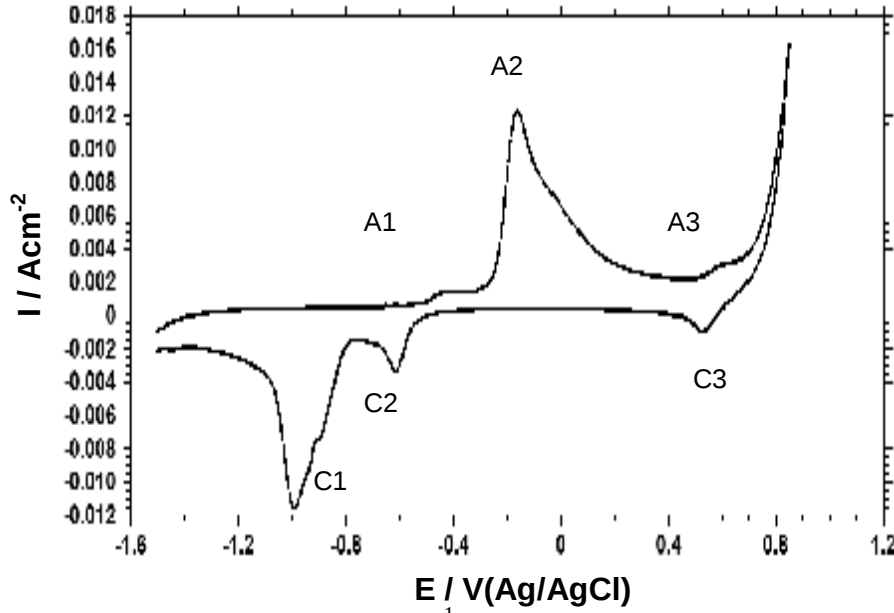


A3 piki ise yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumlarına karşılık gelmektedir (Burke ve ark, 1999).



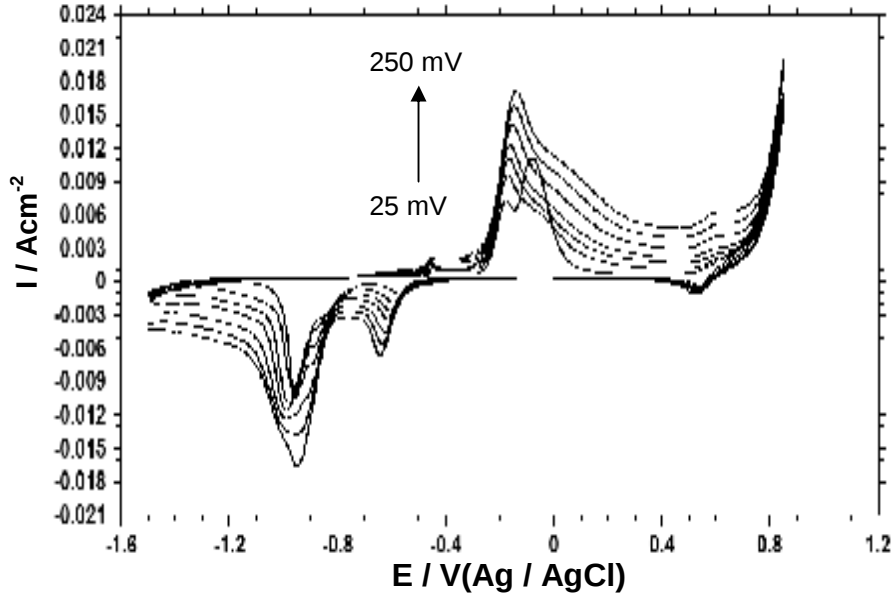
Pozitif yönde taramada yaklaşık 0,70 V'tan itibaren oksijen çıkışı başlamaktadır. Geri tarama sırasında benzer şekilde 0,550 V (C3), -0,612 V (C2) ve -0,985 V'ta (C1) olmak üzere üç tane katodik pikin olduğu görülmektedir. C3, C2 ve C1 pikleri sırası ile hidroksil radikallerinin indirgenmesi, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu redoks çiftlerine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.2'te bakır elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Şekilde örüldüğü gibi tarama hızının artması ile pik akım yoğunluğu artmakta, pik potansiyeli ise tarama hızındaki artışla daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Pik potansiyellerinin kaymasının nedeni, katalizör yüzeyinde elektron transferinin tarama hızı ile artması ve IR düşüşünün daha fazla olması ile açıklanabilir (Abdel Rahim ve ark, 2004).

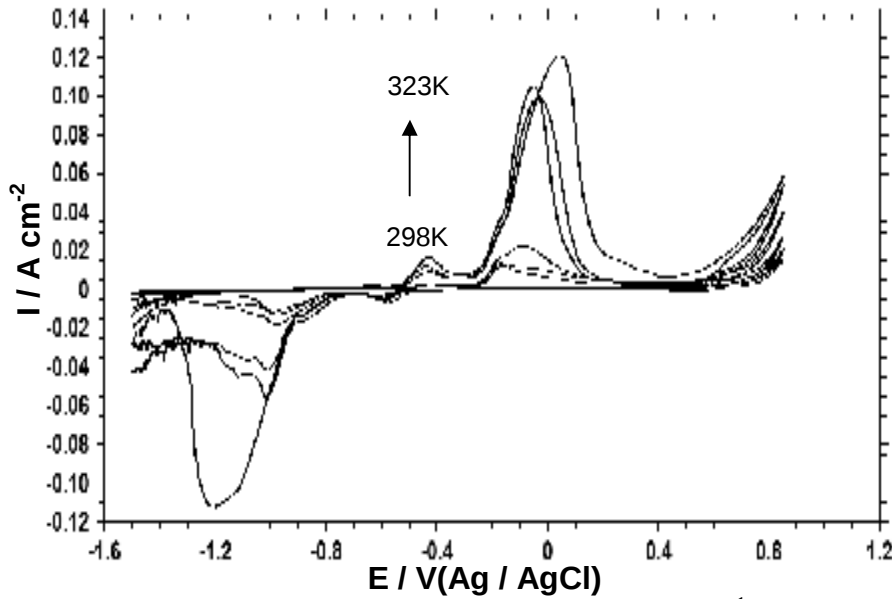


Şekil 4.1. Cu elektrotun 100 mV s^{-1} tarama hızında 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.3'te bakır elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi sabit tarama hızında sıcaklığın artması ile pik akım yoğunluğu artmaktadır. Sıcaklık artışının etkisi ile moleküllerin kinetik enerjileri artmakta ve akım yoğunluğu aynı tarama hızında daha yüksek olmaktadır.



Şekil.4.2. Cu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

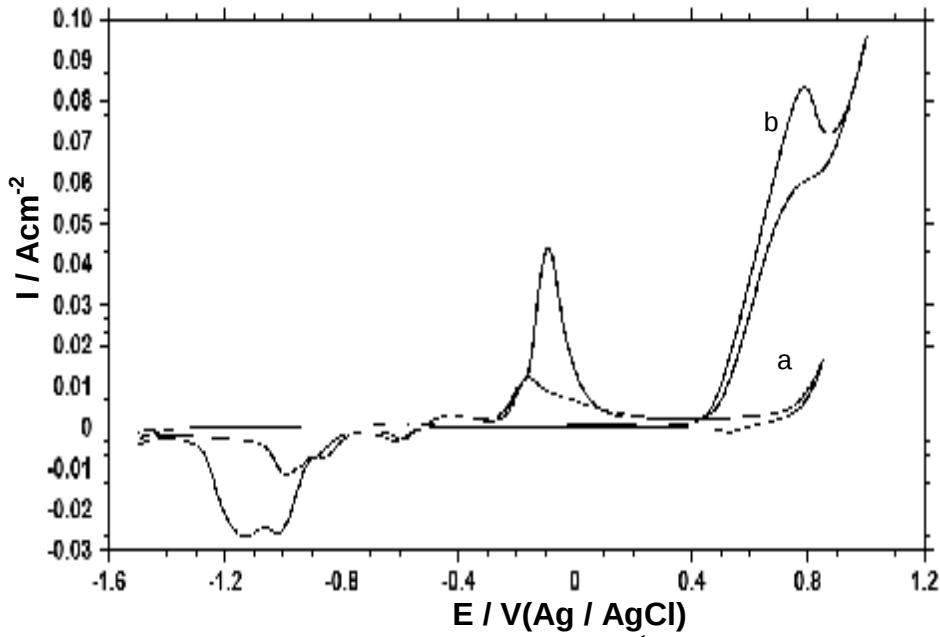


Şekil 4.3. Cu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

4.1.2. Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu

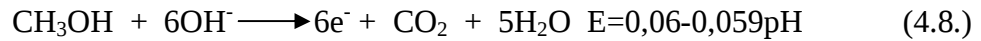
Bakır elektrotun 1,00 M KOH ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH içinde 298 K’de 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.4’de verilmektedir. Elde edilen voltamogram incelendiğinde ileri yönlü tarama da -0,430V’ta Cu/Cu^+ dönüşümüne ait pikin olduğu görülmektedir.-0,178 V’ta oluşan pik ise Cu/Cu^{2+} ve $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dönüşümlerine karşılık gelmektedir. Metil alkol molekülleri bakır yüzeyine adsorplanmakta ve 0,40 V’tan itibaren metil alkol yükseltgenmeye başlamaktadır

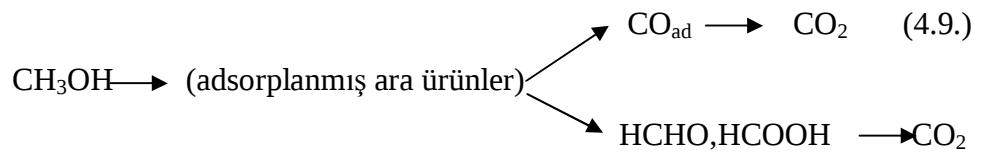


Şekil 4.4. Cu elektrotun 298 K’ de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. a: 1 M KOH çözeltisi, b: 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisi.

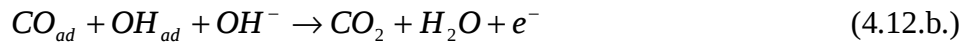
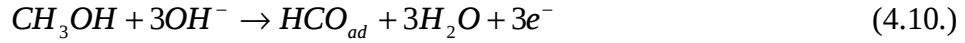
Anotta metil alkol oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;



Bu tepkime birkaç yoldan gerçekleşebilir (Hamnett,1997)



Oksidasyon sırasında toplam transfer edilen elektron sayısı altıdır ve bunların hepsi tek basamakta transfer edilmez. Alkali ortamda metil alkol oksidasyonu bir kaç ara basamak üzerinde gerçekleşir. Mekanizma aşağıda verildiği gibidir (El-Shafei,1999);

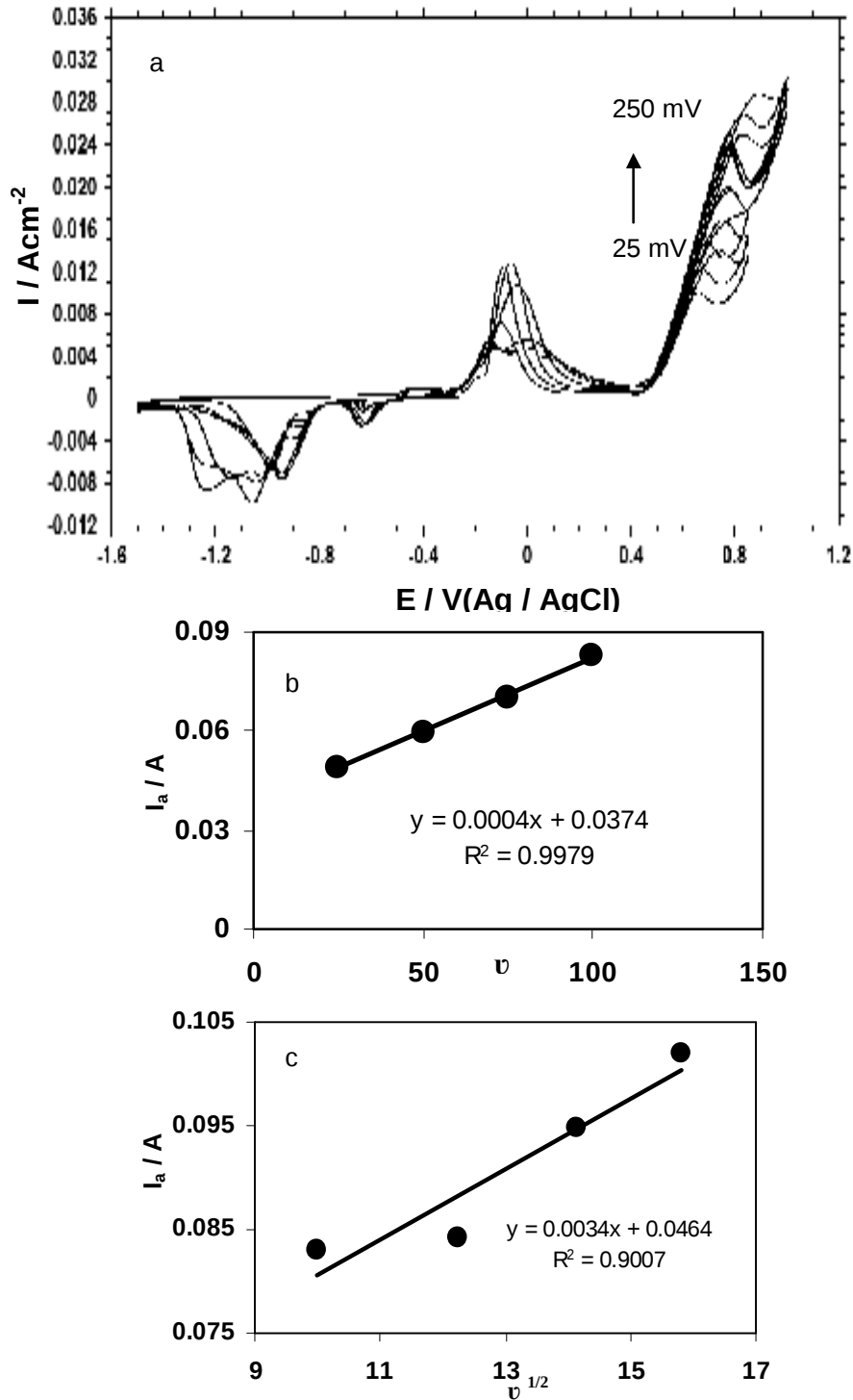


İlk basamak, formaldehid yada adsorplanan -CHO türlerine dönüşümü gösterir. Takip eden basamaklarda ise formik asit ve CO₂ gibi oksijen içeren türlerin reaksiyonları gerçekleşir.

Alkali ve asidik çözeltilerde anot materyali olarak kullanılan soy metal veya alaşımlarında metil alkol oksidasyonu süresince meydana gelen organik türlerin oluşumu anot materyalinin kullanımını kısıtlar (Christensen ve ark. 1994). Anot materyali üzerinde zehirlenmeye sebep olan bu ara organik türlerin varlığı, Pt ve Pt alaşımlı elektrotlarda FTIR spektroskopik çalışmasıyla aydınlatıldığında, asidik ortamda, doğrusal =C=O bağlarının oluştuğu (Ota ve ark.1984), alkali ortamda ise (CHO)_{ads}, türlerinin oluştuğu gösterilmektedir (Lamy,1984). Aktif metal olan Pd da ise >CO köprü bağlarının elektrot yüzeyinde zehirlenmeye sebep olduğu belirtilmiştir (Nishimura ve ark. 1989). Birçok araştırmacı anot materyali olarak platin alaşımları hazırlamış (Pt-Ru gibi) ve CO zehirlenmesini önleyebilmişlerdir (Wang ve ark, 2007; Tian ve ark, 2007, Park ve ark, 2007,2008). Metil alkollü yakıt pilleri için iyi bir anodik katalizör olarak görülen

bu alaşımların maliyetlerinin yüksek olması kullanımlarına engel oluşturmaktadır. Bu nedenle daha ucuz malzemeler oluşturmak için geçiş metaller yardımıyla alaşımlar oluşturulmuştur (Chen ve ark, 2008). Metil alkolün alkali ortamdaki oksidasyonu, oksijen indirgenme potansiyelinin daha düşük olmasından dolayı asidik ortamdakine göre daha olasıdır (Parsons ve ark.1988). Ayrıca Pt katalizördeki CO zehirlenmesi alkali ortamda, asidik ortamla kıyaslandığında daha azdır. Bununla birlikte alkali ortamın metanollü yakıt pillerinde kullanılmasında en önemli sorun, yakıtın oksidasyon ürünleri ve havadan oluşan CO₂ ten dolayı meydana gelen karbonatların varlığıdır. Bu sorun alkali anyon değiştirici mebranların hazırlanması ile giderilebilmiştir (Yang ve ark.2006).

Bakır elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.5.a’da görülmektedir. Tarama hızının artması ile metil alkol oksidasyonuna karşılık gelen pikin akım yoğunluğu değerleri de artmakta ve pik potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymaktadır. Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olmaktadır. Bu nedenle metil alkol oksidasyon hızı artmaktadır. Tarama hızının artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin artması olayın difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Şekil 4.5.b’ de anodik yöndeki akım yoğunluğunun düşük tarama hızına karşı grafiği verilmiştir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftinin elektrokimyasal aktivitesine işaret etmektedir. Bu grafikten, aşağıdaki eşitlik kullanılarak, redoks türlerinin yüzeye kaplanması (Γ) belirlenebilir (Bard ve ark., 2001).



Şekil 4.5. a) Cu elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 $mV s^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) düşük tarama hızlarının (25-100 $mV s^{-1}$) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 $mV s^{-1}$) anodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K).

$$I_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4RT} \right) n A \Gamma \quad (4.13.)$$

Eşitlik 4.13’da n: transfer edilen elektron sayısı, F: Faraday sabiti ($\approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$), R: ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), A: elektrot yüzey alanı ve T ise sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Bakır elektrot için metanol oksidasyonunda yüzeyde biriken aktif türlerin miktarı, Γ 4.13 eşitliğinden $4,25 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5.c’ de ise, anodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi grafiğe geçirilmiştir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.

Bir kimyasal reaksiyonda genel hız bağıntısı aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\text{Hız} = kC^m \quad (4.14.)$$

Burada k: hız sabiti, C: konsantrasyon, m: reaksiyon derecesidir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda ise hız yerine pik akım değerleri kullanılabilir. Elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$I = nFV \quad (4.15.)$$

n: transfer edilen elektron sayısı

F: Faraday sabiti

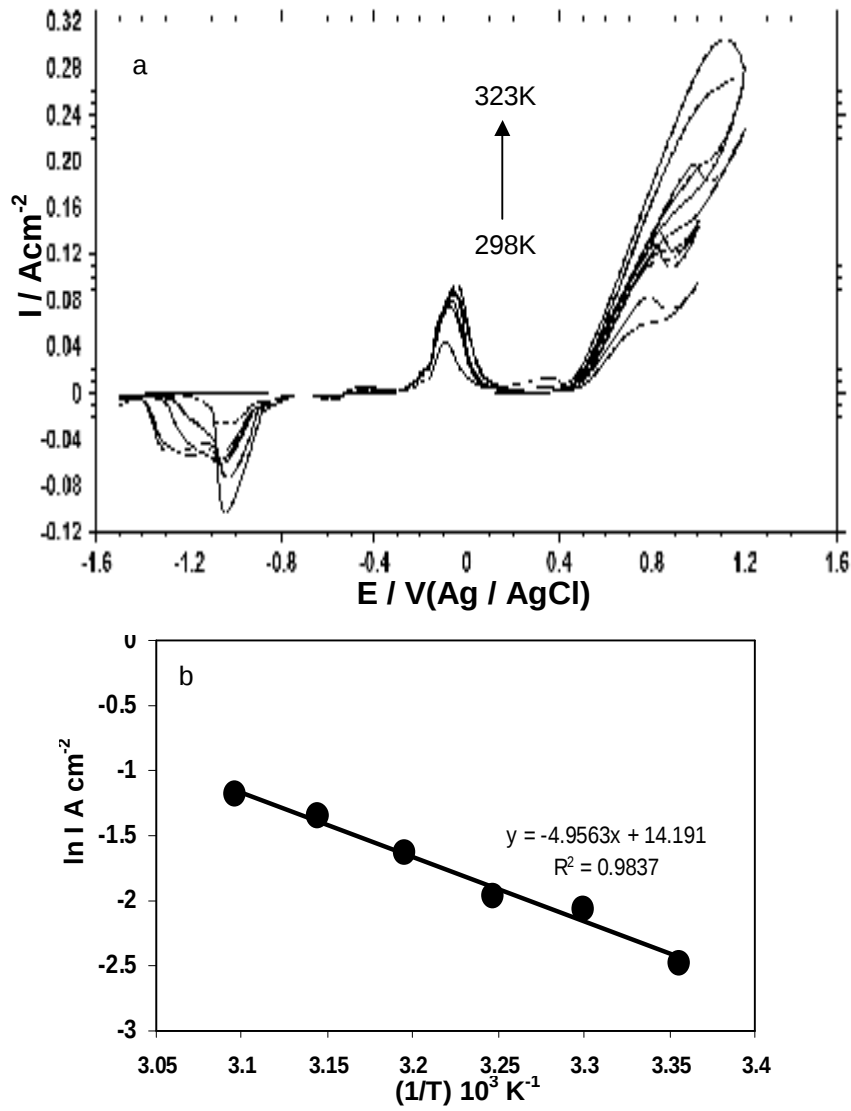
V: kimyasal reaksiyon hızı

$$V = kC^m \quad (4.16.)$$

k: reaksiyon hız sabiti

C: konsantrasyon

m: reaksiyon derecesi



Şekil 4.6. a) Cu elektrotun 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 – 323 K), 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi.

4.15 ve 4.16 numaralı denklemler birleştirilirse;

$$I = nFkC^m \quad (4.17.)$$

elde edilir. Akım ise

$$I = n F k (C) e^{-\alpha n f \eta / RT} \quad (4.18.)$$

şeklinde yazılabilir.

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

$$k=Ae^{-E_a/RT} \quad (4.19.)$$

Denklem 4.16 logaritmik formda yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4.20.)$$

4.18 ve 4.20 numaralı eşitlikler birleştirilirse elektrokimyasal bir reaksiyon için akım, aktivasyon enerjisi, sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren eşitlik elde edilir. Sıcaklıkla pik akımının değişiminden aktivasyon enerjisi aşağıdaki şekilde bulunabilir.

$$\ln i = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.21.)$$

Bakır elektrotun 1,00 M metil alkollü içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.6.a. da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile pik akım yoğunlukları artmıştır. Şekil 4.6.b deki grafite ise Cu elektrot için E_a değeri 41289 J mol^{-1} olarak bulunmuştur.

Bakır elektrotta değişik derişimler de metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi metil alkol yükseltgenmesi bütün derişimlerde hemen hemen aynı olmaktadır. 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M ve 1,0 M metil alkol çözeltisinde pik akım yoğunlukları sırası ile $4,05 \times 10^{-2}$, $6,48 \times 10^{-2}$, $6,55 \times 10^{-2}$, $8,30 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$ olmaktadır. Pik potansiyeli ise sırasıyla 0,679; 0,726; 0,758; 0,780 V olmaktadır. Metil alkol derişiminin artması ile pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması daha fazla metil alkolün elektrotun aktif merkezlerine adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Şekil 4.7.b de Eşitlik 4.23. ’e göre pik akım

yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir.

$$Oran \equiv I = kC^n \quad (4.22.)$$

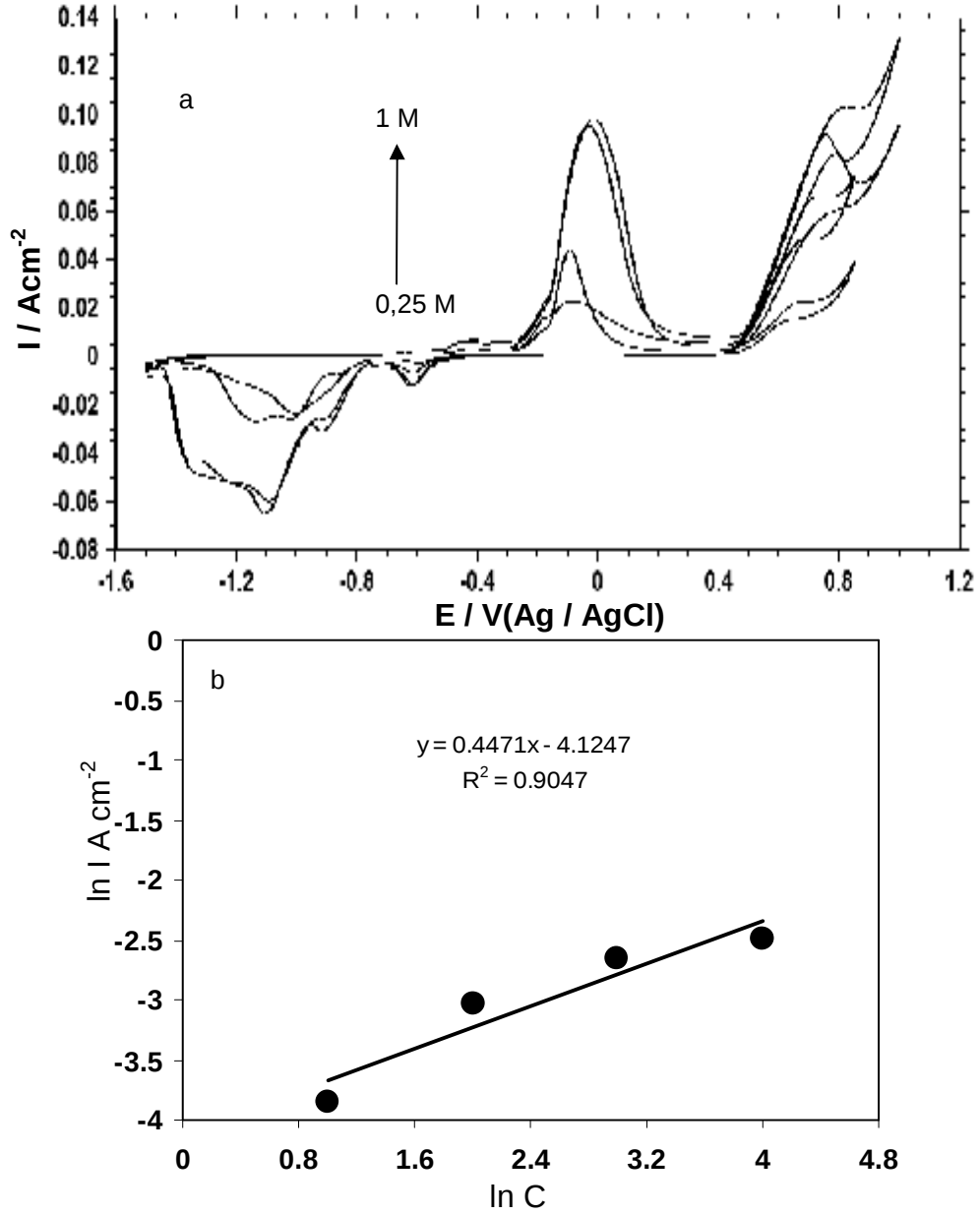
$$\ln I = \ln k + n \ln C \quad (4.23.)$$

Burada; I: metil alkol oksidasyonu pik akım yoğunlu, k: reaksiyon hız sabiti, C: metil alkol çözeltisinin derişimi ve n: reaksiyon derecesidir. Buna göre doğrunun kaymasından, Cu elektrot için metil alkol oksidasyon reaksiyonu hız sabiti değeri 0,016 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 Cu elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreler.

C (M)	Epik (V)	Ipik (Acm ⁻²)	Γ (mol cm ⁻²)
0,25	0,679	4,05 x10 ⁻²	5,321x10 ⁻¹¹
0,50	0,726	6,48 x10 ⁻²	8,243x10 ⁻¹¹
0,75	0,758	6,55 x 10 ⁻²	8,513x10 ⁻¹¹
1,00	0,780	8,30 x10 ⁻²	4,256 x10 ⁻¹⁰

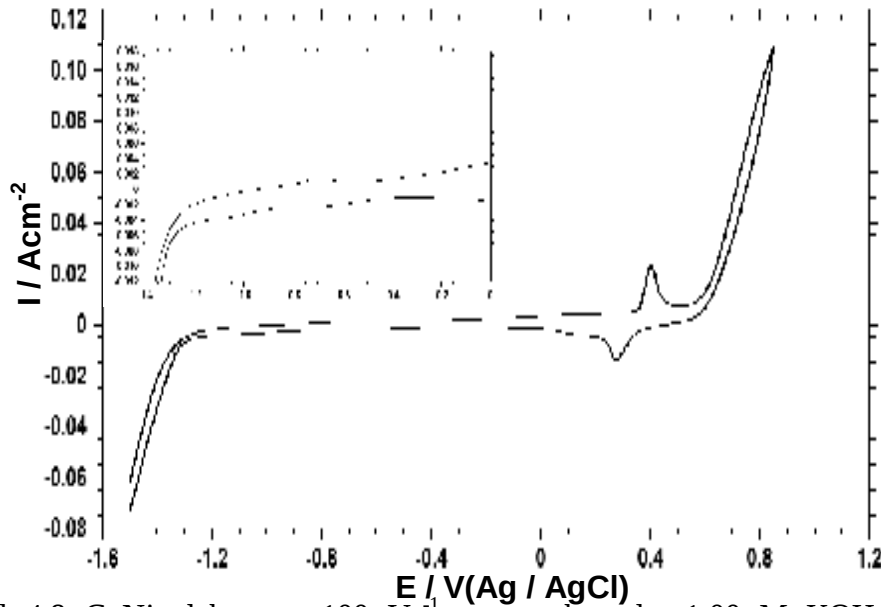
Çizelge 4.1’de bakır elektrotun farklı metil alkol derişimleri için hesaplanan pik akım yoğunlukları, pik potansiyelleri ve Γ değerleri verilmiştir. Γ değeri derişimin artması ile artmıştır. Oksidasyon pik akım yoğunlukları derişimin artması ile artmıştır. Pik potansiyelleri ise artan derişimle daha anodik bölgeye kaymaktadır.



Şekil 4.7. a) Cu elektrotun 298 K' de 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik derişimler de metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) Pik akım yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı.

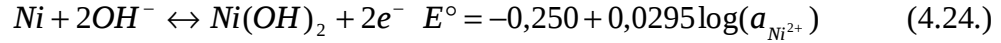
4.1.3.Nikel Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları

Şekil 4.8 'de 50 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında nikel kaplanmış, bakır elektrotun 298 K de 100 mVs^{-1} tarama hızında, $1,00 \text{ M KOH}$ çözeltisi içinde $1,5 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$ potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.8 'den de görüldüğü gibi anodik yöndeki taramada yaklaşık $-1,5 \text{ V}$ da hidrojen oluşumu başlamıştır ve $-0,7 \text{ V} - -0,5 \text{ V}$ aralığında Ni-Ni(OH)_2 dönüşümüne karşılık gelen pik görülmektedir. $-0,5 \text{ V} - 0,5 \text{ V}$ arasındaki bölgede ise $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ in $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ dönüşümü gerçekleşmektedir (Vukovic, 1994). İlerleyen potansiyellerde anodik ve katodik yöndeki taramada yaklaşık $0,45\text{-}0,35$ (katodik) dolaylarında $\text{Ni(OH)}_2\text{-NiO(OH)}$ dönüşümünü göstermektedir. Nikel kaplama için elde edilen bu sonuçlarla, kaplamasız bakır için elde edilen dönüşümlü voltamogram sonuçları kıyaslandığında nikelin bakır yüzeyinde iyi bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

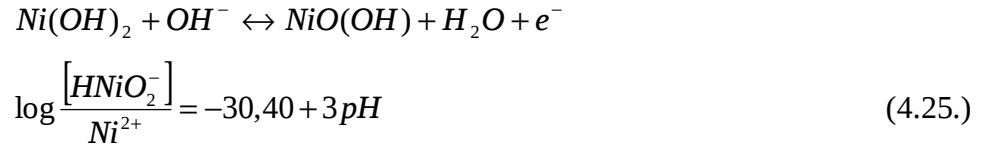


Şekil 4.8 CuNi elektrotun 100 Vs^{-1} tarama hızında, $1,00 \text{ M KOH}$ çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

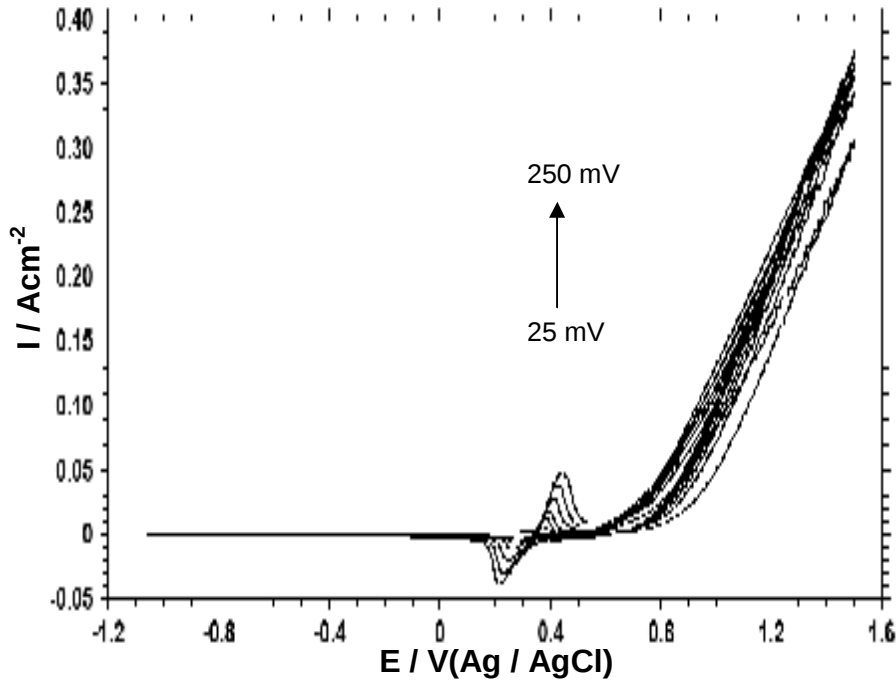
Alkali ortamda nikel, metal yüzeyinde Ni(OH)_2 'ler şeklinde bulunur (Eşitlik 4.24). Ni(OH)_2 'lerin oluşumunun negatif potansiyellerde gözlemlendiği belirtilmiştir. Nikelin oksidasyon reaksiyonu aşağıda verildiği gibidir. (Seghioyer ve ark1998).



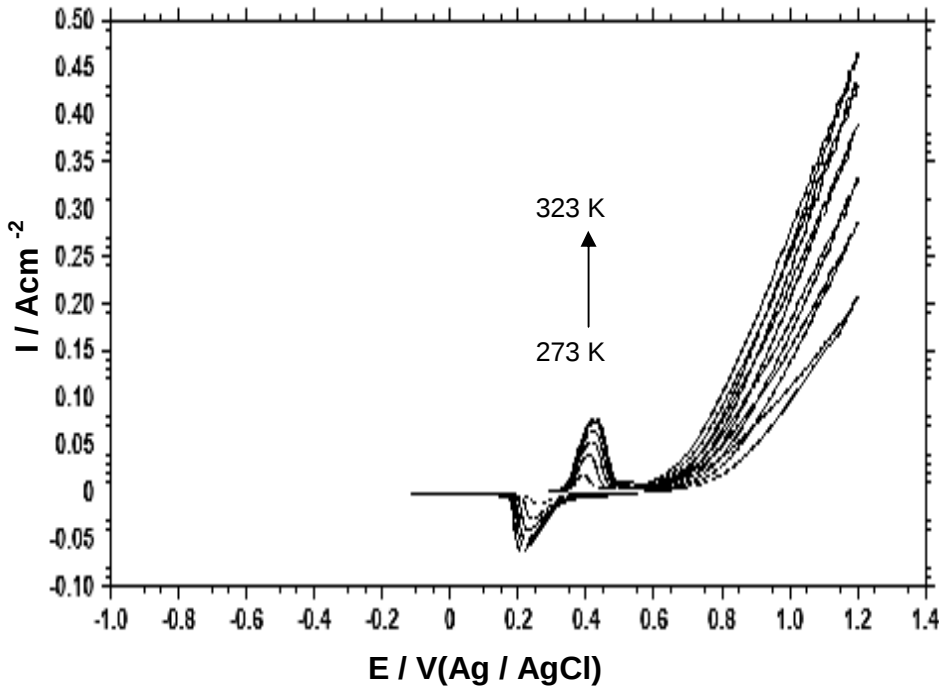
α -Ni(OH)₂ in β -Ni(OH)₂ e geçişinde bir oksidasyon piki meydana gelir. Ni(OH)₂ ler NiO(OH) e dönüşürken ise bir indirgenme piki meydana gelir. Reaksiyonu aşağıda verildiği gibidir (Vukovic, 1994):



Ni(OH)₂ yüzey tabakasına giren OH⁻ lar kalın bir NiO(OH) tabakasının oluşumuna öncülük ederler ve Ni(OH)₂ / NiOOH geçişi meydana gelir.



Şekil 4.9. CuNi elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında elde edilen (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.10. CuNi elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, farklı sıcaklıklarda elde edilen (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) dönüşümlü voltamogramlar.

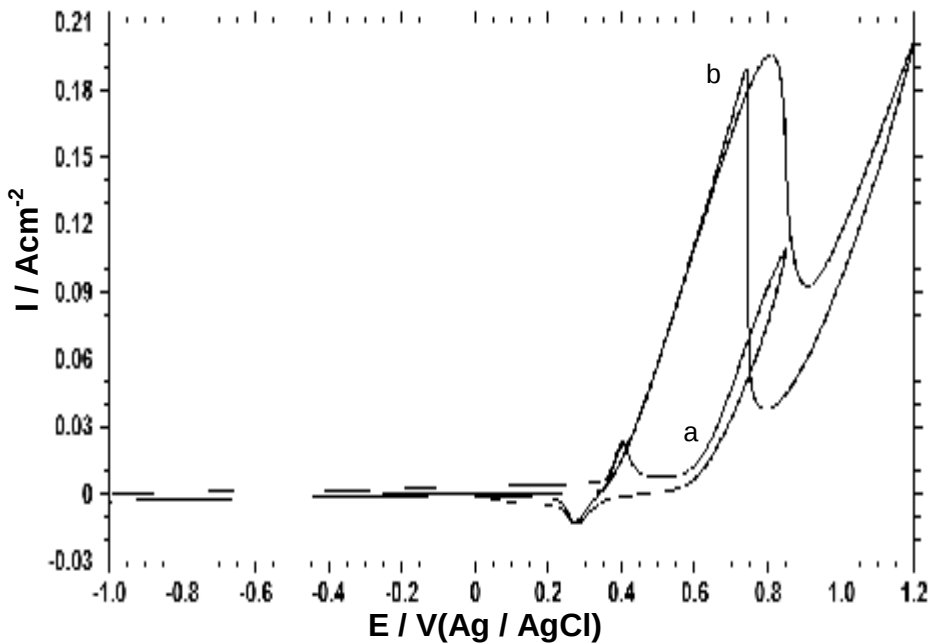
Şekil 4.9’da CuNi elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K’ de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Tarama hızının artması ile pik akım yoğunluklarında artış ve pik potansiyelinde pozitif bölgeye kayma görülmektedir.

Şekil 4.10’da CuNi elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K), elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre sıcaklıkla moleküllerin kinetik enerjileri arttığından pik akım yoğunluklarında arttığı görülmektedir.

4.1.4. Nikel Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu

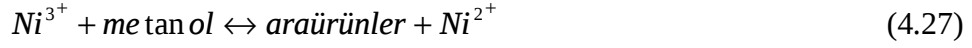
Şekil 4.11’de 50 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta nikel kaplanmış bakır elektrotunun 1,00 M KOH ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında -1,5 V – 1,3 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Burada nikel kaplı bakır

elektrotun metil alkol elektrooksidasyonuna katkısı belirlenmiştir. Metil alkolün oksidasyon potansiyelinde (0,80 V) yüzeydeki nikel NiOOH formunda bulunur. NiO(OH)-Ni(OH)₂ reaksiyonu gerçekleşirken metil alkol okside olur ve metil alkolün oksidasyonu yüzeyde oluşan NiO(OH) türlerinin artması ile azalır (Jafarian ve ark, 2006). Potansiyel arttırıldığında oluşan ara ürünler aktif merkezleri kapatmakta ve metil alkol adsorpsiyonu azalmaktadır. Bunun sonucunda pik akımı 0,895 V'ta maksimum olduktan sonra tekrar azalmaktadır. Bu durumu yaklaşık 0,325 V da NiO(OH)-Ni(OH)₂ dönüşümüne karşılık gelen katodik pik akımın yoğunluğundaki düşüş açıklayabilir (Fleischmann ve ark. 1972). Yaklaşık 1,2 V'tan itibaren oksijen gazı çıkmaya başlamaktadır. Geri tarama sırasında metil alkol yükseltgenmeye devam etmektedir. Aktif merkezleri kapatan ara ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu sonucu akım tekrar artmaktadır.

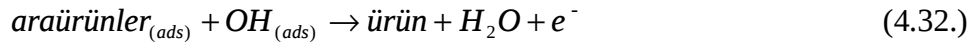
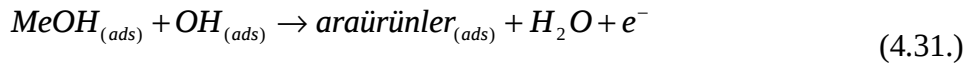


Şekil 4.11.CuNi elektrotun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

Alkollerin oksidasyonunda kullanılan anot materyali bileşeni olarak nikel önemli bir yere sahiptir. Nikelin, oksidasyon mekanizmasındaki yeri Fleischmann ve ark.(1971) tarafından aşağıdaki mekanizma ile aydınlatılmıştır:



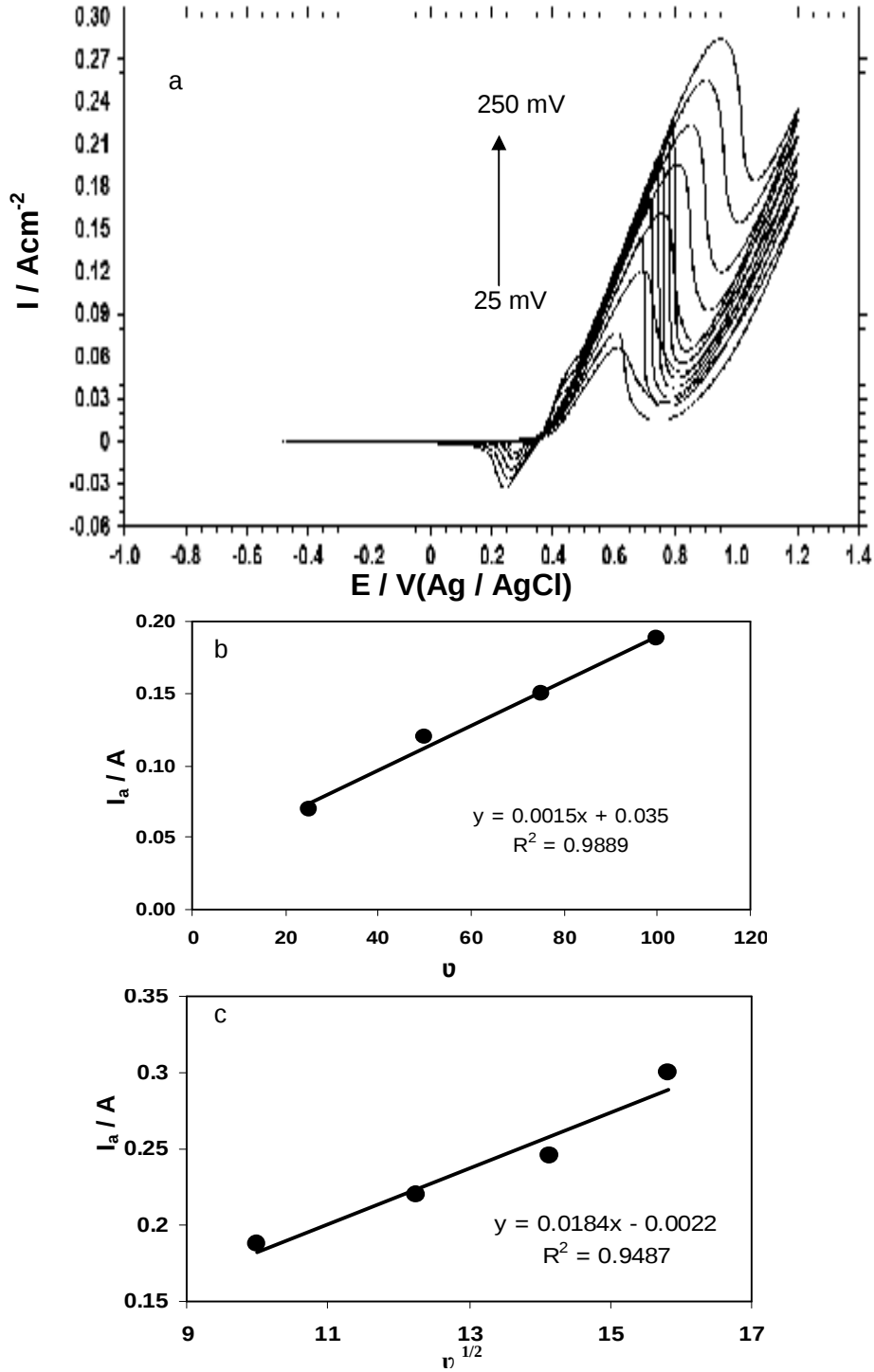
Fleischmann ve ark.(1971) yukardaki mekanizmayla, alkol oksidasyonunun anot yüzeyinde bulunan Ni(OH)₂/NiOOH redox çiftine sahip oksit filmdeki elektron transferi ile gerçekleştiğini açıklamaktadırlar. Ayrıca alkollerin oksidasyon mekanizmasında NiOOH' ler elektrokatalizör olarak görev aldığı bir çok araştırmacı tarafındanda desteklenmiştir (Jafarian ve ark., 2006). Bununla birlikte, El-Shafei ve ark. (1999) nikel varlığında metil alkol oksidasyonunun gerçekleşmesi için ikinci bir mekanizma önermişlerdir:



Bu mekanizmada, metil alkol oksidasyonunu elektrot yüzeyine (Ni yada NiOH) adsorplanan OH türleri ile ilişkilendirilmiştir. Taraszewska ve ark.'na (1994) göre, nikel filmde metil alkol molekülleri nikel oksihidroksit filmine nüfuz ederek OH⁻ iyonları varlığında oksidasyona uğramaktadır. Gobal ve ark.(2011) yaptıkları çalışma ile ortamda bulunan OH⁻ derişiminin artması ile oksidasyon akımının da artığını belirtmişlerdir.

CuNi elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mVs⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.12.a.’da verilmiştir. Voltamogramlar da görüldüğü gibi anodik metil alkol oksidasyon akım yoğunluğu tarama hızının artması ile artmaktadır. Bu durum yüksek tarama hızlarında metil alkol ile elektrot arasındaki elektron transferinin gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Tarama hızının artması ile NiOOH indirgenmesi ve oksidasyonunun pik akımı artar böylece NiO-NiOOH dönüşümü metil alkol oksidasyonundan çok daha hızlı gerçekleşir. Elektrot yüzeyinde oluşan NiOOH ve metil alkol arasındaki reaksiyon sonucu oluşan NiO anodik pik akım yoğunluğunda bir artışa neden olabilir (Golikand ve ark. 2005). Yüksek potansiyellerde tüm katalitik kısım metil alkolün oksidasyonu sonucu oluşan NiOOH den meydana gelir. Ters taramada elektrot yüzeyinde oluşan NiOOH in miktarı metil alkol ile kimyasal olarak reaksiyona girmesi sonucu azalır ve bu durum katodik pik akımının azalması olarak gözlemlenir (Golikand ve ark. 2005).

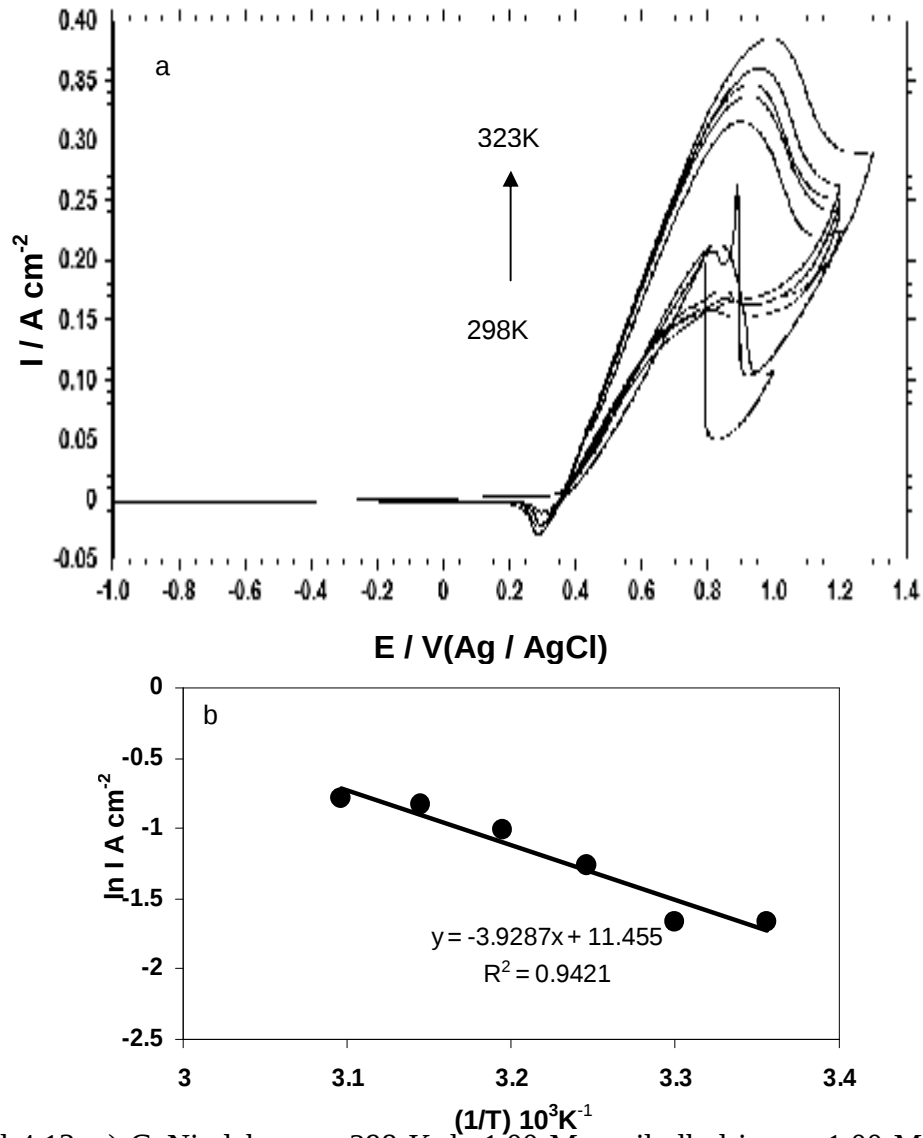
Şekil 4.12.b’de anodik pik akım yoğunluklarının düşük tarama hızlarında değişim grafiği görülmektedir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftlerinin elektrokimyasal aktivitesine işaret etmektedir. Şekil 4.12.b’deki doğrunun eğiminden, Γ değeri, $1,596 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.12.c’de ise, anodik pik akım yoğunluklarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.



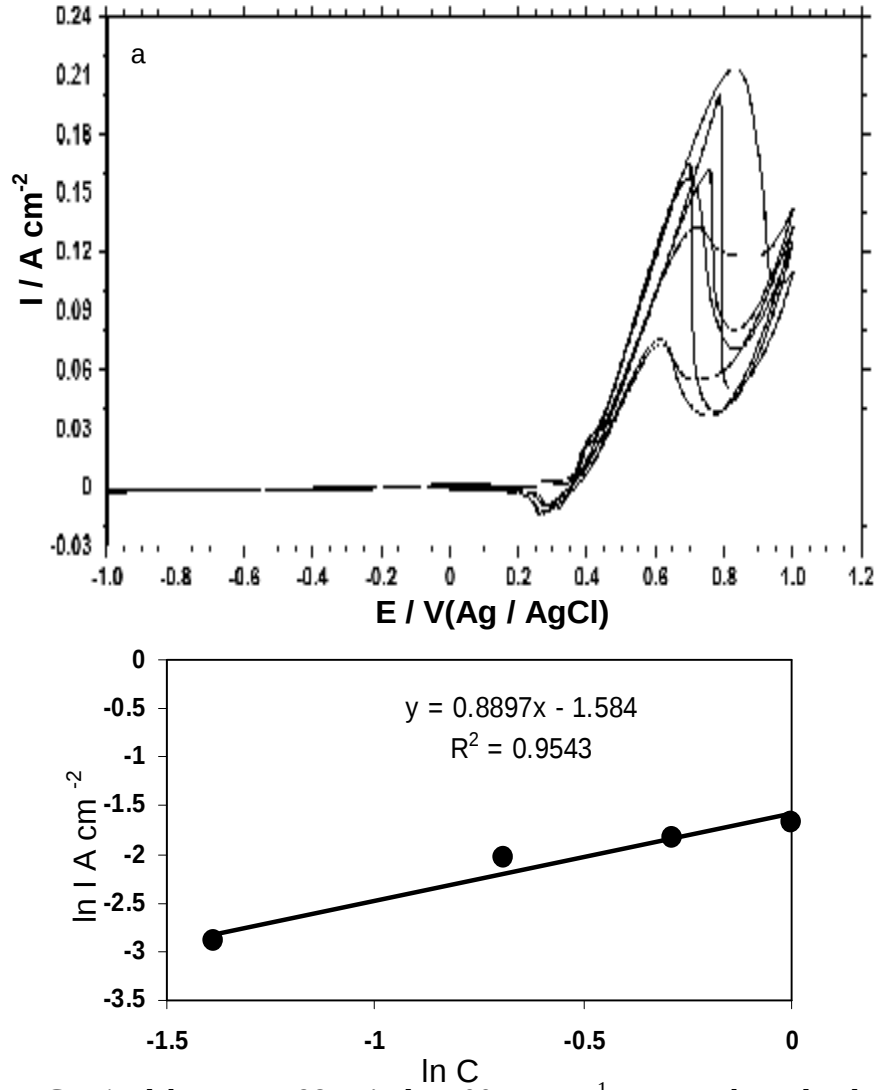
Şekil 4.12. CuNi elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s^{-1}) dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K).

CuNi elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.13.a'da verilmiştir. Sıcaklıkla metil alkol oksidasyon kinetiğinin artması ile pik akım yoğunluklarında artma gözlemlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında metil alkolün kaynama sıcaklığına yaklaşıldığından ($64,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) dolayı ortamda bulunana metil alkol derişimi azalacak, pik akım yoğunluklarında azalma meydana gelecektir (Golikand ve ark., 2005). Bu nedenle çalışılan maximum sıcaklık $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Şekil 13.b deki grafikten CuNi elektrot için E_a değeri 32657 J mol^{-1} olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.14.a. da CuNi elektrot için farklı metil alkol derişimleri içeren (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) 1,00 KOH çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında 298 K de elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görölmektedir. Şekil 4.14.a. da göröldüğü gibi metil alkol derişiminin artması ile yüzeye daha fazla metanol adsorbe olmakta ve pik akım yoğunlukları artmaktadır. Pik potansiyelleri daha pozitif bölgeye kaymaktadır. Düşük metil alkol konsantrasyonların da (0,40 M a kadar) metil alkol oksidasyonunda akım yoğunluğunda ki artış difüzyon kontrolü ile açıklanabilir. Metil alkol konsantrasyonu 0,40 M ın üstüne çıktığında ise oksidasyon prosesi aktif merkezdeki katalitik proses ile belirlenir ve reaksiyon hızın Ni^{3+} ile metil alkol arasındaki reaksiyona bağlıdır (Golikand ve ark. 2005). Şekil 4.14.b'de pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir. Buna göre doğrunun kaymasından, CuNi elektrot için metanol oksidasyon reaksiyonu hız sabiti değeri 0,205 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13 .a) CuNi elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi.



Şekil 4.14. CuNi elektrotun 298 K' de 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik derişimlerde metil alkol içeren (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) Pik akım yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafi.

Çizelge 4.2. CuNi elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreleri.

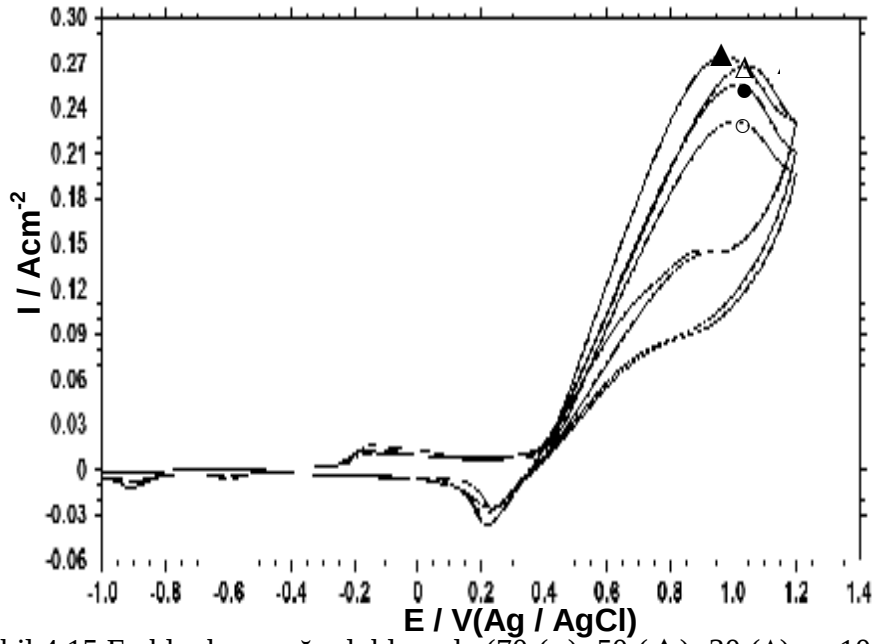
C (M)	Epik (V)	Ipik ($A \text{ cm}^{-2}$)	Γ (mol cm^{-2})
0,25	0,586	$1,30 \times 10^{-2}$	$1,330 \times 10^{-10}$
0,50	0,700	$5,50 \times 10^{-2}$	$2,926 \times 10^{-10}$
0,75	0,718	$1,60 \times 10^{-1}$	$1,277 \times 10^{-9}$
1,00	0,808	$1,88 \times 10^{-1}$	$1,59 \times 10^{-9}$

Çizelge 4.2’de CuNi elektrotta farklı metil alkol derişimler için voltamogramlardan belirlenen değerler görölmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarmıştır. Pik potansiyelleri pozitif yöne kayarken, oksidasyonun gerçekleştiği pik akım yoğunlukları derişimle daha yüksek değerlere kaymıştır.

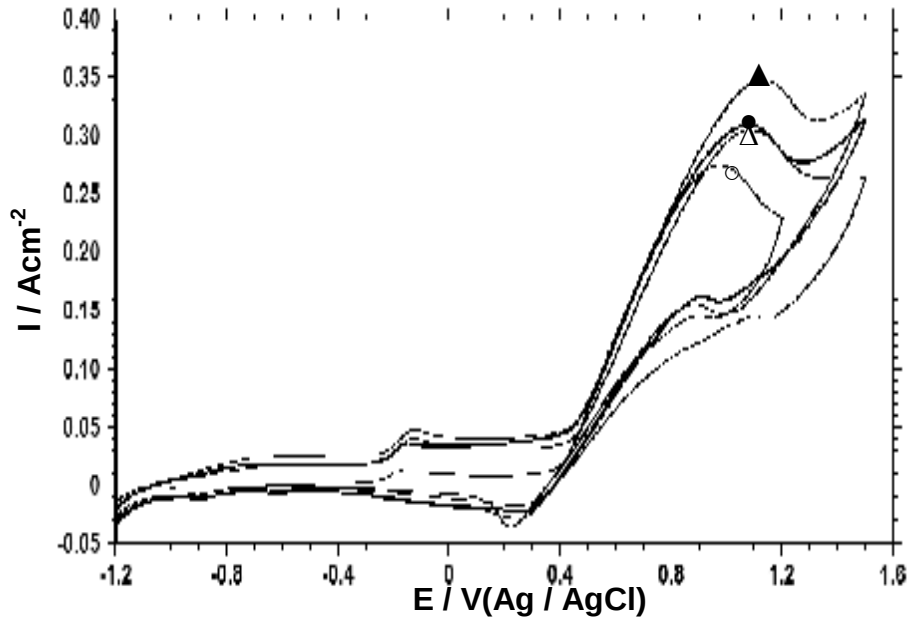
4.1.5. Nikel-Çinko Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları

Bakır yüzeyinin nikel-çinko ile kaplanmasında en uygun akım yoğunluğunu belirlemek amacıyla; kaplama kalınlığı sabit tutularak, farklı akım yoğunluklarında nikel-çinko kaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.15 de 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, 100 mV s⁻¹ tarama hızında farklı akım yoğunluklarında (10, 30, 50, ve 70 mA cm⁻²) nikel-çinko ile kaplanan bakır elektrotlar için alınan dönüşümlü voltamogramlar görölmektedir. Şekilde görüldüğü gibi artan akım yoğunluğu ile metil alkolün oksidasyon pikide artmış, fakat çok yüksek akım yoğunluklarında (70 mA cm⁻²) oksidasyon pik akım yoğunluğu azalmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında artan süre ile birlikte yüzeyde oluşan nikel oksit film yüzeyi kapatmakta ve metil alkolün oksidasyonuna izin vermemektedir. Yapılan çalışmada bakır yüzeyinin nikel/çinko ile kaplanması için en uygun akım yoğunluğu 50 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.16 de sabit akım yoğunluğunda (50 mA cm⁻²) farklı kaplama kalınlıklarında (10, 30, 50, 70 µm) nikel-çinko ile kaplanan bakır elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekil 4.16 da görüldüğü gibi NiZn elektrotta en uygun kaplama kalınlığı 50 µm dir. Tüm kaplama kalınlıkları ve akım yoğunluklarının birbirleri ile kıyaslanması Çizelge 4.3. de açıkça görölmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi NiZn kaplama için en uygun kaplama kalınlığı 50 µm, en uygun kaplama akım yoğunluğu 50 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Farklı akım yoğunluklarında (70 (●), 50 (▲), 30 (Δ) ve 10 (○) mA cm^{-2}) kaplanmış CuNi(Zn) elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.16. Farklı kalınlıklarda (30 (●), 10 (○), 70 (Δ), 50 (▲) μm) kaplanmış CuNi(Zn) elektrotların 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, dönüşümlü voltamogramlar.

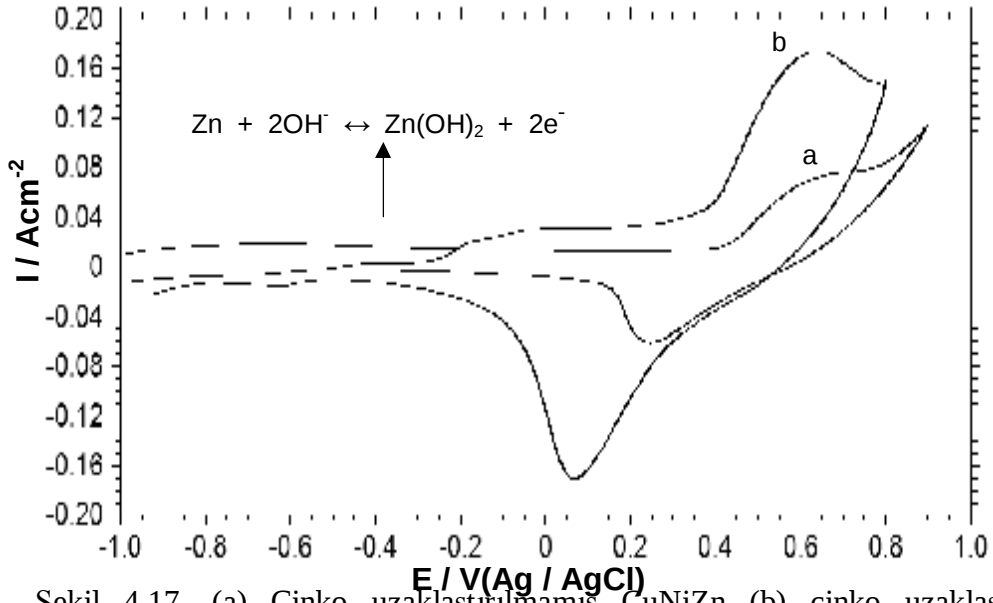
Çizelge 4.3. CuNiZn elektrot için değişik kaplama koşullarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda oluşan pik potansiyelleri ve akım yoğunlukları.

Kaplama Koşulları	$E_{pik} / V (Ag/AgCl)$	$I_{pik} / A cm^{-2}$
10 μm	10 mA cm^{-2}	0,97
	30 mA cm^{-2}	2,29x10 ⁻¹
	50 mA cm^{-2}	2,54x10 ⁻¹
	70 mA cm^{-2}	2,75 x10 ⁻¹
50 mA cm^{-2}	10 μm	0,98
	30 μm	2,68 x10 ⁻¹
	50 μm	1,05
	70 μm	2,75 x10 ⁻¹
		3,01 x10 ⁻¹
		3,44 x10 ⁻¹
		3,08 x10 ⁻¹

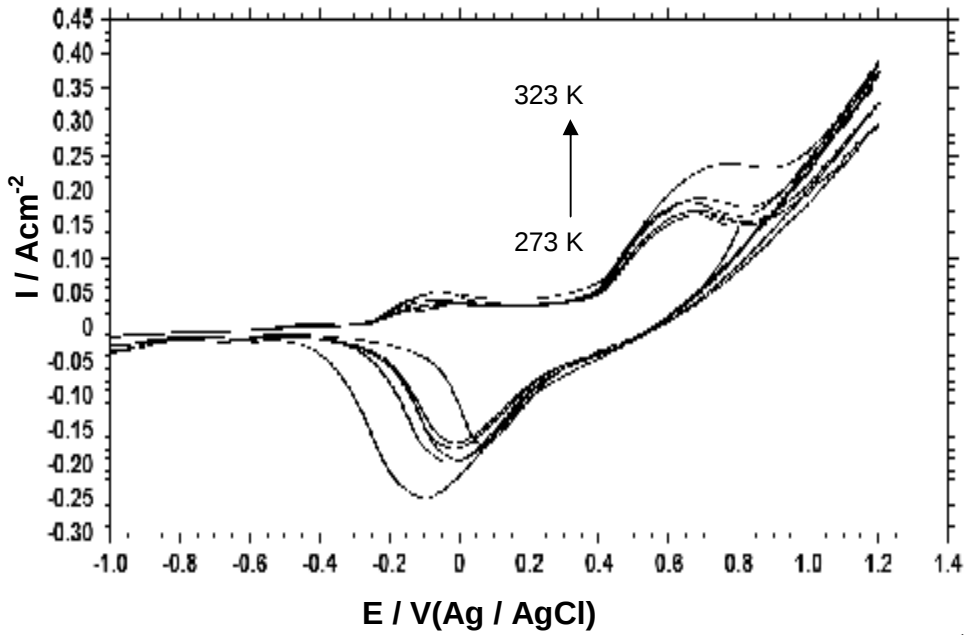
Bakır elektrot nikel-çinko banyosunda kaplandıktan sonra çinko uzaklaştırılmadan önce 1,00 M KOH çözeltisi içerisine daldırılıp elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.17.a’da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,750 V’ta Zn/Zn^{2+} oksidasyonuna karşılık gelen pik oluşmaktadır. Alkali ortamda $Zn(OH)_2$ oluşmaktadır. % 30’luk NaOH çözeltisinde 24 saat bekletilen CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.17.b’de verilmektedir. Şekilde aynı potansiyel bölgesinde çinkoya ait piklerin kaybolduğu görülmektedir.

CuNi(Zn) elektrot için 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında farklı sıcaklıklarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.18’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile pik akım yoğunlukları moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasına bağlı olarak artmaktadır.

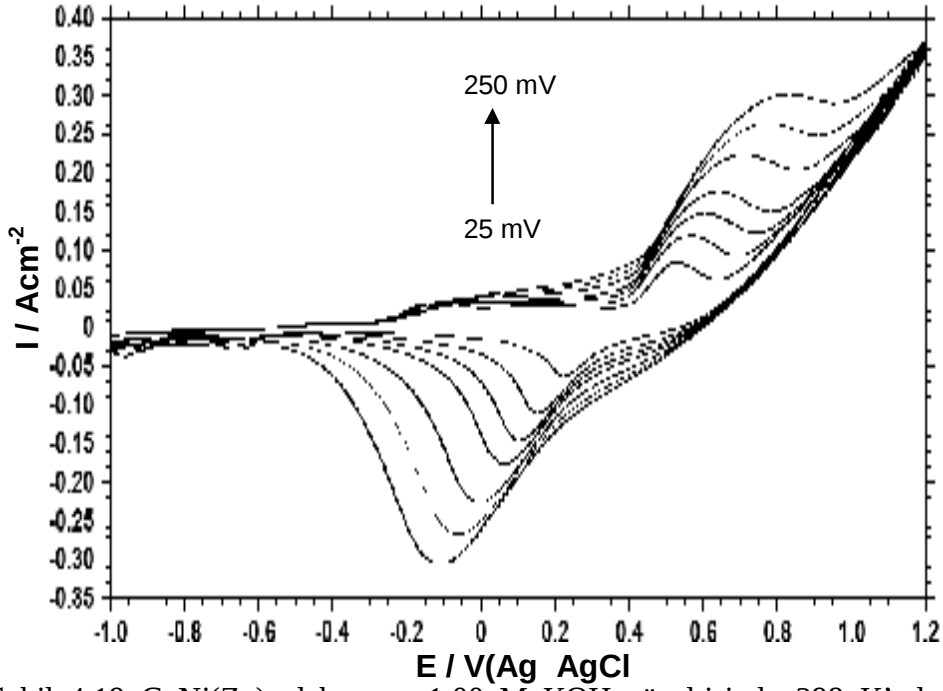
CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH içerisinde farklı tarama hızlarında 293 K de elde edilen voltamogramlar Şekil 4.19 ’da verilmektedir. Tarama hızının artması ile nikel a ait pik akım yoğunluklarında artış ve potansiyellerde pozitif kayma görülmektedir. Aynı zamanda katodik bölgede de negatife doğru pik potansiyellerinde kayma olmuştur.



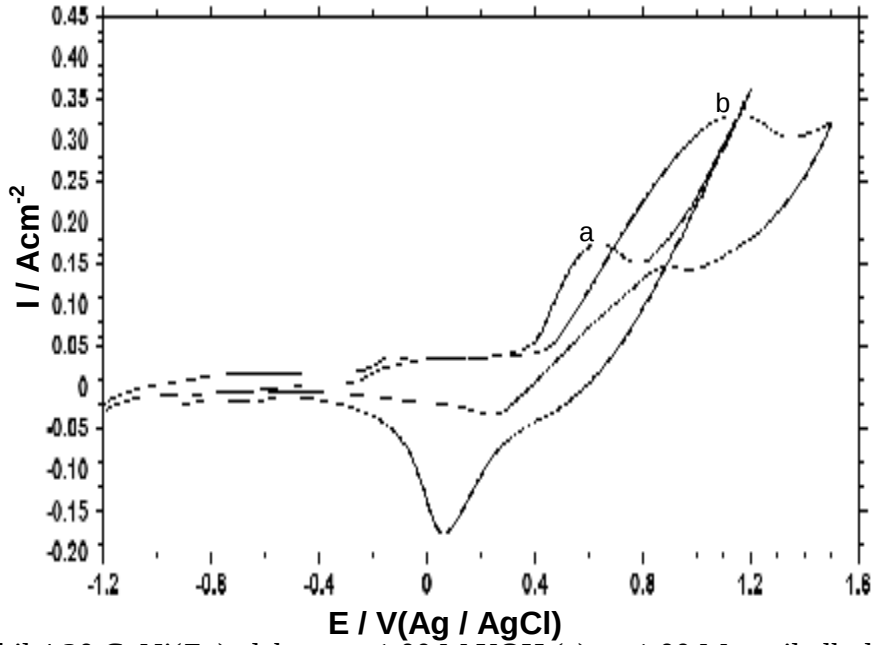
Şekil 4.17. (a) Çinko uzaklaştırılmamış CuNiZn (b) çinko uzaklaştırılmış CuNi(Zn) elektrotların 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K de 100 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.18 CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.19 CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.20.CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları.

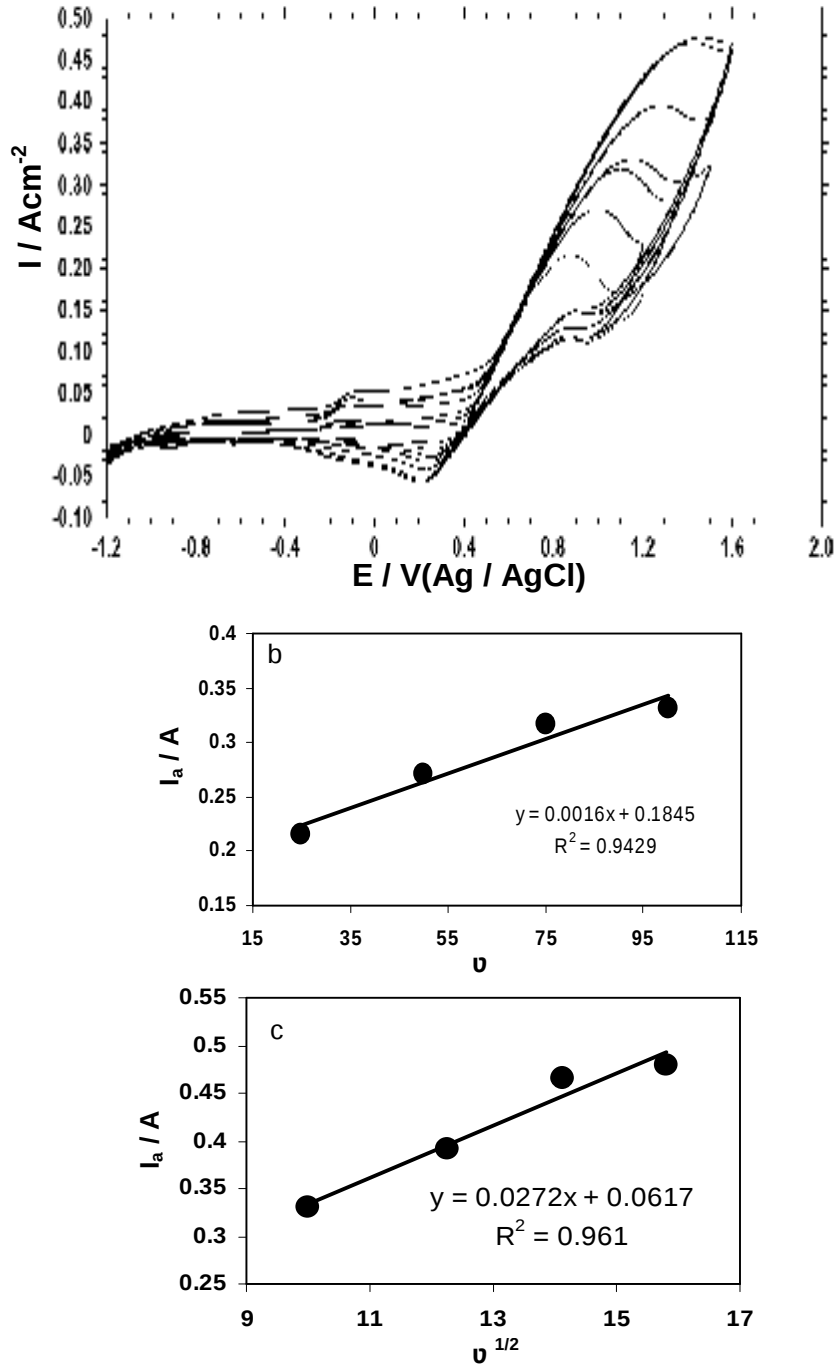
4.1.6. Nikel-Çinko Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu

Şekil 4.20. CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M KOH içerisinde (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde (b) 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Şekil 4.20.a’da sadece nikelin redoks çiftine ait anodik ve katodik pikler görülmektedir Şekil 4.20.b’de ise nikelin oksidasyon piki metil alkolün oksidasyon piki tarafından gölgelenmiştir. Geri yönlü tarama ise metil alkole ait oksidasyon piki ile başlamış ve nikel oksihidroksitin indirgenme piki ile sonlanmıştır

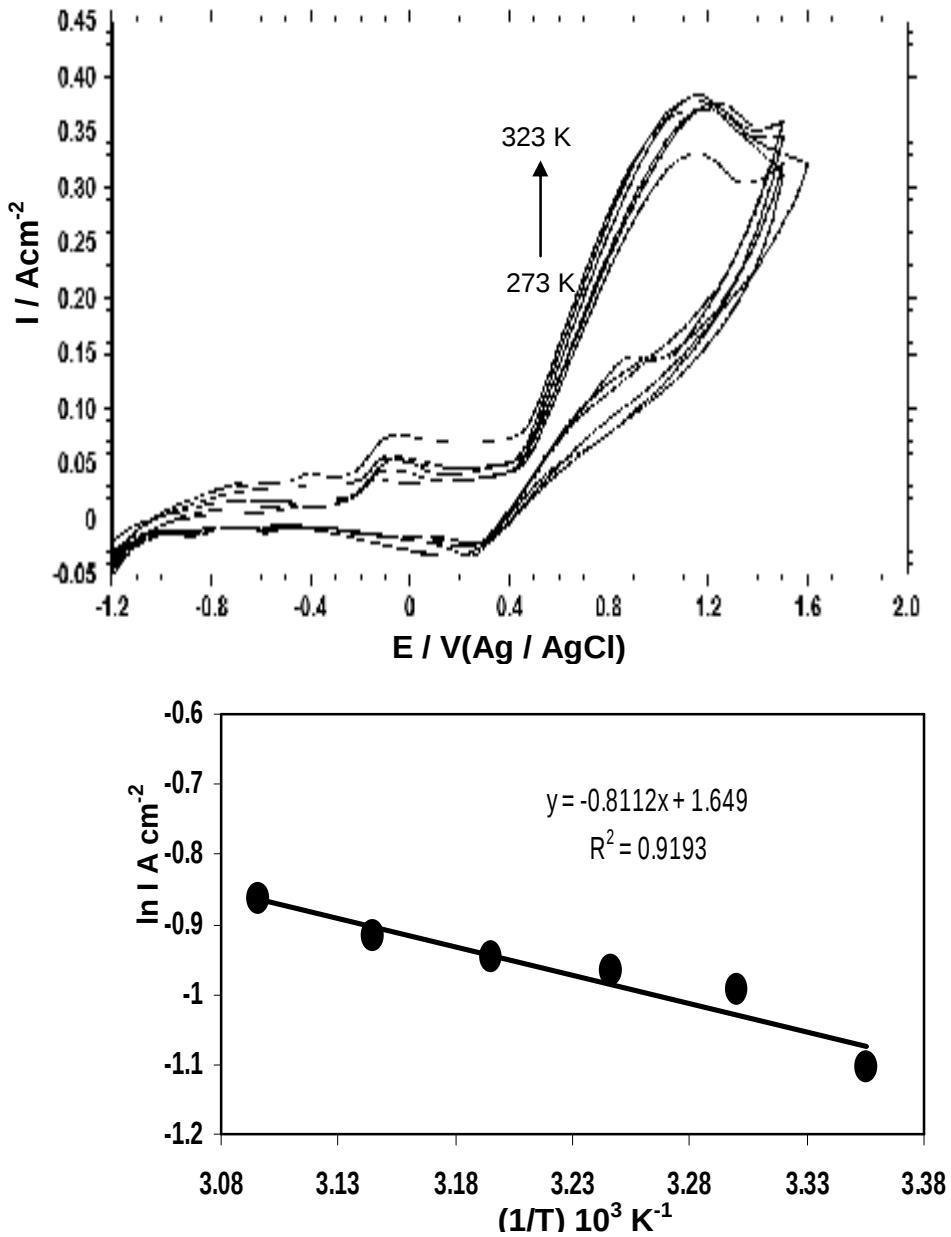
Metil alkol oksidasyonu için kullanılacak olan elektrotlarda, yüzeyin pürüzlülüğü ve gözenekliliğide önemlidir. Yüzeyin pürüzlü oluşu ve gözenekli yapı katalitik etkinliği artıracaktır. Yüksek katalitik etkinliğe sahip geçiş metalleri çinko ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metali çözülerek yüzeyden uzaklaştırıldığında daha gözenekli elektrotlar elde edilerek elektrotun yüzey alanını artırmaktadır. Elektrotların gözenekli bir yapıda oluşu ve yüzey alanı artırılmış elektrotların sahip olduğu aktif merkezlerin sayısı da böylelikle artmaktadır. Elektrot yüzeyini büyütürken katalitik etkiyi artırmak için, nikel banyosuna çinko eklenip, alkali ortamda çinkonun uzaklaştırılmasıyla yeni elektrotlar oluşturulmuştur. Çinkonun mol oranı 1,0’in üzerinde olan kaplamalar homojen olmasına karşın kaplı elektrot NaOH ile muamele edilip yüzeydeki çinko uzaklaştırıldığında yüzeydeki kaplamalar ölçümler sırasında yüzeyden atmaktadır. Çinko oranı fazla olan elektrotlarda kaplama sırasında daha fazla miktarda çinko indirgenmekte ve çinko NaOH içerisinde çözündüğünde daha fazla boşluklar oluşmakta, kaplamanın altındaki bakır görünmekte ve kaplama sıkı bir şekilde tutunamayıp yüzeyden ayrılmaktadır. Çinko mol oranının 0,1 tercih edilmesi durumunda ise homojen kaplamalar elde edilememiştir. Bu nedenle NiZn kaplamalarda 10:1 mol oranı tercih edilmiştir.

CuNi(Zn) elektrotta 298 K’ de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.21’ de verilmektedir. Tarama hızının artması ile eğrilerdeki pik akım yoğunlukları artmaktadır. Ayrıca tarama hızıyla metil alkol oksidasyon potansiyelleri pozitifte kaymıştır. 298 K’ de 25 mV s⁻¹’ de ki metil alkol oksidasyon potansiyeli 0,84 V

iken, 250 mV s^{-1} de $1,38 \text{ V}$ 'tur. Tarama hızının artmasıyla potansiyelin pozitif kayması elektrot üzerindeki aşırı gerilimler bile metil alkol oksidasyonun gerçekleşebileceğini göstermektedir (Zhao ve ark, 2010). Tarama hızının artması ile metil alkolün oksidasyon pikinde artış ve pik potansiyelinde pozitif bölgeye kayma görülmektedir. Pozitif bölgeye kayma IR düşüşü ile açıklanabilir. Şekil 4.21.b'de anodik pik akım yoğunluklarının düşük tarama hızlarına karşı olan değişim grafiği görülmektedir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftlerinin elektrokimyasal aktivitesini göstermektedir. Şekil 4.21.b'deki doğrunun eğiminden, Γ değeri, $1,383 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.21.c'de ise, anodik pik akım yoğunluklarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.

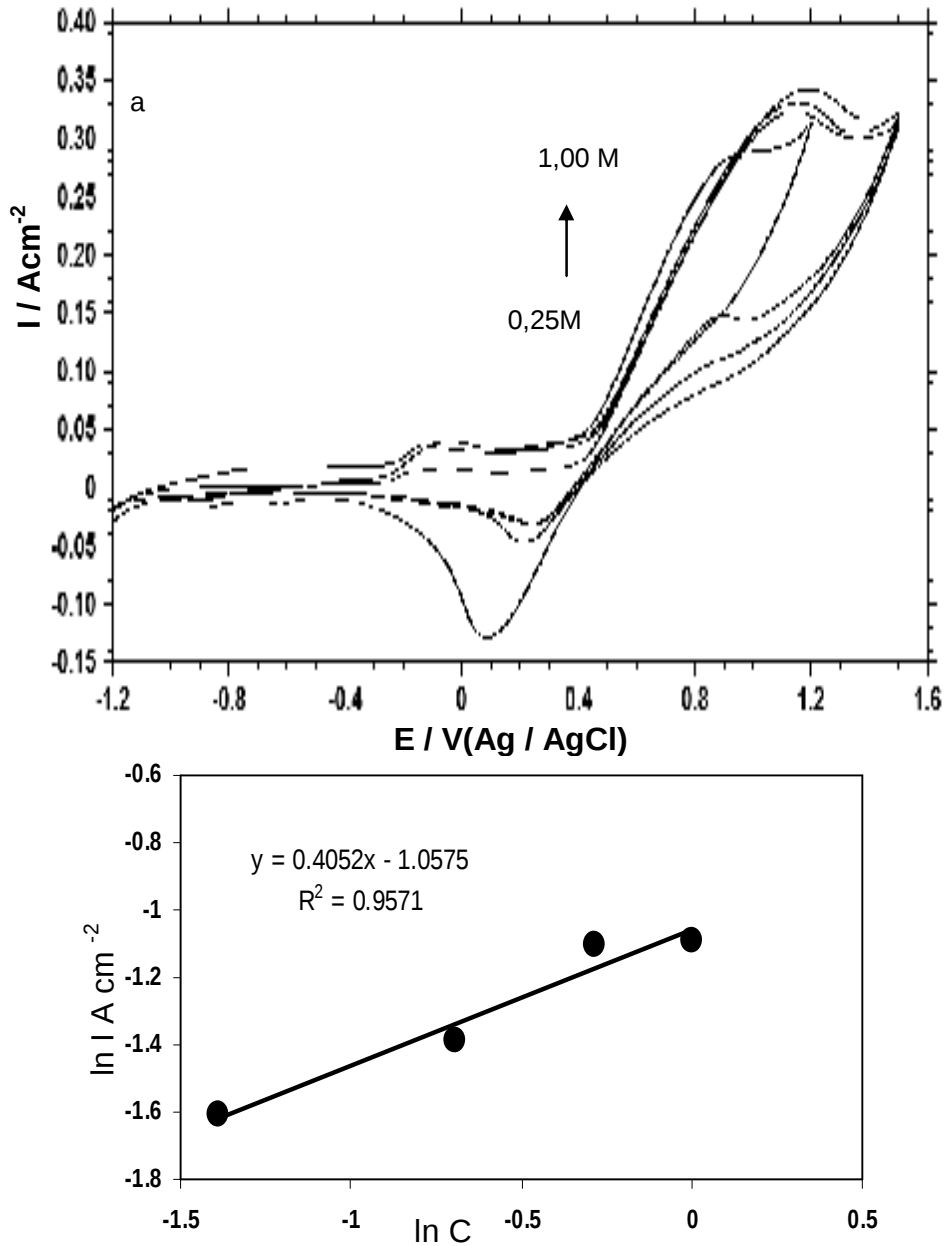


Şekil 4.21. CuNi(Zn) elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi (T=298 K).



Şekil 4.22. a) CuNi(Zn) elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi.

Nikel-çinko kaplı bakır elektrotun metil alkol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.22.a.' da verilmiştir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.22.b.'de ise anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi verilmiştir. Bu grafikten yararlanılarak, 1,00 M metil alkol için aktivasyon enerjisi $6749,4 \text{ J mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23 CuNi(Zn) elektrotun 298 K' de 100 mV s⁻¹ tarama hızında değişik derişimler de (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akım yoğunluğunun doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı.

Şekil 4.23.a. CuNi(Zn) elektrotta farklı metil alkol derişimlerin de elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Derişimin artmasına bağlı olarak oksidasyon pik akım yoğunlukları da artmakta ve pik potansiyelleri kaymaktadır. Şekil 4.23.b' de metil alkol derişimlerinin doğal logaritması ile metil

alkol oksidasyon pik akım yoğunluklarının doğal logaritmasına karşı elde edilen grafik görülmektedir. Grafik hemen hemen doğrusallık göstermekte ve kinetik olarak reaksiyon hız sabiti eşitliğine uymaktadır. Buna göre CuNi(Zn) elektrotta metil alkol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,34 olarak hesaplanmıştır.

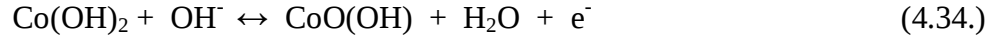
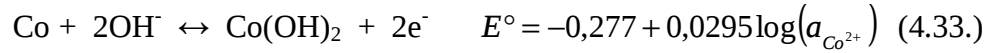
Çizelge 4.4. CuNi(Zn) elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreleri.

C (M)	Epik (V)	Ipik (Acm ⁻²)	Γ (mol cm ⁻²)
0,25	0,79	2,80 x 10 ⁻¹	1,383x10 ⁻⁹
0,50	1,13	3,00 x 10 ⁻¹	1,489x10 ⁻⁹
0,75	1,18	3,20 x 10 ⁻¹	1,596x10 ⁻⁹
1,00	1,20	3.31x10 ⁻¹	1,702x10 ⁻⁹

Çizelge 4.3’de CuNi(Zn) elektrotta farklı metil alkol derişimler için hesaplanan oksidasyon pik akım yoğunlukları, pik potansiyelleri ve Γ değerleri verilmiştir. Γ değeri derişimin artması ile artmıştır. Akım yoğunluğu artan derişim ile artarken, potansiyel değeri pozitif değerle kaymaktadır.

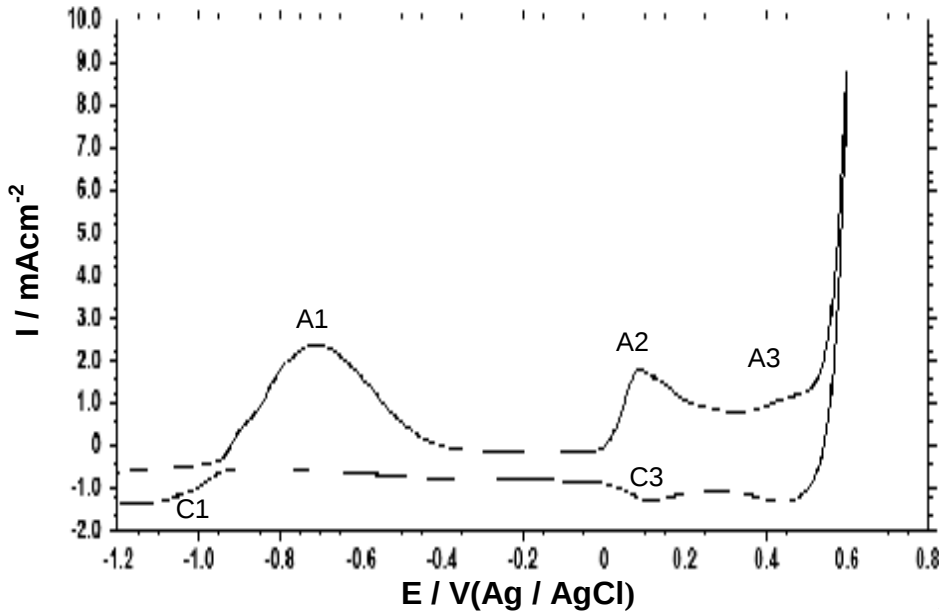
4.1.7.Kobalt Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları

Şekil 4.24 de 50 mAc⁻² sabit akım uygulanarak kobalt kaplanmış bakır elektrotun (CuCo) 1 M KOH çözeltisi içerisinde 0,100 Vs⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Pozitif taramada, ~-0,703V, ~0,093V ve ~0,457V ta 3 tane anodik pikin (A1, A2 ve A3) oluştuğu görülmektedir. A1 piki Co/Co²⁺ dönüşümüne karşılık gelen, oldukça geniş bir akım piki göstermektedir. A2 pikinde α-Co(OH)₂’nin β-Co(OH)₂’e dönüşümü gerçekleşmektedir. A3 piki CoO(OH) olarak düşünülmektedir. ~0,457 V ta görülen A3 piki, Co²⁺/Co³⁺ (Co(OH)₂’nin CoOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir. Geri taramada yüzeyde oluşan oksitlerin indirgenme pikleri oluşmaktadır (C1 ve C3). Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

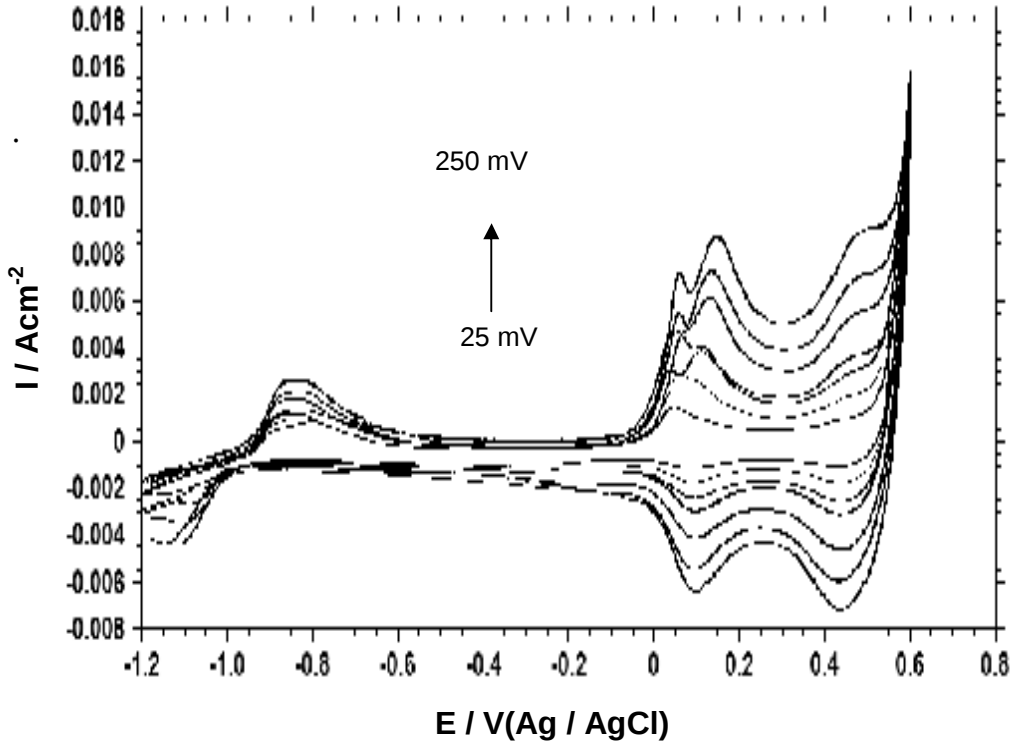


Şekil 4.25 'de CuCo elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100,150, 200, 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Tarama hızının artması ile pik akım yoğunluklarında artış görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi düşük tarama hızlarında katodik pikin şiddeti de azalmaktadır.

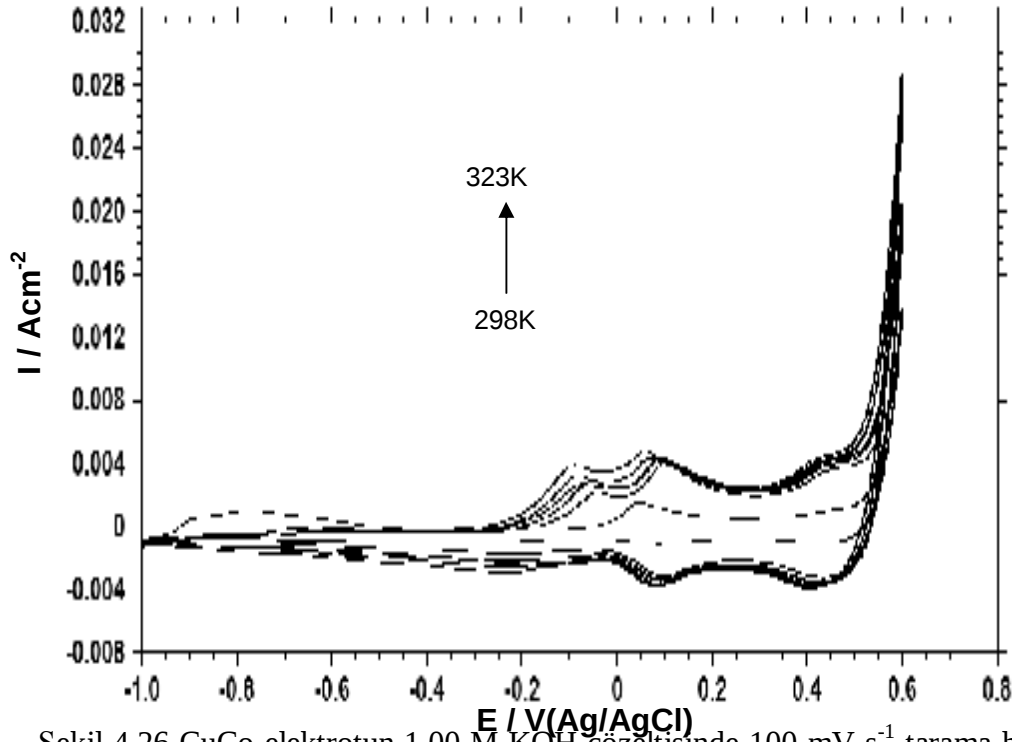
Şekil 4.26'da CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mVs⁻¹ tarama hızında farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K), elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre sıcaklığın artması ile pik akım yoğunluklarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.24. CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı.



Şekil 4.25. CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

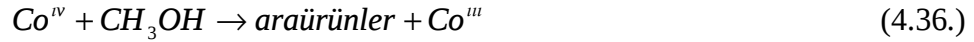


Şekil 4.26 CuCo elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

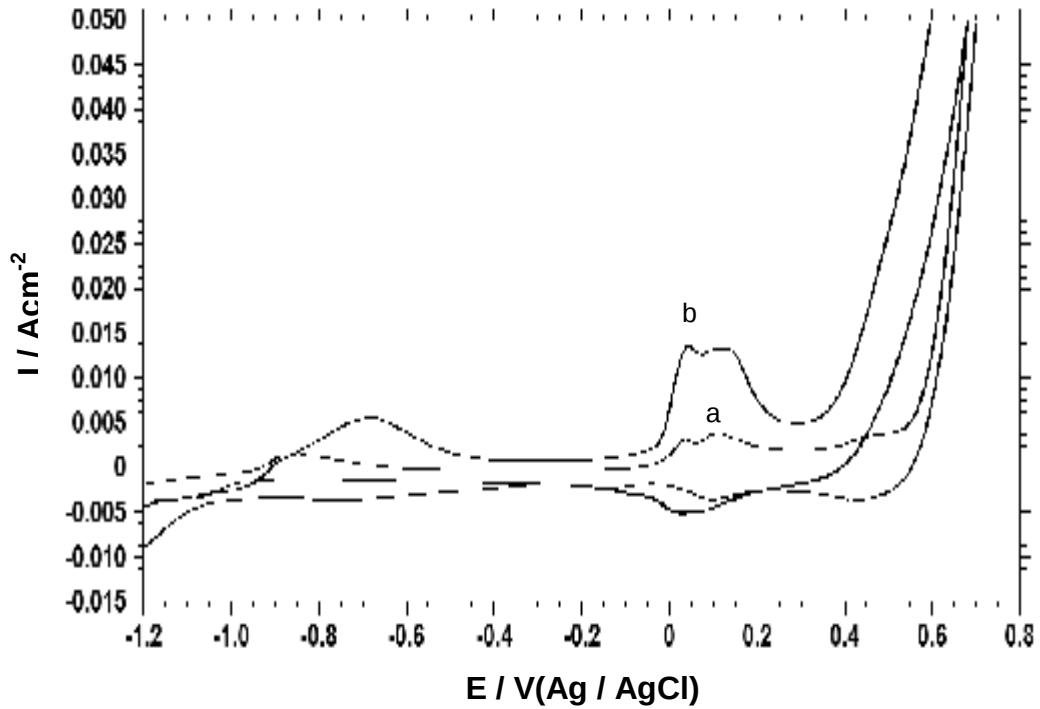
4.1.8. Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrokoksidasyonu

1,00 M KOH çözeltisinde, 1,00 M metil alkol içermeyen (a) ve içeren (b) ortamlarda CuCo elektrodun 298 K'de 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.27'te verilmektedir. CuCo elektrotta metil alkol oksidasyonu için anodik bir pikin oluşmadığı ancak akımın metil alkol içermeyen ortama kıyasla (Şekil 4.27 a ve b) ~0,400 V'tan itibaren arttığı görülmektedir. Şekil 4.27.b' de oluşan akım artışı metil alkolün oksidasyonunu göstermektedir (Jafarian ve ark. 2003).

Metil alkol oksidasyonu sırasında kobaltın katalizör olarak kullanıldığı durumlarda, anotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki mekanizma üzerinden yürümektedir (Fleischmann ve ark. 1971, Hamnett, 1997):



İlk basamakta Co^{III} - Co^{IV} dönüşümü gerçekleşir. Metil alkol oksidasyonunun gerçekleştiği ara basamakta ise Co^{IV} metil alkol ile reaksiyona girerek ara ürünler ve Co^{III} e dönüşür. Oksidasyonun son basamağında ise Co^{IV} ara ürünlerle reaksiyona girerek Co^{III} ve ürünleri oluşturur. Oksidasyonun bu basamağında oluşan ürünler format ve karbonatlardır (Fleischmann ve ark. 1971).

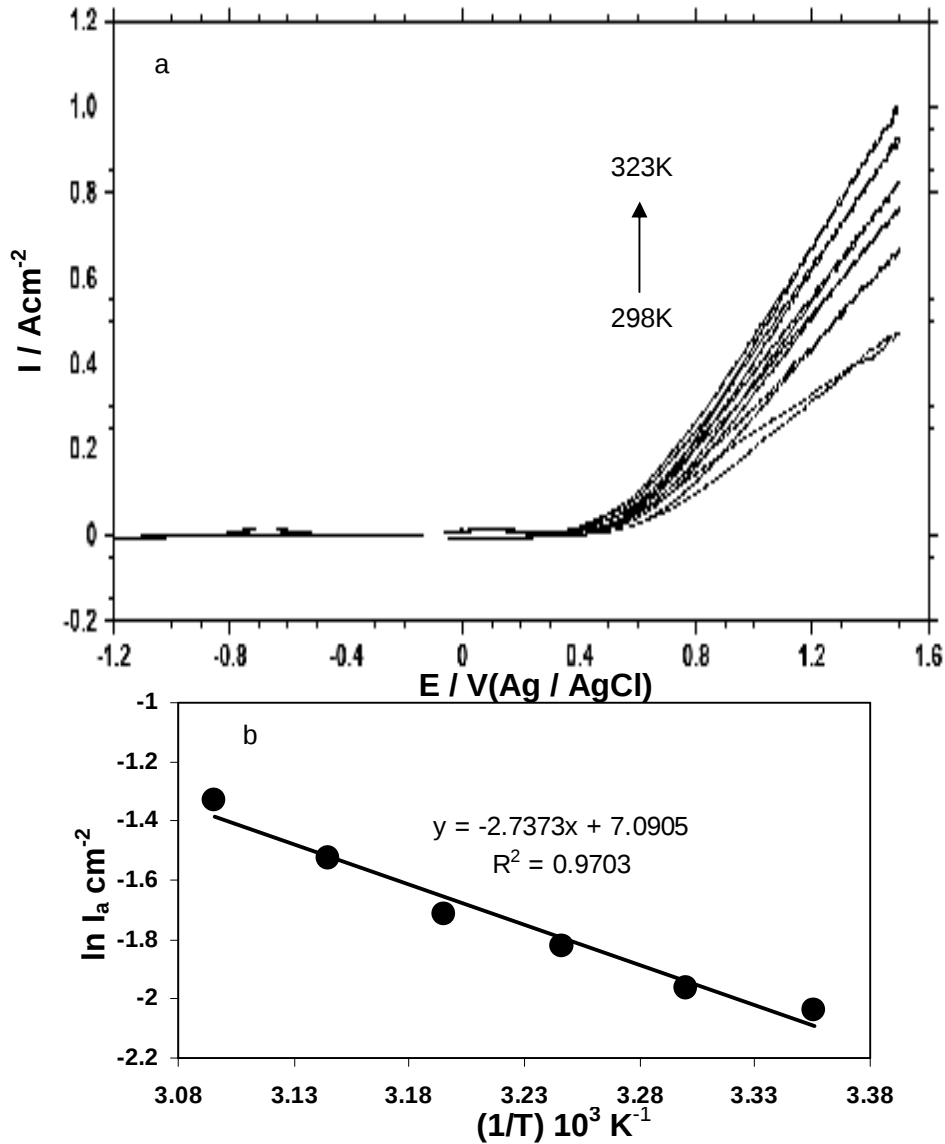


Şekil 4.27. CuCo elektrotun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerinde 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

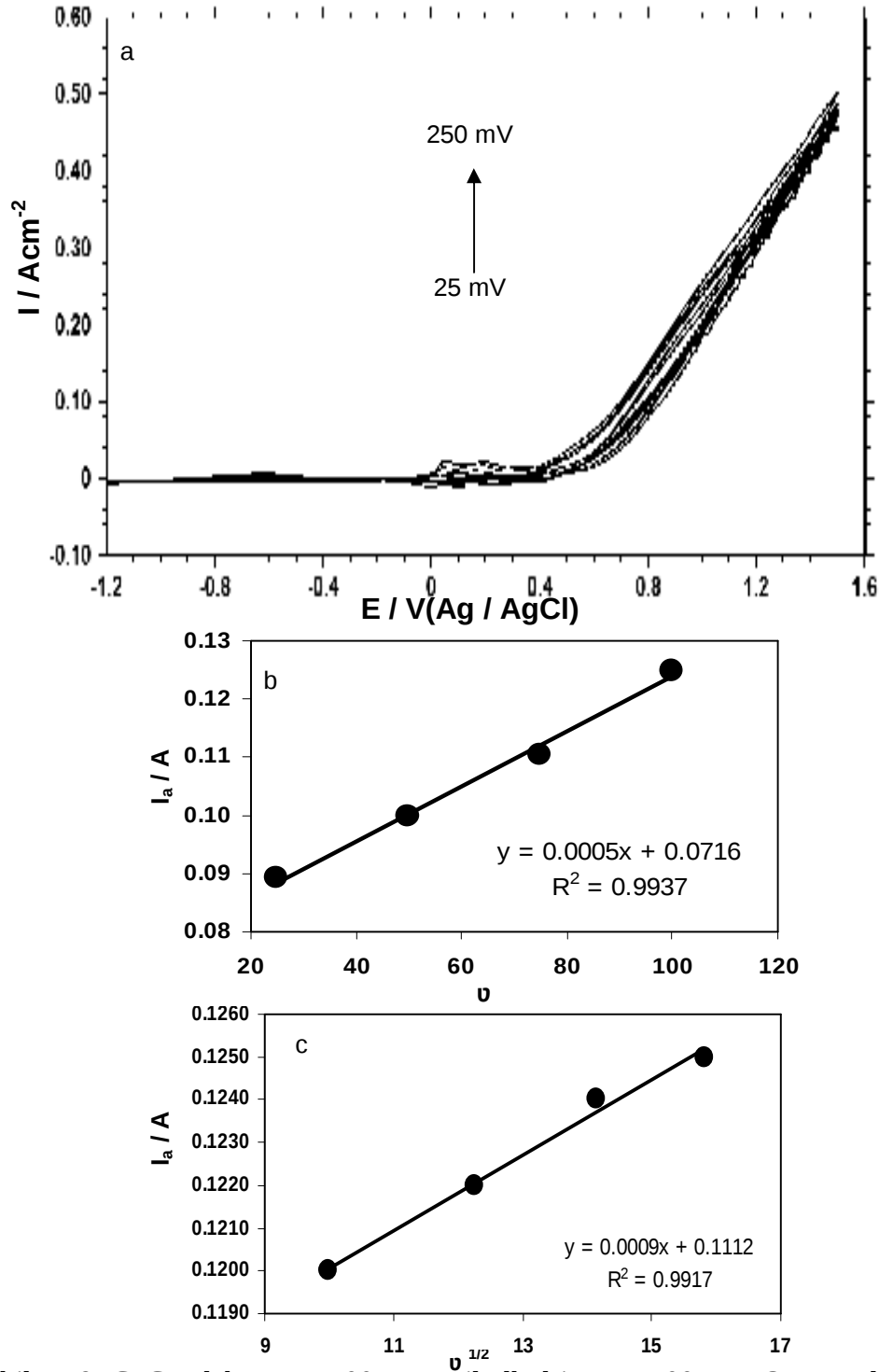
CuCo elektrot üzerinde metil alkol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.28.a'da verilmektedir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde sıcaklık arttıkça anodik ve katodik akım değerlerinin arttığı görülmüştür. Sıcaklığın artması metil alkol oksidasyon akımlarını artırırken CuCo elektrodun indirgenme ve yükseltgenme akımlarını da arttırmıştır. Eşitlik 4.21' deki Arrhenius bağıntısı uyarınca metil alkolün farklı ortam sıcaklığında elde edilen yükseltgenme reaksiyonlarına (metil alkol oksidasyonunun olduğu potansiyelde, 0,400 V) ait aktivasyon enerjisi $22755,4 \text{ J mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.29.a.'da 298 K'de CuCo elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen eğrileri görülmektedir. Çalışılan derişimde tarama hızının artırılması metil alkol oksidasyon akım yoğunluğunu arttırmıştır. Şekil 4.29.b.' de anodik pik akım yoğunluklarının düşük tarama hızına karşı olan grafiği görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi akım yoğunlukları ile tarama hızı arasında bir doğrusallık vardır ve bu grafikten beliren Γ değeri $5,321 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer bakır için belirlenen değerden ($4,256 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) daha büyüktür. Bakırın yüzeyine

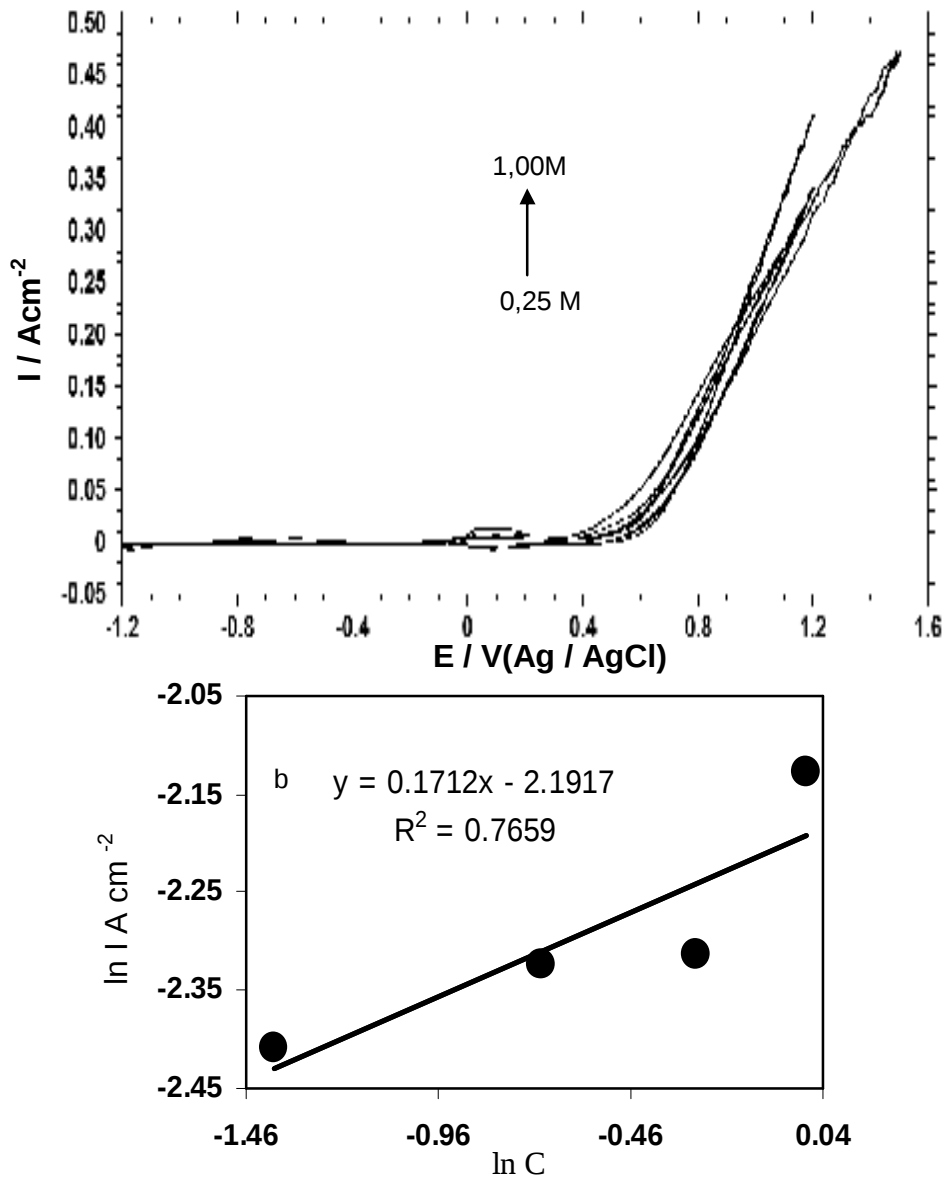
Co kaplandıktan sonra yüzeyde biriken aktif türlerin sayılarının artması kobaltın oksidasyona katkısı ile açıklanabilir. Ni için belirlenen Γ değeri ($1,596 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2}) ile kıyaslama yapıldığında, nikel elektrotta metanol oksidasyonu sırasında yüzeydeki aktif türlerin sayısının daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.29.c de pik yoğunluklarının yüksek tarama hızlarına karşı grafiği görülmektedir. Elde edilen eğrinin doğrusal oluşu olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28 a) CuCo elektrodun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi.



Şekil 4.29. CuCo elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s^{-1}) anodik pik akımlarına karşı değişimi ($T=298 \text{ K}$).



Şekil 4.30. CuCo elektrotun 298 K' de 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik derişimler de metil alkol (0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akım yoğunluklarının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı.

Şekil 4.30.a da CuCo elektrotta farklı metil alkol derişimlerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görölmektedir. Şekilde göröldüğü gibi metil alkol oksidasyonunun artması oksidasyonun gerçekleştiğı pik akım yoğunluğunda artırmıştır. Şekil 4.30.b de ise pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı görölmektedir. Bu grafikten yararlanılarak, CuCo

elektrot için metil alkol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,111 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5 CuCo elektrotta metil alkol oksidasyon potansiyelinde da belirlenen voltamogramlardan hesaplanan parametreler.

C (M)	I_{pik} (Acm^{-2})	Γ ($mol\ cm^{-2}$)
0,25	$9,00 \times 10^{-2}$	$8,513 \times 10^{-11}$
0,50	$9,80 \times 10^{-2}$	$2,128 \times 10^{-10}$
0,75	$9,90 \times 10^{-2}$	$4,256 \times 10^{-10}$
1,00	$1,19 \times 10^{-1}$	$5,321 \times 10^{-10}$

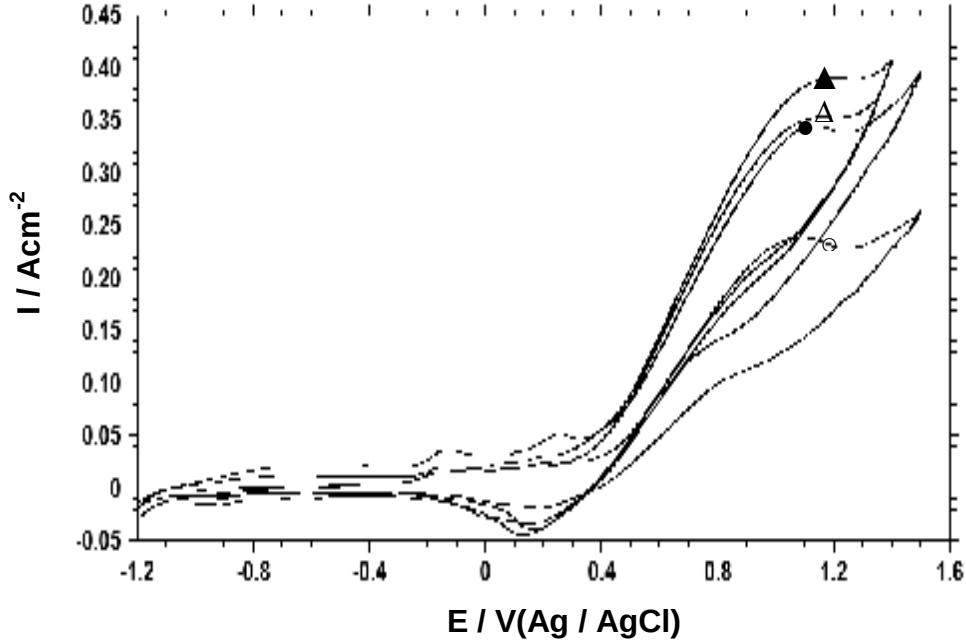
Çizelge 4.5’de CuCo elektrotta 0,5 V’ ta farklı metil alkol derişimler için hesaplanan pik akım yoğunlukları ve Γ değerleri verilmiştir. Pik akım yoğunlukları ve Γ değerleri ise artan derişimle artmaktadır.

4.1.9. Nikel-Çinko-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları

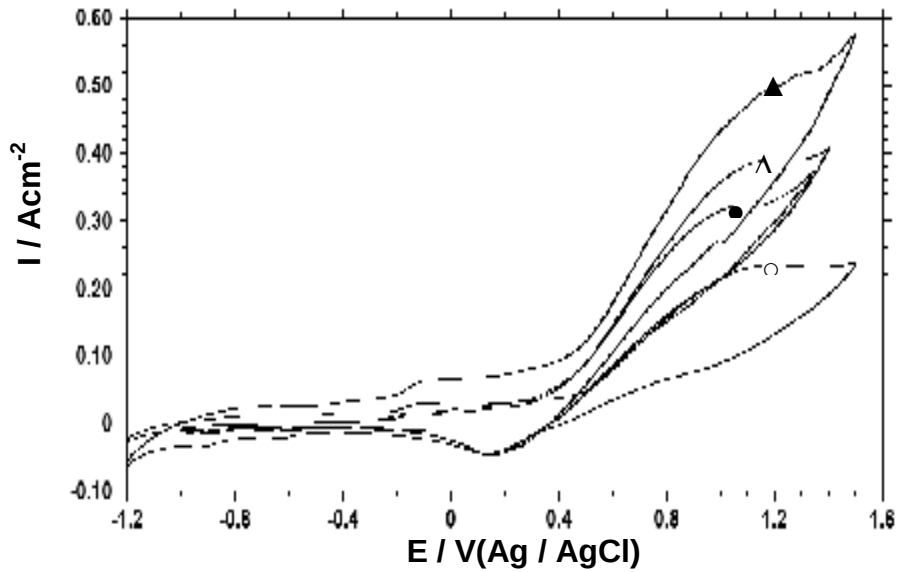
CuNi(Zn) yüzeyine Co çöktürmek için en uygun kobalt miktarının belirlenmesi için akım yoğunluğu sabit tutulup ($10\ mA\ cm^{-2}$) farklı miktarlarda (10, 15, 25, 35 μg) Co çöktürülerek hazırlanan elektrotların 298 K de $100\ mV\ s^{-1}$ tarama hızında 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.31’ de görülmektedir. Şekil 4.31 de görüldüğü gibi, CuNi(Zn) elektrotlara kobalt eklenmesi oksidasyon akım yoğunluğunu artırmıştır ve Ni(Zn) elektrotla kıyaslandığında oksidasyonun daha erken potansiyellerde başladığı görülmektedir. Hazırlanan katalizör için en uygun Co miktarı 25 μg ’dır.

298 K de $100\ mV\ s^{-1}$ tarama hızında 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 25 μg Co, farklı akım yoğunlukları uygulanarak, Ni(Zn) elektrotlar üzerine çöktürülmüş, sonuçlar ise Şekil 4.32 de verilmiştir. Şekilde

görüldüğü gibi Ni(Zn) yüzeyine Co çöktürmek için uygun akım yoğunluğu 5 mA cm^{-2} olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.31. Farklı miktarlarda (50(●), 35 (Δ), 25 (▲), 10 (○) μg) Co çöktürülmüş CuNi(Zn)Co elektrotların 298 K de 100 mVs^{-1} tarama hızında 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



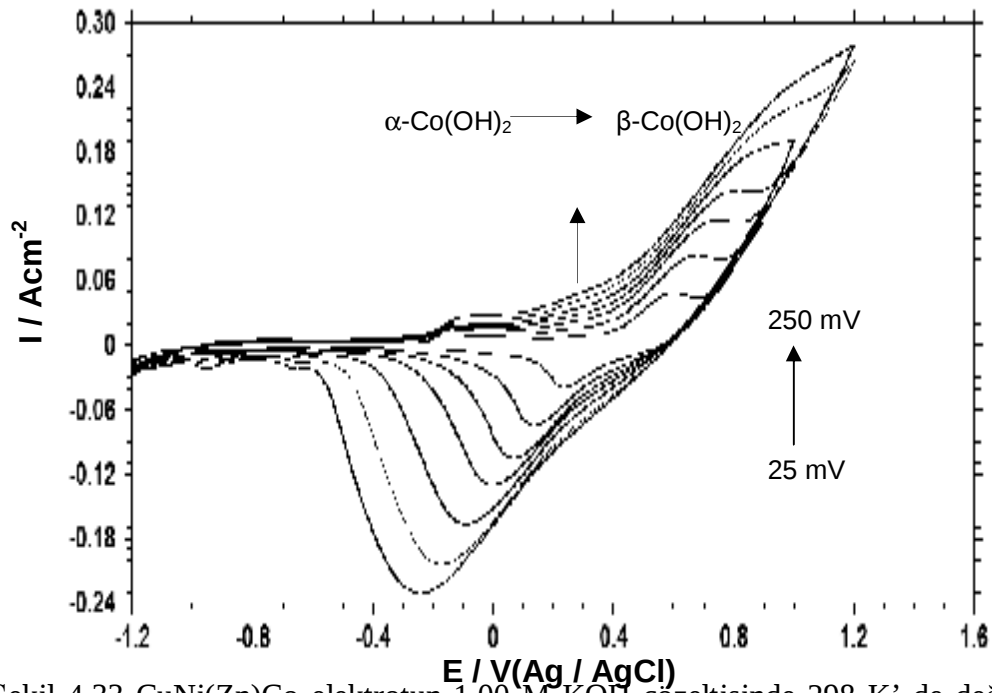
Şekil 4.32. Farklı akım yoğunluğunda (○: 15 mA, Δ :10mA, ▲ :5 mA, ●: 1 mA) Co çöktürülmüş CuNi(Zn) elektrotların 298 K de 100 mVs^{-1} tarama hızında 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edildendönüşümlü voltamogramları.

Sonuçlar incelendiğinde, metil alkol oksidasyonu için hazırlanan Ni(Zn) elektrot yüzeyine Co çöktürmek için en uygun şartlar 25 µg, 5 mAcm⁻² olarak belirlenmiştir. Tüm kaplama akım yoğunlukları ve Co miktarlarının birbirleri ile kıyaslanması Çizelge 4.6. de açıkça görülmektedir.

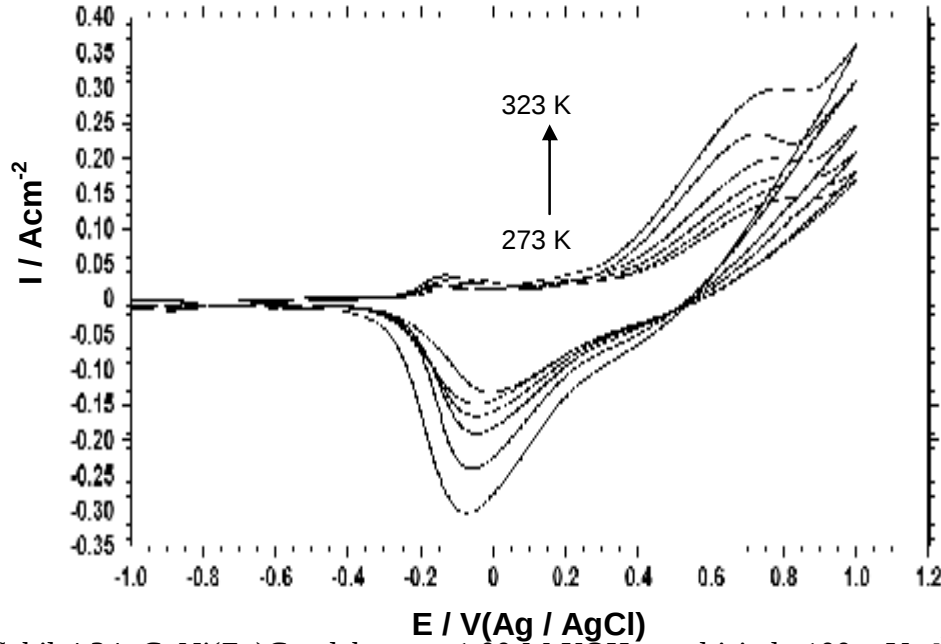
Çizelge 4.6. NiZn yüzeyine Co çöktürmek için değişik kaplama koşullarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar da oluşan pik potansiyelleri ve akım yoğunlukları.

Kaplama Koşulları	$E_{pik} / V (Ag/AgCl)$	$I_{pik} / A cm^{-2}$
10 mAcm ⁻²	10 µg	1,09
	25 µg	3,49x10 ⁻¹
	35 µg	3,88 x10 ⁻¹
	50 µg	3,45 x10 ⁻¹
25 µg	50 µg	2,41 x10 ⁻¹
	1 mA cm ⁻²	1,06
	5 mA cm ⁻²	1,02
	10 mA cm ⁻²	3,20 x10 ⁻¹
25 µg	5 mA cm ⁻²	1,19
	10 mA cm ⁻²	5,00 x10 ⁻¹
	15 mA cm ⁻²	3,89 x10 ⁻¹
		3,35 x10 ⁻¹

Metil alkolün formaldehit yada adsorplanan -CHO türlerine dönüşümü (4.10) düşük potansiyellerde meydana gelirken, (4.11) ve (4.12) basamakları yani formaldehit ve CO₂ gibi oksijen içeren türlerin oluştuğu reaksiyonlar yüksek potansiyellerde meydana gelirler (El-Shafei,1999, Lamy,1984). Ru gibi oksijen adsorplayabilen atomlar Pt yüzeyinde gerçekleşen formaldehit oksidasyonunu, yani metil alkol oksidasyonundaki ara basamakları ((4.11) ve (4.12)) katalizler. Wang ve ark. (2010) farklı mol oranlarında Co içeren Pt katalizörler hazırlayarak Co ın da yüksek potansiyellerde Ru ile benzer bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yani oksidasyonun ilk basamağında Pt katalizör önemli rol oynarken, 2. ve 3. basamaklarda Co ön palana çıkarak oksidasyonu hızlandırmaktadır. Tüm bunlardan yola çıkarak metil alkol oksidasyonunda Co miktarının önemli rolü olduğu söylenebilir.



Şekil 4.33 CuNi(Zn)Co elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K' de değişik tarama hızlarında (25; 50; 75; 100; 150; 200; 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.



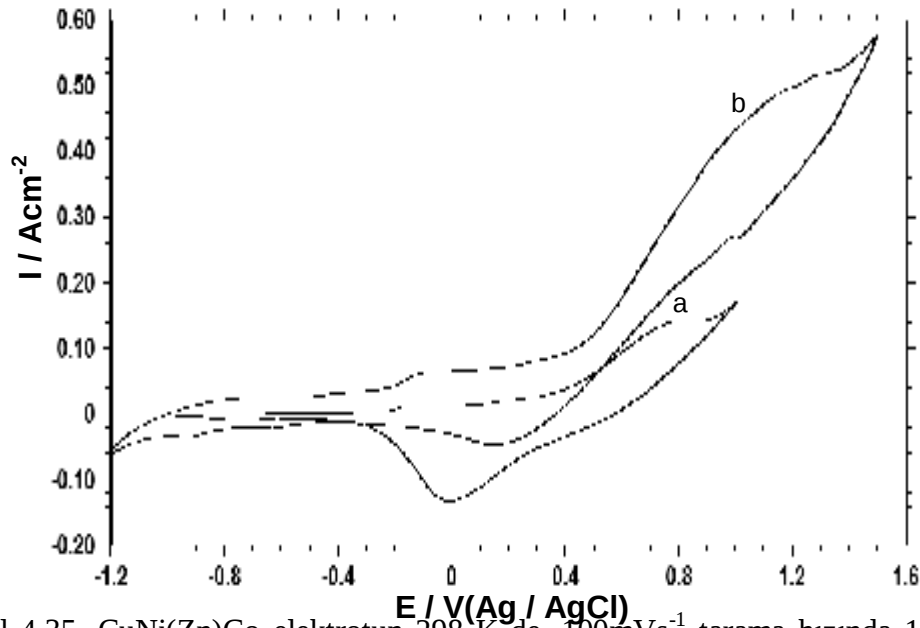
Şekil 4.34. CuNi(Zn)Co elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.33' de farklı tarama hızlarında 298 K de 1,00 M KOH içerisinde CuNi(Zn)Co elektrodun dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan tarama hızı ile pik akım yoğunlukları da artmıştır.

Şekil 4.34.' de farklı sıcaklıklarda 1,00 M KOH çözeltisinde CuNi(Zn)Co elektrotların 100 mVs^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi artan sıcaklıkla pik akım yoğunlukları da artmaktadır.

4.1.10. Nikel-Çinko-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metil Alkol Elektrooksidasyonu

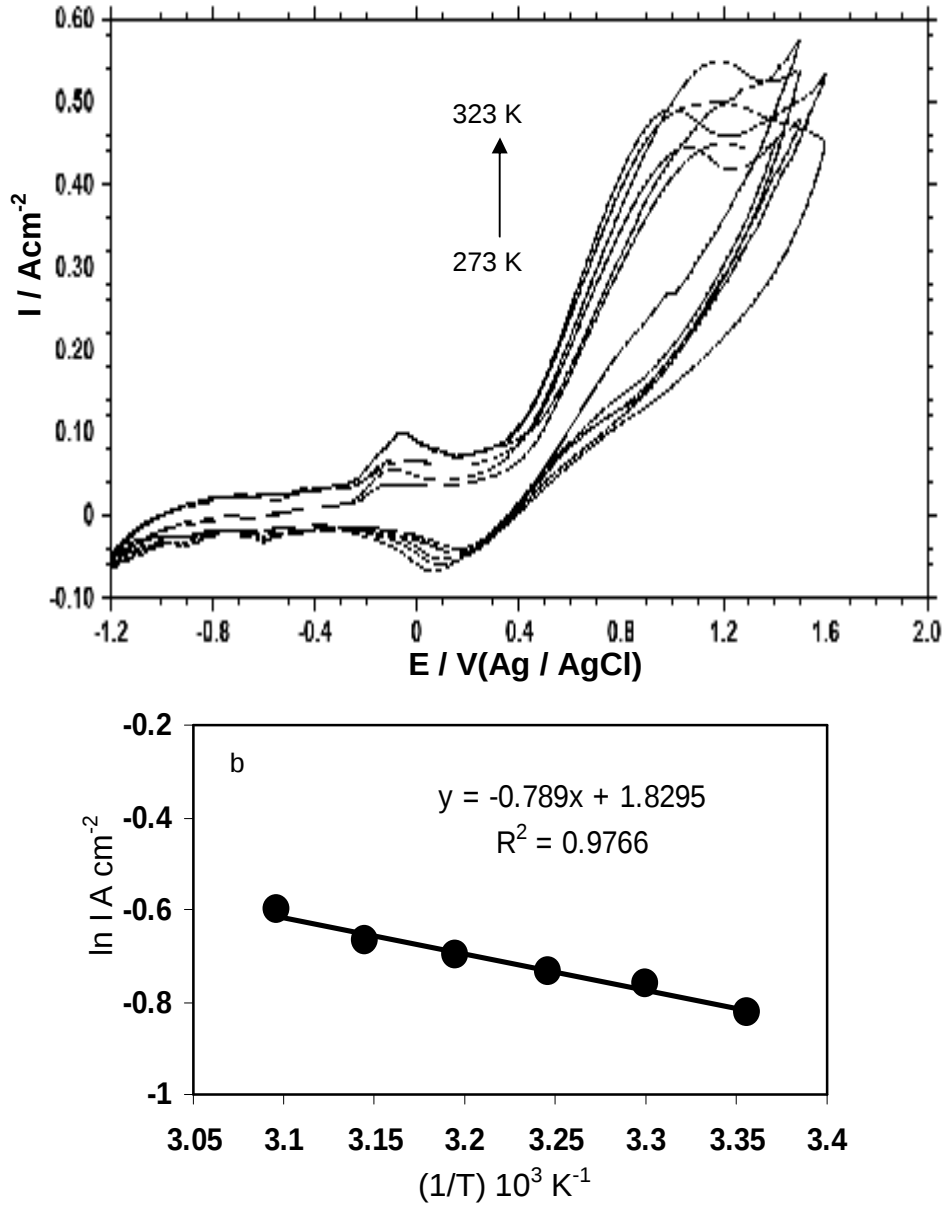
Şekil 4.35' de CuNi(Zn)Co elektrodun 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. 1,00 M KOH çözeltisinde alınan voltamogram incelendiğinde sadece Ni' e ait oksidasyon piki görülmektedir, bu pikin potansiyeli ve akım yoğunluğu Ni ve Ni(Zn) kaplamalarla kıyaslandığında potansiyelin daha pozitif bölgeye kaydığı ve akım yoğunlunun ise arttığı görülmektedir. Bu durum Co etkisi ile açıklanabilir. Metil alkol içeren ortamda alınan voltamogramlar incelendiğinde ise, pik akım yoğunluğunun diğer elektrotlara göre (Cu, CuNi, CuCo, Ni(Zn)) daha yüksek olduğu ve oksidasyonun daha düşük potansiyellerde başladığı görülmektedir (0,41 V).



Şekil 4.35. CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K de, 100mVs^{-1} tarama hızında 1,00 M KOH (a) ve 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH (b) çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları.

Ni(Zn)Co kaplı bakır elektrotun metil alkol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.36' da verilmiştir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. 1,00 M metil alkol için aktivasyon enerjisi $6559,49 \text{ J mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjisi diğer elektrotlarda belirlenenden daha düşüktür. Bu durum metanol oksidasyonunun Ni(Zn)Co kaplı bakır elektrot yüzeyinde daha kolay olması ile açıklanabilir. Golikand ve ark.,(2005) hazırladıkları GC/NiCo elektrotta aktivasyon enerjisini 11418 J mol^{-1} olarak hesaplamışlardır. Bu sonuçla kıyaslandığında, hazırlanan CuNi(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyonuna katkısının oldukça fazla olduğu görülmektedir.

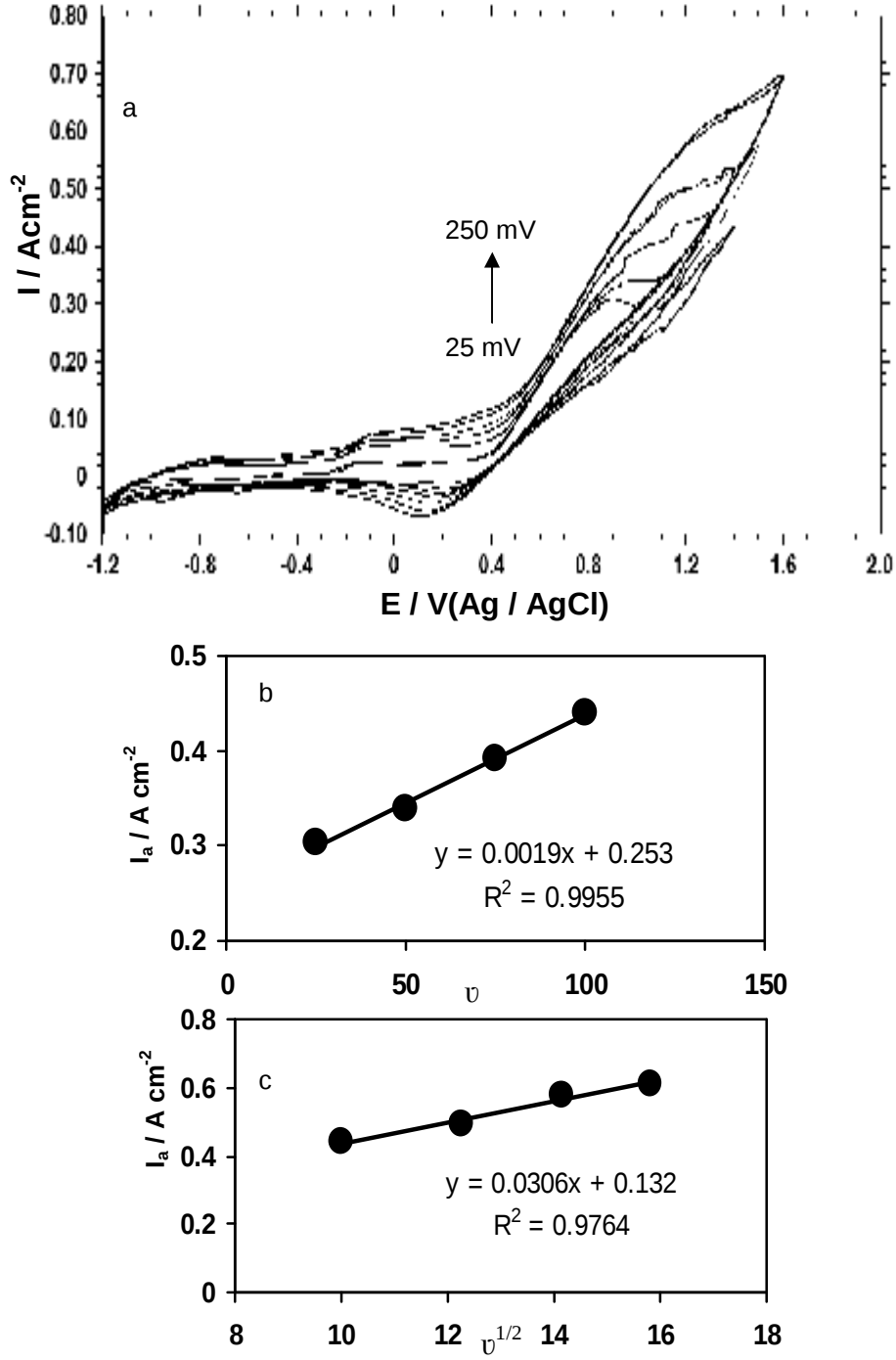
Şekil 4.37'de 298 K'de CuNi(Zn) Co elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir.



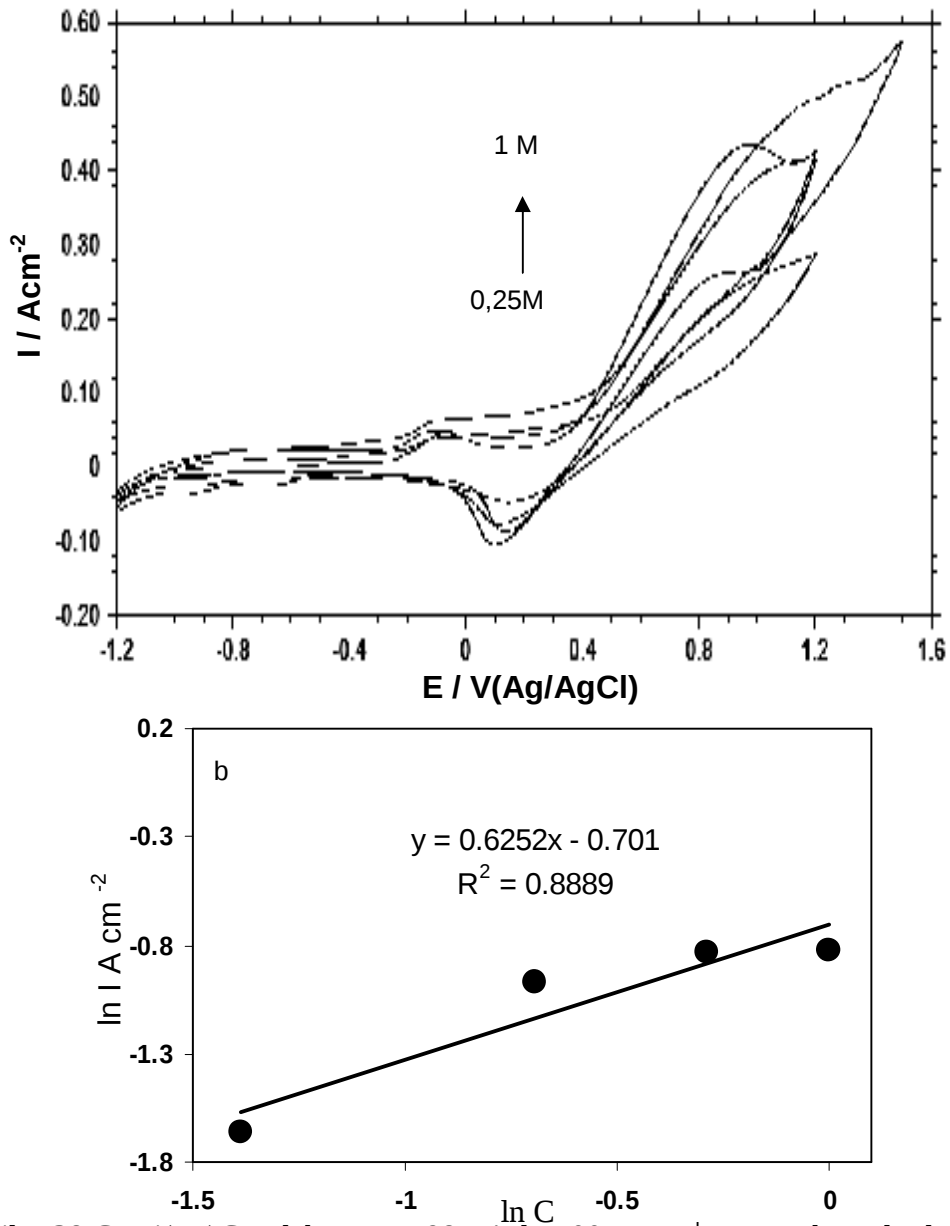
Şekil 4.36 a) CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (298 - 323 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) anodik pik akım yoğunluklarının sıcaklığın tersiyle değişimi.

Çalışılan derişimde tarama hızının artması metil alkol oksidasyon akım yoğunluğunun da artığı belirlenmiştir. Şekil 4.37.b.' de oksidasyon akım yoğunluğunun düşük tarama hızlarına karşı grafiği verilmiştir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redox çiftlerinin elektrokimyasal aktivitesine yani yüzeydeki aktif türlerin sayısını ifade eder. Grafikten belirlenen Γ değeri $2,021 \times 10^{-9} mol cm^{-2}$ 'dur. Diğer elektrotlarla kıyaslandığında Ni(Zn)Co elektrotun Γ değerinin daha

büyük olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda CuNi(Zn)Co elektrotta yüzeydeki aktif türlerin sayısının daha fazla olduğu buna bağlı olarakta metanol oksidasyonunun daha yüksek gerçekleştiği söylenebilir. CuNi(Zn)Co elektrot için belirlenen aktivasyon enerjisinin ($6559,49 \text{ J mol}^{-1}$) hazırlanan diğer elektrotlardan daha küçük olması bu durumu desteklemektedir. Şekil 4.37.c’de ise anodik pik akım yoğunluklarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen eğrideki doğrusallık, yüksek tarama hızlarında CuNi(Zn)Co elektrotta metanol oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. a) CuNi(Zn)Co elektrotun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları. b) düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi c) yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik pik akımlarına karşı değişimi.



Şekil 4.38. CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K’ de 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik derişimler de metil alkol (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları b) Pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğı.

Şekil 4.38.a’ da CuNi(Zn)Co elektrotta farklı metil alkol derişimlerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görölmektedir. Şekilde göröldüğü gibi metil alkol derişiminin artması oksidasyonun gerçekleştiğı pik akım yoğunluğunu da artırmıştır. Şekil 4.38.b de ise pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin

doğal logaritmasının grafiği görülmektedir. Bu grafikten yararlanılarak, metil alkol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,496 olarak hesaplanmıştır.

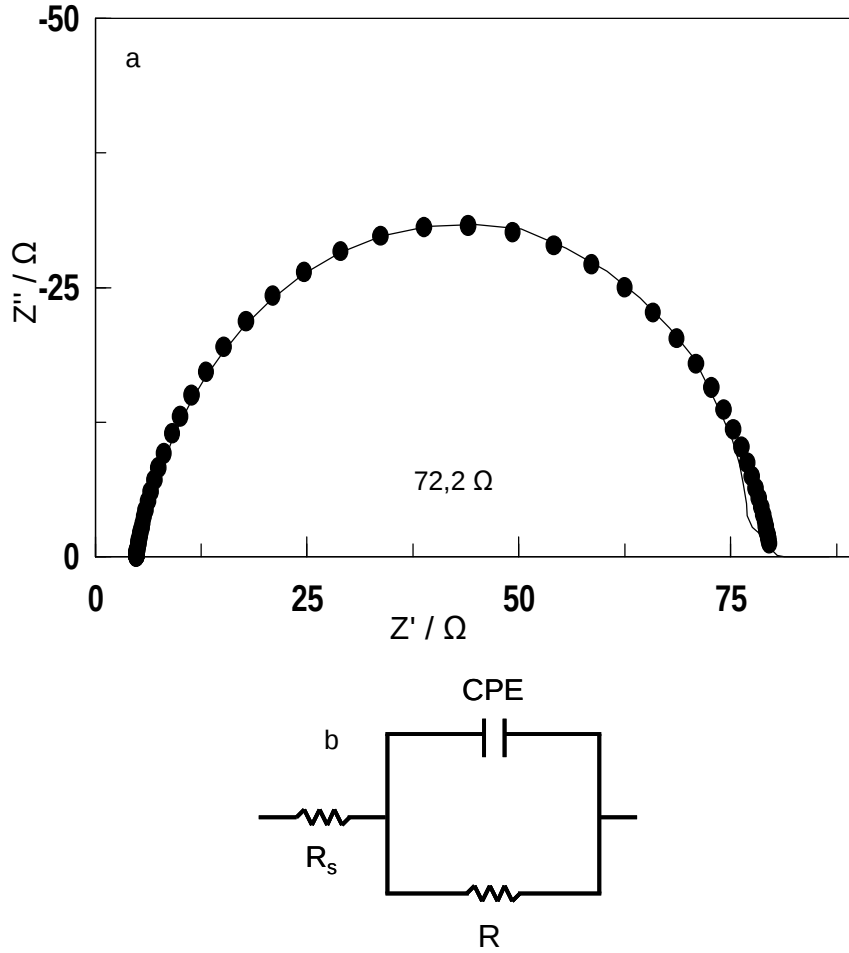
Çizelge 4.7. CuNi(Zn)Co elektrotta metil alkol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan kinetik parametreleri.

C (M)	Epik (V)	Ipik (Acm ⁻²)	Γ (mol cm ⁻²)
0,25	0,927	1,90 x10 ⁻¹	5,321x10 ⁻¹⁰
0,50	0,965	3,80 x10 ⁻¹	1,383x10 ⁻⁹
0,75	0,980	4,34x10 ⁻¹	1,915x10 ⁻⁹
1,00	1,070	4,40x10 ⁻¹	2,022x10 ⁻⁹

Çizelge 4.7’de CuNi(Zn)Co elektrotta farklı metil alkol derişimler için hesaplanan oksidasyon pik akım yoğunlukları, pik potansiyelleri ve Γ değerleri verilmiştir. Γ değeri derişimin artması ile artmıştır. Akım yoğunluğu artan derişim ile artarken, potansiyel değeri pozitif değerle kaymaktadır.

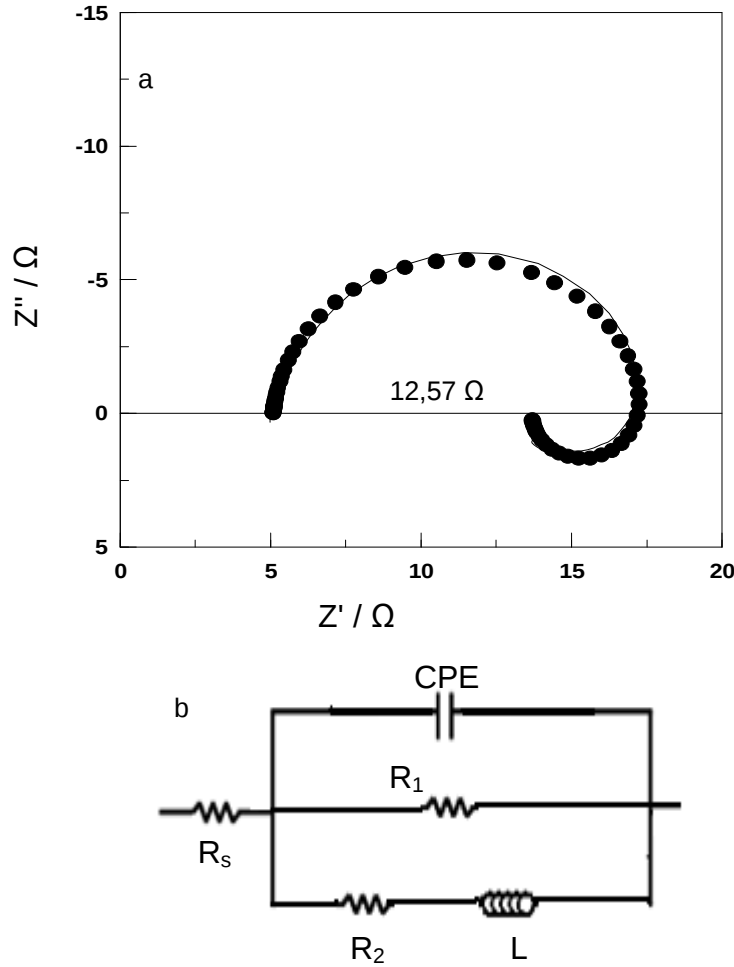
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Bakır elektrotun 298 K’ de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metil alkol oksidasyonunun başladığı potansiyelde (0,50 V) elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.39.a.’da verilmiştir. Nyquist eğrilerinde görülen tek lup yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini göstermektedir (Erbil, 1987). Cu elektrot için önerilen devre Şekil 4.39.b’ de verilmiştir. Burada, Rs: çözelti direnci, R=Rct+Rd (Rct: yük transfer direnci, Rd: diffüz tabaka direnci), CPE: sabit faz elementi olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.’ de verilmiştir. Cu elektrot için 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde direnç değeri 72,2 Ω olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.39. a) Cu elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V'ta alınan Nyquist eğrisi b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.

CuNi elektrodun, 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, metil alkol oksidasyonunun başladığı potansiyelde (0,50 V) elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.40.a.'da verilmiştir. CuNi elektrot için önerilen devre ise Şekil 4.40.b. de verilmiştir. R_s : çözelti direnci, $R_1=R_{ct}+R_d$ (R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : diffüz tabaka direnci), R_1 : elektroaktif türlerin direnci (Rads), CPE: sabit faz elementi, L: indüktans olarak verilmiştir. 0,50 V'ta yüksek frekans bölgesinde yük transfer ve diffüz tabaka direncine karşılık gelen bir lup ile düşük frekans bölgelerinde ise indüktif davranışın olduğu görülmektedir.

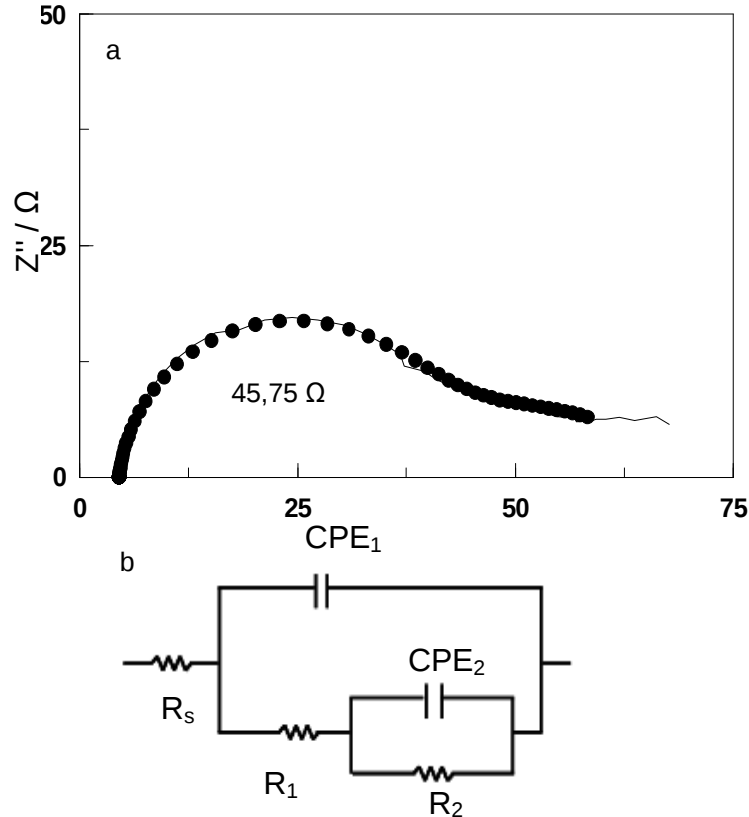


Şekil 4.40.a) CuNi elektrotun 298 K' de 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.

Düşük frekans bölgesinde oluşan indüktif etki, yeniden oluşan aktif bölgeler ile ilişkilendirilmiştir (Barsoukov ve ark, 2005, Armstrong ve ark, 1972) Aktif bölgelerde elektroaktif türler yeniden oluşarak oksidasyona katkı sağlamaktadır (Armstrong ve ark, 1972). CuNi elektrot için elde edilen direnç değeri 12,57 Ω dur.

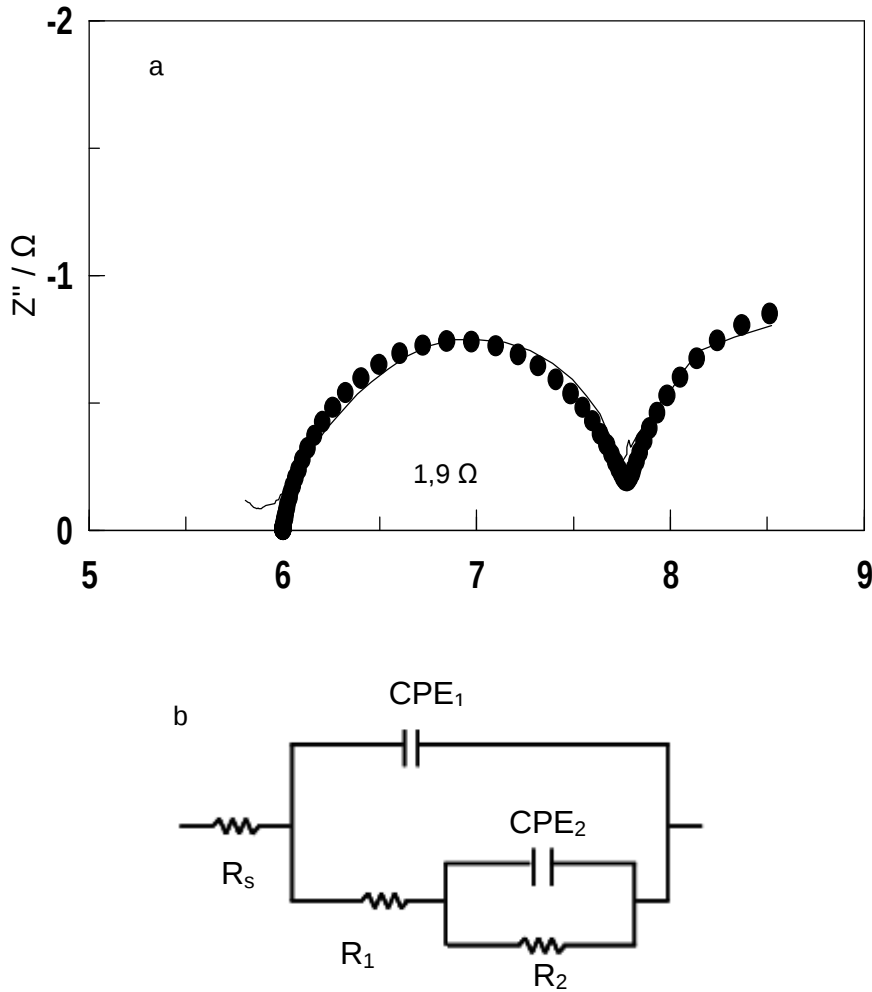
CuCo elektrodun, 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, metil alkol oksidasyonun başladığı potansiyelde (0,50 V) elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.41'de verilmiştir. CuCo elektrot için önerilen devre Şekil 4.41.b' de verilmiştir. R_s : çözelti direnci, R_1 = yük transfer direnci + diffüz tabaka direnci, R_2 : elektroaktif türlerin direnci, CPE: sabit faz elementi olarak tanımlanmıştır. Yüksek frekans bölgesinde tek lup oluştuğu görülmektedir. Düşük

frekansta salınım ise yüzeydeki birikintilerden kaynaklanmaktadır (Barsoukov ve ark, 2005). Ayrıca, yüzey dolayında diffüz tabaka içindeki yığılmadan kaynaklanmaktadır (Erbil 1988).



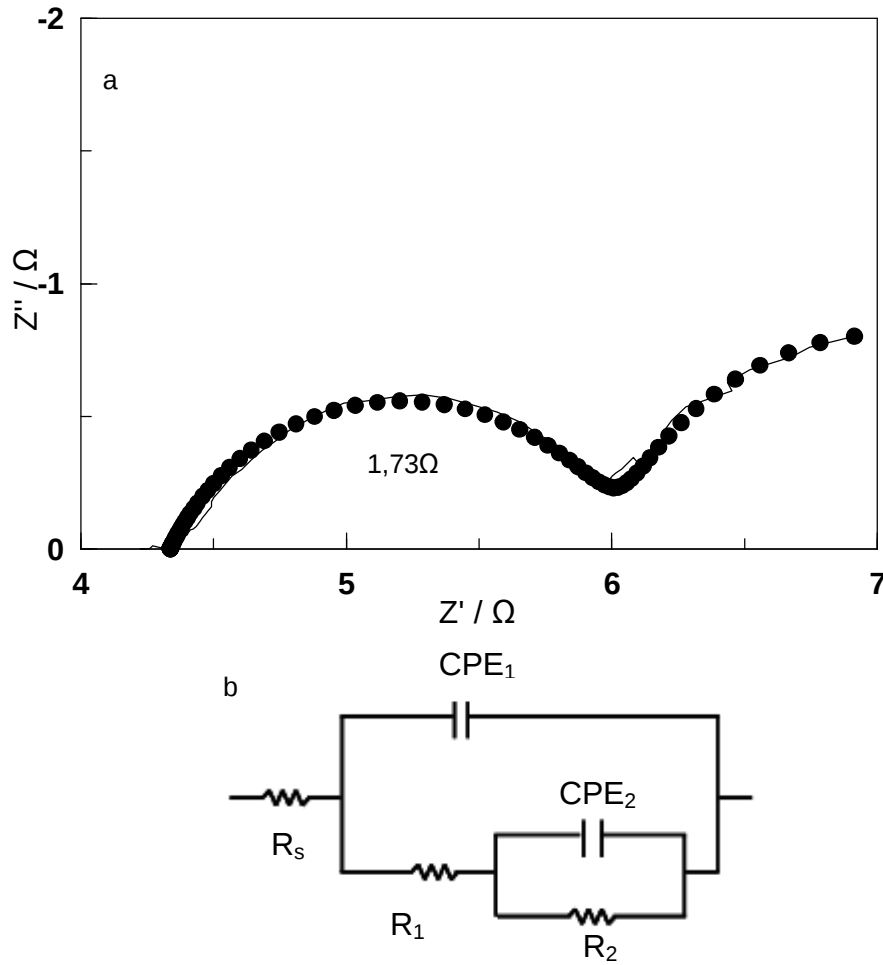
Şekil 4.41. a) CuCo elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi, b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.

CuNi(Zn) elektrodun, 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, metil alkol oksidasyonun başladığı potansiyelde (0,50 V) elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.42'da verilmiştir. CuNi(Zn) elektrot için önerilen devre Şekil 4.42.b' de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde birer lup oluşmaktadır. Düşük frekans bölgesinde bulunan lup oksidasyon sırasında oluşan ara ürünlerin direncine karşılık gelmektedir CuNi(Zn) elektrot için 1,00 metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde direnç değeri 1,9 Ω olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42.a) CuNi(Zn) elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.

CuNi(Zn)Co elektrodun, 298 K' de 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, metil alkol oksidasyonun başladığı potansiyelde (0,50 V) elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.43.a'da verilmiştir. CuNi(Zn)Co elektrot için önerilen devre Şekil 4.43.b' de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde birer lup bulunmaktadır. Düşük frekans bölgesinde bulunana lup oksidasyon sırasında oluşan ara ürünlerin direncine karşılık gelmektedir CuNi(Zn)Co elektrot için 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde direnç değeri 1,73 Ω olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.43. CuNi(Zn)Co elektrotun 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50V'ta alınan Nyquist eğrisi, b) Nyquist eğrisi için önerilen devre.

Çizelge 4.8. Cu, CuNi, CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 0,50 V' ta Nyquist diyagramlarından elde edilen elektrokimyasal parametreleri.

Elektrotlar	R_s Ω	CPE_1 F (10^{-3})	n_1	R_1 Ω	CPE_2 F	n_2	R_2 Ω	L Hz
Cu	4,80	0,135	0,874	75	-	-	-	-
CuNi	5,00	0,156	0,990	12,3	-	-	25,3	2,5
CuCo	4,53	0,192	0,920	35	0,07	0,5	-	-
CuNi(Zn)	5,98	25,8	0,880	1,9	7,96	0,84	2,09	-
CuNi(Zn)Co	4,33	37,6	0,726	1,73	6,08	0,95	1,85	-

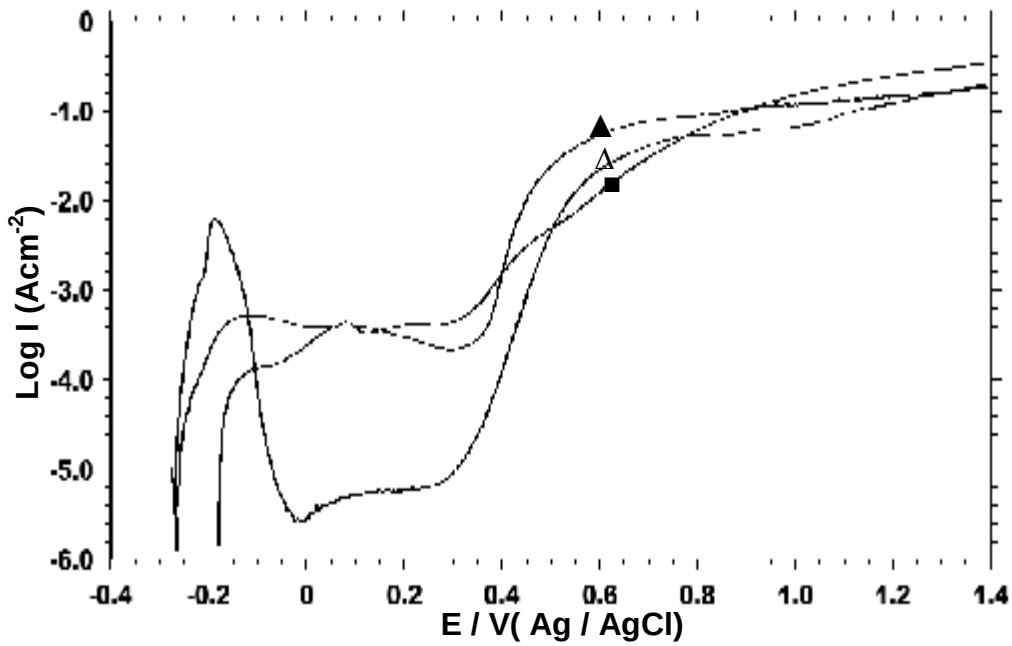
Çizelge 4.8' de Cu, CuNi, CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotlar için verilen devrelerden hesaplanan impedans parametreleri verilmektedir. Çizelge 4.8.' daki n değerleri ideal bir kapasitörden sapmayı ifade etmektedir ve bu değer 0 ile 1 aralığındadır.

DeneySEL verileri daha iyi fit edebilmek için çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) yerine sabit faz elementi (CPE) kullanılmaktadır (Danaee ve ark, 2008) CPE; lokal dielektrik sabitinin düşmesi ya da elektriksel çift tabakanın kalınlığının artmasıyla ilişkilidir. Elde edilen veriler birbirleri ile kıyaslandığında Cu elektrot için elde edilen CPE değerinin $0,135 \times 10^{-3}$ F, CuNi(Zn)Co elektroda ise $37,6 \times 10^{-3}$ F olduğu görülmektedir. CPE değerlerinin artması metil alkol oksidasyonunun Farayik reaksiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir. CPE değerindeki değişim elektrodun katalitik etkinliği ile ilişkilendirilir ve CPE değerindeki artış ile elektrodun katalitik etkinliği de artmaktadır (Zielinska ve ark, 2009). Metil alkol elektrooksidasyonunda elektrot üzerinde öncelikle adsorpsiyon basamağı oluşmakta, bunun sonucunda bu elektrot üzerinde en düşük adsorpsiyon direnci oluşarak, Faradaik elektrooksidasyon kinetiğini arttırmaktadır. Buna ek olarak oksidasyon pik potansiyelinde olay daha çok difüzyon kontrollüdür. Elde edilen verilerden Cu ve CuCo elektrotların direncinin yüksek oluşu, oksidasyon kinetiğinin bu elektrotlar üzerinde yavaş olduğunu göstermektedir. Bakır elektrot katalitik etkinliği yüksek nikel ile kaplandığında oksidasyon kinetiğini arttırarak oksidasyonu hızlandırmıştır. CuNi elektrottan Zn uzaklaştırıldığında daha poröz yüzey elde edilmiş olup, elektroaktif bölgeler artarak oksidasyon kinetiğini hızlandırmıştır. CuNi(Zn)Co elektrot üzerinde bu etkinlik daha da artmıştır.

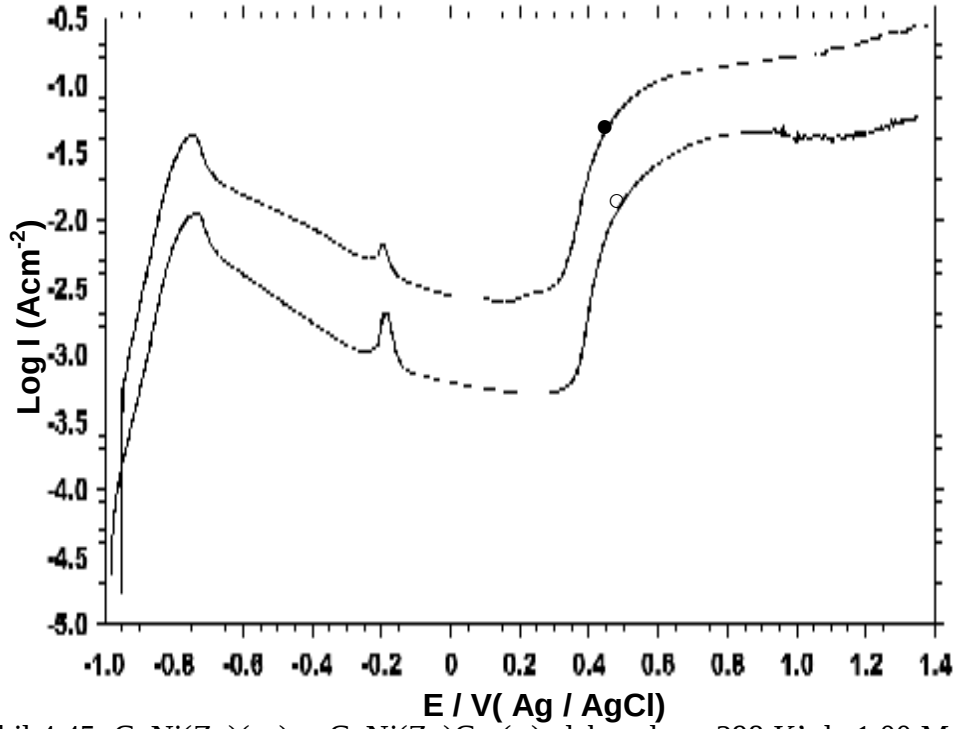
4.3. Anodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Cu, CuNi, ve CuCo elektrotların 1,00 M metil alkol içeren, 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri Şekil 4.44'de verilmiştir. Cu'a ait eğride açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyellere doğru gidildiğinde gözlenen akım artışı Cu^+ ve Cu^{2+} dönüşümlerine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 0,30 V'tan itibaren radikal oluşumu ile birlikte metil alkolün yükseltgenmesi başlamaktadır. Ni kaplanmış bakır elektrotta metil alkol

yükseltgenmesi daha düşük potansiyelerde gerçekleşmektedir. Bu durum nikel türlerinin bakırdan daha önce oksidasyon sağladığını göstermektedir CuNi elektrotta metil alkol yükseltgenmesine karşılık gelen akım yoğunluğu biraz daha yüksek olmaktadır. CuCo elektrotta ise oksidasyon yaklaşık 0,4 V da başlamıştır. Kobaltın oksidasyonu oksijen çıkışı ile perdelendiğinden akım yoğunluğu değeri Cu ve CuNi elektrotlara kıyasla daha düşüktür.



Şekil 4.44. Cu (Δ), CuNi (▲) ve CuCo(■) elektrotların 298 K' de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 1 saat sonunda açık devre potansiyellerinde alınan yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri.



Şekil 4.45. CuNi(Zn)(○) ve CuNi(Zn)Co (●) elektrotların 298 K’ de 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 1 saat sonunda açık devre potansiyellerinde alınan yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri.

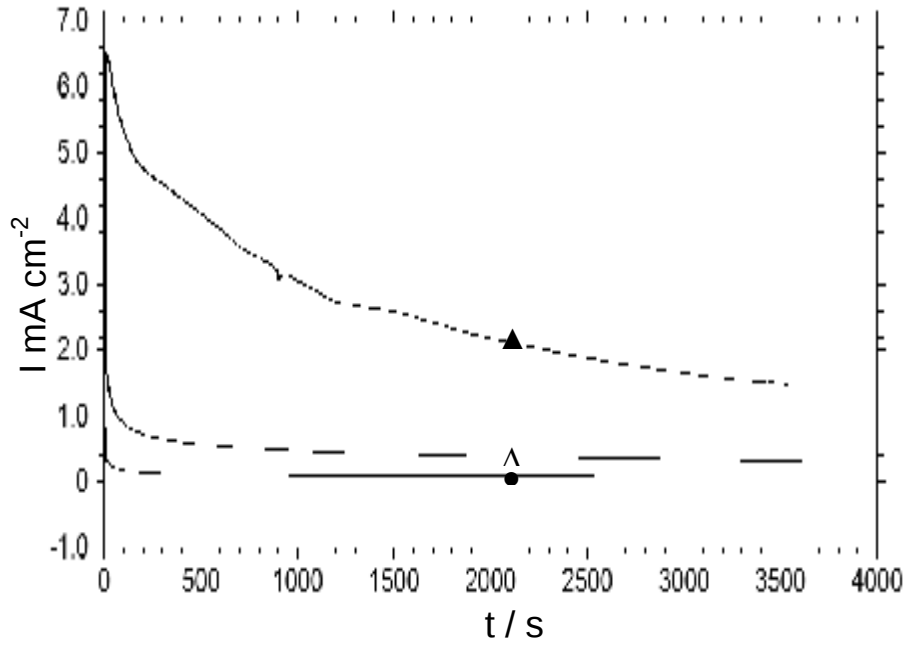
Şekil 4.45’de CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 1,00 M metil alkol içeren, 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri verilmektedir. CuNi(Zn) elektrotun akım yoğunluğu değeri Cu, CuNi ve CuCo elektrotta kıyaslandığında daha yüksektir. Bu durum Zn ların uzaklaştırılarak elektrot yüzey alanının artması ile ilişkilendirilebilir. CuNi(Zn) elektrotta artan yüzey alanı ile metil alkol oksidasyonu artırmaktadır. CuNi(Zn)Co elektrotta ise akım yoğunluğu değeri, CuNi(Zn) elektrot için belirlenenden daha yüksektir. Bu durum, çöktürülen Co ın oksidasyona etkisi ile açıklanabilir.

4.4. Elektrotların Katalitik Özelliklerinin Kıyaslanması

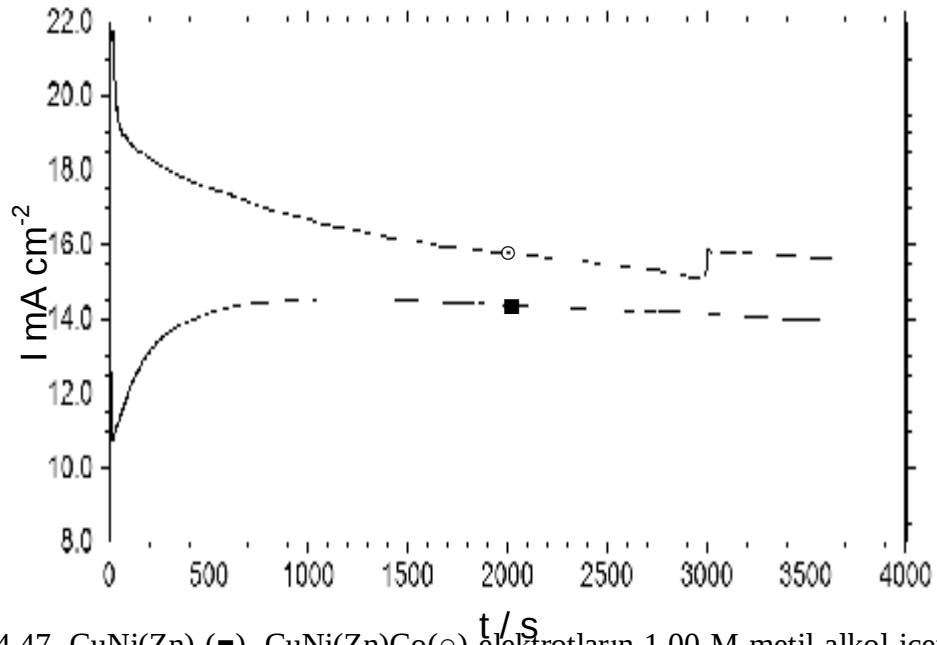
4.4.1.Kronoamperimetri

Bir elektrot materyalinin dayanıklılığını ve eletrokatalitik aktivitesini değerlendirebilmek için kronoamperimetrik teknikler oldukça etkilidir (Zhou ve ark. 2010). Cu (●), CuNi(▲), CuCo(Δ) , CuNi(Zn) (■) ve CuNi(Zn)Co(○)

elektrotların metil alkol oksidasyonunda uzun süreli etkinliklerinin araştırılması için kronoamperimetri deneyleri, 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V' ta 293 K de 3600 saniye boyunca yapılmıştır. Uygulanan bu potansiyel, gerçek bir metil alkollü yakıt pilinin anodunda gerçekleşen oksidasyon potansiyeline göre (0,4 V) daha anodik bölgede kalmış olsa da, metil alkolü yakıt pillerinde iki elektrot tekniğinin kullanımı bu farkı kapatmaktadır (Huang ve ark. 2012). Elektrotların kıyaslamaları Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Çizelge 4.9' da görülmektedir. Şekil 4.46. incelendiğinde Cu ve CuCo elektrotlarda, 3600 s boyunca akım başlangıçta hızla düşmekte ve zamanla sabit bir değerde kalmaktadır. CuNi elektrotun kronoamperimetri sonuçları incelendiğinde, akım yoğunluğu değerinin, Cu ve CuCo elektrotlara kıyasla daha yüksek değerde başladığı görülmektedir ($6,7 \text{ mA/cm}^2$). CuNi elektrotta akım yoğunluğundaki azalışın, Cu ve CuCo elektrotlar gibi kısa sürelerde değil de, zamanla artarak olması, başlangıçta elektrot yüzeyindeki metil alkol derişimi, yüzeyin açık olması (hızlı kinetik reaksiyon) ve daha sonra CO, CH_x ve CH₃O gibi ara türlerin yüzeyde oluşumu ile birlikte katalitik bölgelerin kapanarak zehirlenmesi ile açıklanabilir (Hoster ve ark. 2001, Kunimatsu ve ark. 2009). Böylelikle metil alkol oksidasyonun da oluşan ara ürünlerin (formaldehit, formik asit) tamamı oksidasyona katılmamaktadır. Yani uygulanan potansiyel, ara ürünlerin tamamen okside olması için yetersiz kalmaktadır. CuNi elektrotta 1000 s. de görülen akım yoğunluğundaki küçük saçılmalar, metil alkol oksidasyonu sırasında ara basamakta oluşan CO₂ gaz kabarcıklarının elektrot yüzeyinde toplanarak, oksidasyon için gerekli olan metil alkol moleküllerinin yüzeye yaklaşmasını engellemesi ile açıklanmaktadır (Jiang ve ark. 2003). Ni(Zn) elektrot (Şekil 4.47) incelendiğinde, yüzeydeki porozitenin fazla olmasından kaynaklı akım yoğunluğunda artış görülmektedir. Ni(Zn) elektrotta akım yoğunluğu değeri 600 s den sonra neredeyse sabit kalsa da bu elektrot için elde edilen akım yoğunluğu değerleri Ni(Zn)Co (Şekil 4.47) ile kıyaslandığında daha düşüktür.



Şekil 4.46. Cu (●), CuNi(▲)ve CuCo(Δ) elektrotların 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V da elde edilen kronoamperometri eğrileri.



Şekil 4.47. CuNi(Zn) (■), CuNi(Zn)Co(○) elektrotların 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V da elde edilen kronoamperometri eğrileri.

Çizelge 4.9. Cu, CuNi, CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde kronoamperimetri ölçümünden elde edilen sonuçlar.

Elektrotlar	Kronoamperimetri		
	600 s de akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	3600 s de akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	3600 s sonra aktiflikteki azalma %
Cu	0,184	0,170	7,60
CuCo	0,521	0,315	39,5
CuNi	3,83	1,470	61,6
CuNi(Zn)	14,50	14,10	2,75
CuNi(Zn)Co	17,60	17,30	1,70

Çizelge 4.9.' da Cu, CuNi, CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotların 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinin de 298 K 0,50 V potansiyel uygulanarak elde edilen kronoamperimetri eğrileri sonuçları görülmektedir. Kronoamperimetri sonuçlardan 600 ve 3600 s lerdeki akım değerleri tüm elektrotlar için belirlenmiş ve 1 saatin sonunda aktivitedeki düşüş hesaplanmıştır (Justin ve ark. 2010).Çizelge incelendiğinde CuNi(Zn)Co elektrot için hesaplanan aktivitedeki düşüş bir saatin sonunda %1,7 olarak bulunmuştur. Bir saatin sonunda aktivitesini en fazla kaybeden elektrot ise CuNi (% 61,6) elektrottur.

4.4.2. Kronopotansiyometri

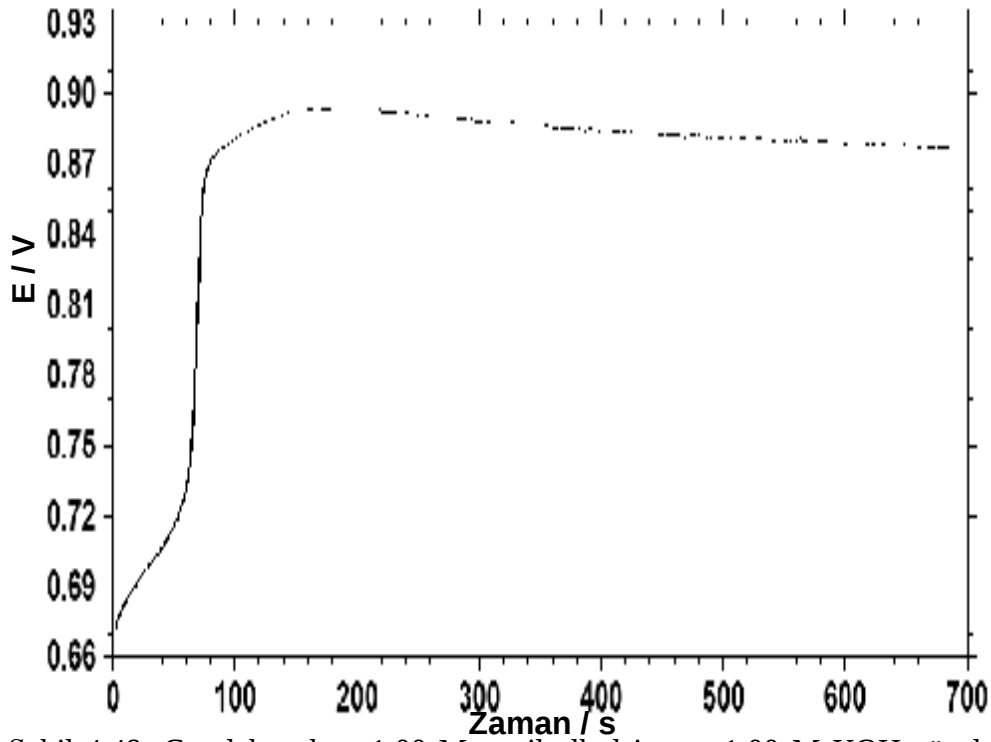
Metil alkol oksidasyonunda, katalizörün kullanılabilme süresi uygulamalar açısından önem taşımaktadır. Kronopotansiyometri tekniği oksidasyonda kullanılacak bir katalizörün kullanım süresi için bilgi veren etkili bir tekniktir.

Metil alkol oksidasyon mekanizmasının hızı iki farklı olayla sınırlanmaktadır. Bunlardan ilki, metil alkoldeki metil gruplarının kısmen dehidrojenasyona uğramsıdır. Bu olay metil alkol oksidasyonu sırasında açığa çıkan ara ürünlerin yüzeyde yeniden düzenlenmesi ve Pt yüzeyinde CO₂ in doğrusal bağlarla bağlanması ile açıklanmıştır (Antolini ve ark., 2006, Jiang ve

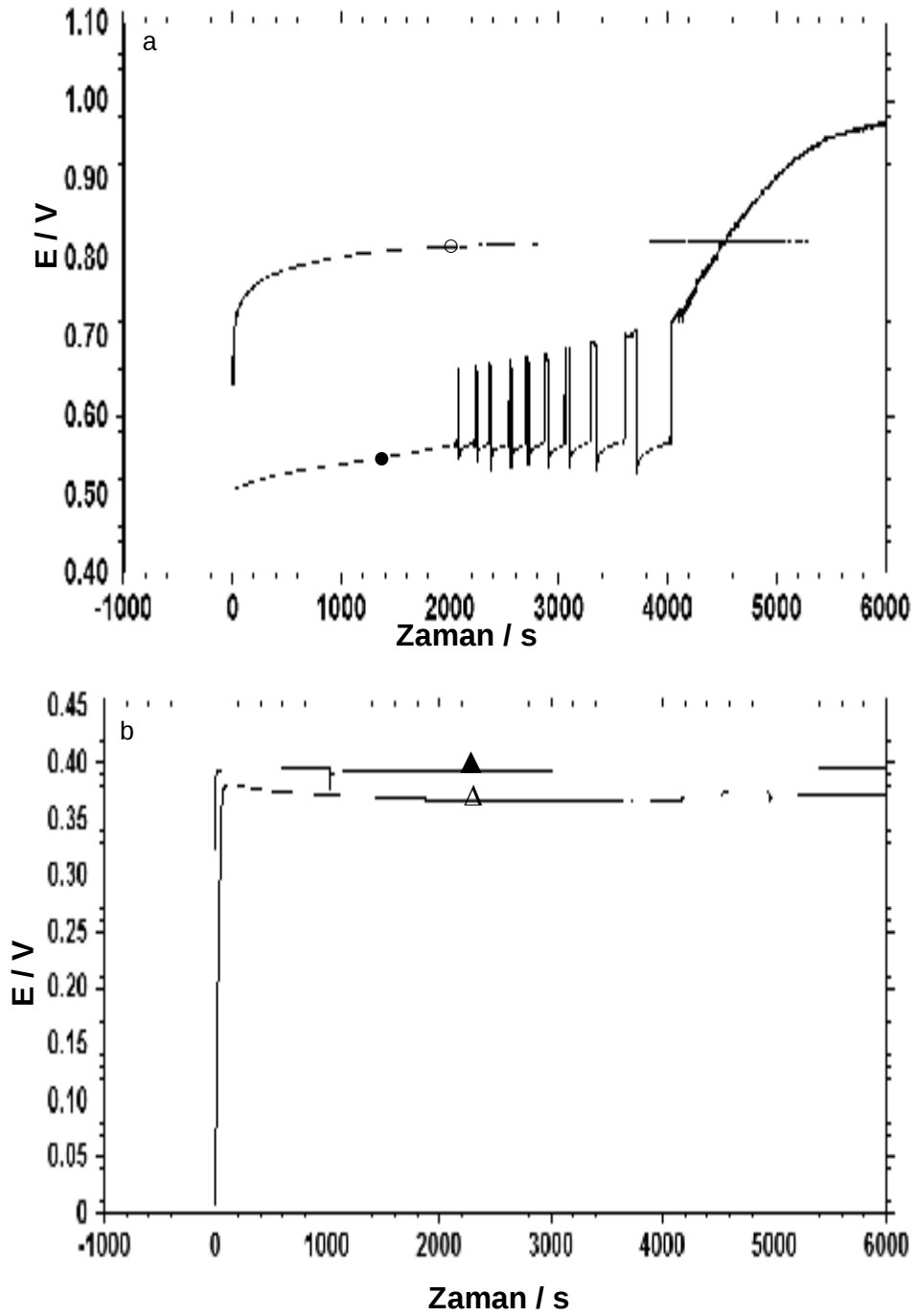
ark. 2010) İkinci sınırlama ise, suyun ayrışma reaksiyonu ile ilgilidir. Bu mekanizma metil alkol oksidasyonun ileri basamaklarında genellikle Pt yüzeyinde gerçekleşebilir ve suyun ayrışmasını CO ve CO₂ adsorbe türlerinin oksidasyonu takip eder.

Şekil 4.48' de Cu, Şekil 4.49.a,ve 4.49.b,' de CuNi (a ●), CuCo (a,○), CuNi(Zn) (b,▲) ve CuNi(Zn)Co (b,Δ) elektrotların 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, 298 K de 7 mA akım uygulanarak ile elde edilen kronopotansiyometri eğrileri görülmektedir. Şekil 4.48'de Cu elektrot için kronopotansiyometri sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi polarizasyon zamanının artması ile elektrot potansiyelinde küçük bir artış meydana gelmiştir. 60 s den sonra ise yaklaşık 0,87 V da sonlanan ani bir potansiyel artışı görülmektedir. Potansiyeldeki ani artış, o potansiyelde meydana gelen oksijen gazı oluşumundan dolayı metil alkol oksidasyonun aktivitesindeki azalma ile açıklanmıştır (Justin ve ark. 2010). Bu durum Cu elektrodun 1,00 M KOH içeren 1,00 M metil alkol çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı ile de desteklenmektedir. Şekil 4.49.a' da ise CuNi ve CuCo elektrotlar için 1,00 M KOH içeren 1,00 M metil alkol çözeltisindeki kronopotansiyometri sonuçları görülmektedir. CuNi elektrottaki potansiyelin zamanla değişimi incelendiğinde, 2000 s ye kadar potansiyelde artma görülmektedir. İlerleyen zaman diliminde ise potansiyeldeki artma 4000 s ye kadar salınımlar şeklinde olmaktadır. Bu durum elektrot yüzeyi ile ilişkilendirilebilir. Metil alkol oksidasyonu sırasında oluşan formaldehit ve formik asit gibi ara ürünler oksidasyona kısmen uğramakta ve oksidasyon sonucu oluşan CO gibi türler yüzeyi kısmen kapatmakta ve yüzeyin bazı bölgelerden de oksidasyonun gerçekleşmesine izin vermemektedir (Krausa ve ark 1995, Okamoto ve ark.2008). 4000 s den sonra ise potansiyeldeki ani artış yüzeyin ara ürünlerle tamamen kapanması ve yaklaşık 1,00 V da gerçekleşen oksijen çıkışı ile ilişkilendirilebilir. CuCo elektrottun kronopotansiyometrik ölçümleri incelendiğinde (Şekil 4.42.a), potansiyel başlangıçta hızla arttığı daha sonra ise yaklaşık 0,85 V da sabitlendiği görülmektedir. CuCo elektrotta metil alkol oksidasyonu yaklaşık 0,45 V da başlamaktadır. Potansiyeldeki ani artıştan sonra, potansiyelin 0,85 V da sabitlenmesi, o potansiyelde oksijen gazı çıkışı ile açıklanmaktadır. Şekil 4.49.b' de, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotlar için elde

edilen sonuçlar incelendiğinde ise CuNi(Zn)Co elektrodun diğer elektrotlara göre daha düşük oksidasyon potansiyelinde sabit kaldığı görülmektedir. CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotlarlada farklı sürelerde görülen potansiyeldeki salınımlar CO₂ gaz kabarcıklarının yüzeye yaklaşması ve belirli bir süre oksidasyona izin vermemesi ile açıklanabilir. Kronopotansiyometrik sonuçlara bakıldığında 6000 s. bu elektrotların yüzeyinde oksijen çıkışının başlaması için yeterli olmamıştır.



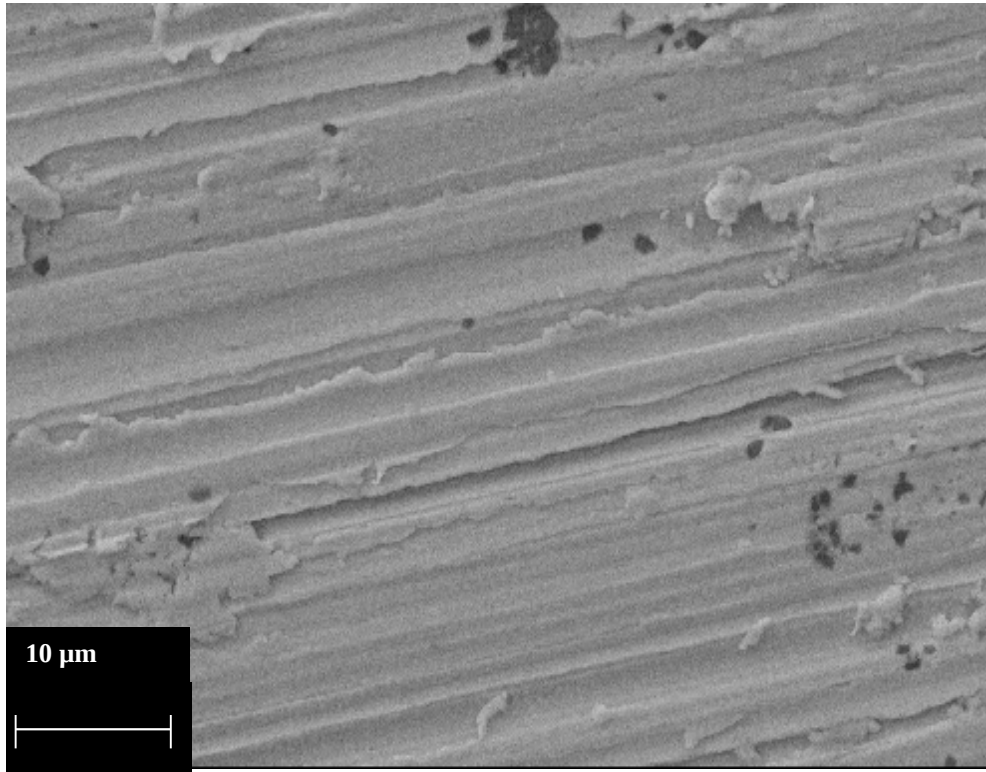
Şekil 4.48. Cu elektrodun 1,00 M metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K 7 mA akım uygulanarak elde edilen kronopotansiyometri eğrisi.



Şekil 4.49. CuNi (a, ●), CuCo (a, ○), CuNi(Zn) (b, ▲) ve CuNi(Zn)Co (b, Δ) elektrotların 1,00 M Metil alkol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K 7 mA akım uygulanarak elde edilen kronopotansiyometri eğrileri.

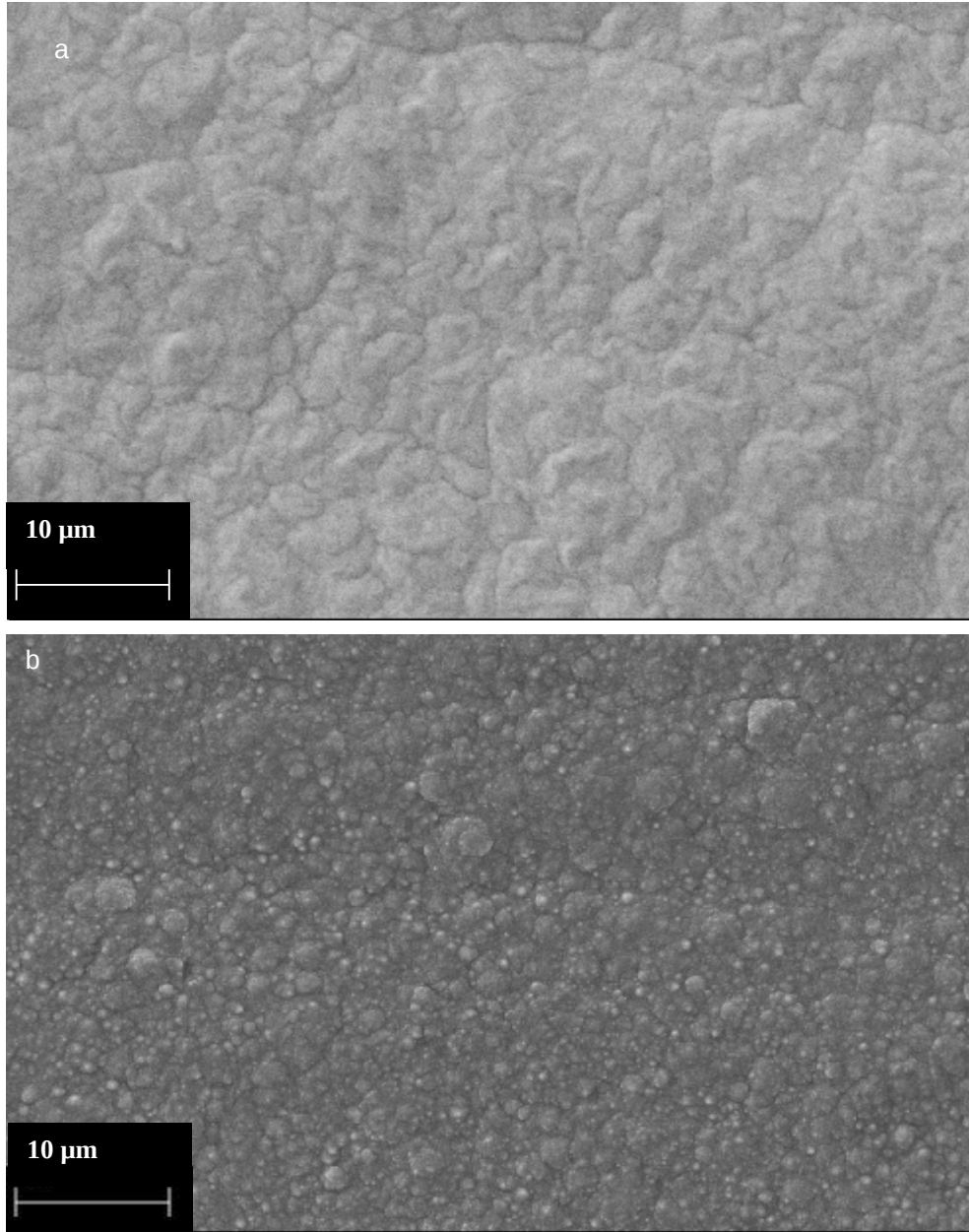
4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri

Elektrotların yüzeyi kaplandıktan sonra yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış elektrotunun yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 4.50.'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi çıplak bakır elektrotta sadece metal parlaticıda oluşan zımpara izleri görülmektedir.

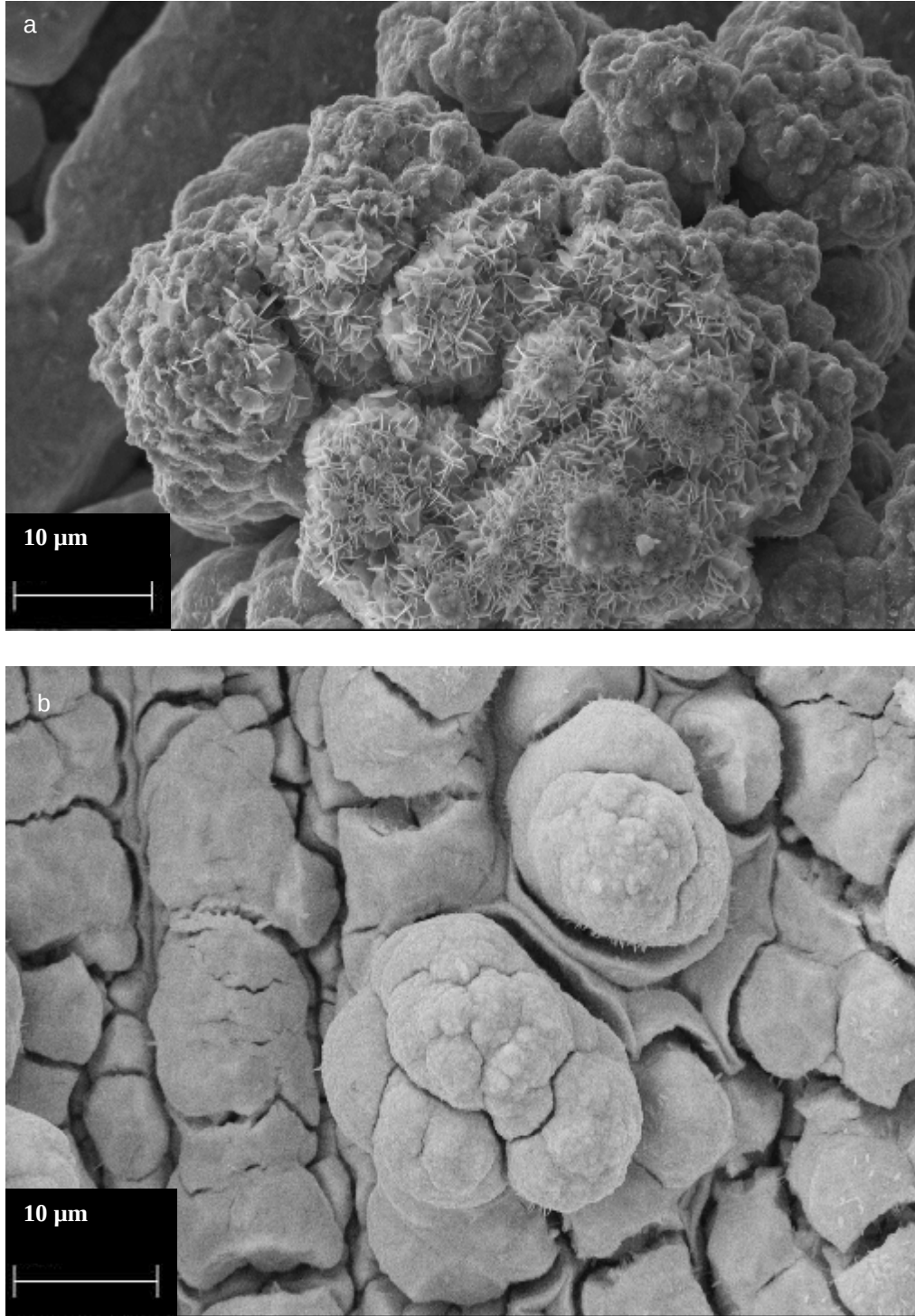


Şekil 4.50. Cu elektrotun SEM görüntüsü.

Şekil 4.51.a.'da 50 mA akım yoğunluğu uygulanarak, 50 µm kalınlıkta Ni ile kaplanmış Cu elektrodun SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bakır yüzeyine oldukça homojen olarak dağılmış ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunmuş kaplamalar elde edilmiştir. Şekil 4.51.b ise 50 mA akım yoğunluğu uygulanarak, 50 µm kalınlıkta Co ile kaplanmış Cu elektrodun SEM görüntüsü verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi CuNi elektroda kıyasla daha mat renkli bir yüzey elde edilmiştir.



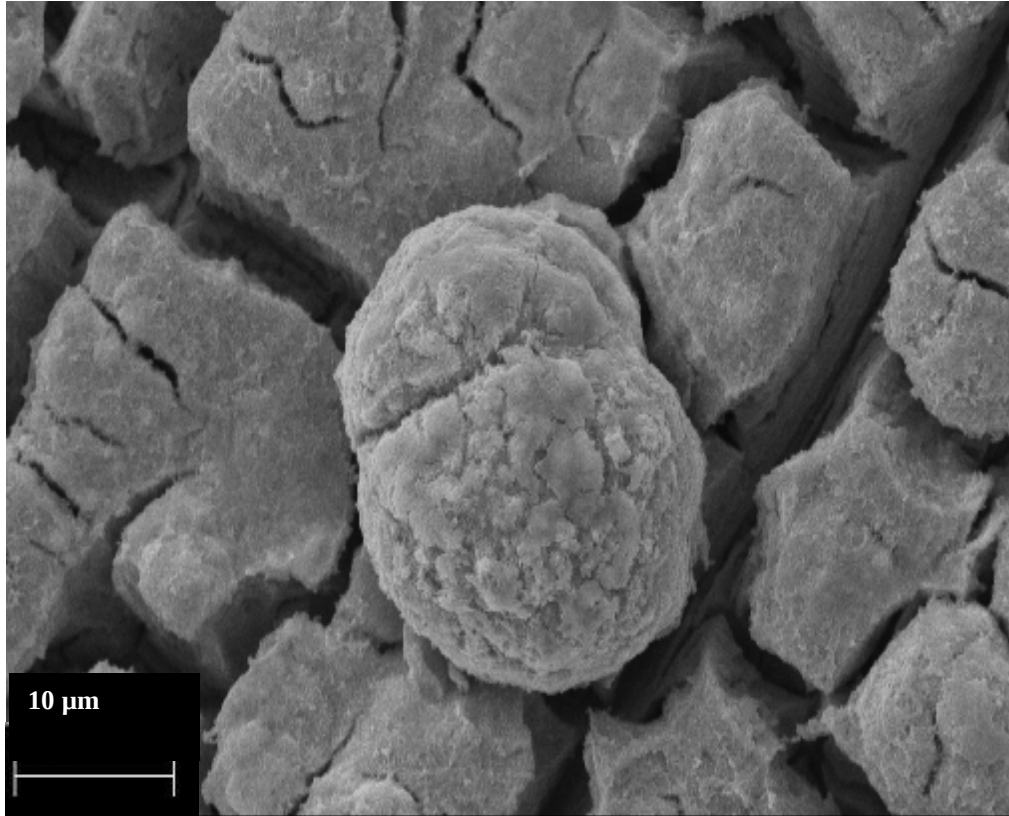
şekil 4.51. CuNi (a) ve CuCo (b) elektrotların SEM görüntüleri.



Şekil 4.52. CuNiZn (a) ve CuNi(Zn) (b) elektrotların SEM görüntüleri.

Şekil 4.52’ de CuNiZn (a) ve CuNi(Zn) (b) elektrotlar için elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. CuNi elektrot ile CuNiZn ve CuNi(Zn) kıyaslandığında kaplama içerisine Zn ilave edildikten sonra yapının değiştiği,

oldukça gözenekli bir hal aldığı ve bakır yüzeyine iyi bir şekilde tutunduğu görülmektedir. Bakır yüzeyi NiZn ile kaplandıktan sonra derişik NaOH ile muamele edilmiş ve yüzeydeki daha aktif Zn metali çözülerek uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.52.b). Bu şekilde hazırlanan elektrot geniş yüzey alanına sahiptir ve metil alkol oksidasyonu için iyi katalitik etki gösterdiği elektrokimyasal ölçümlerle de kanıtlanmıştır.

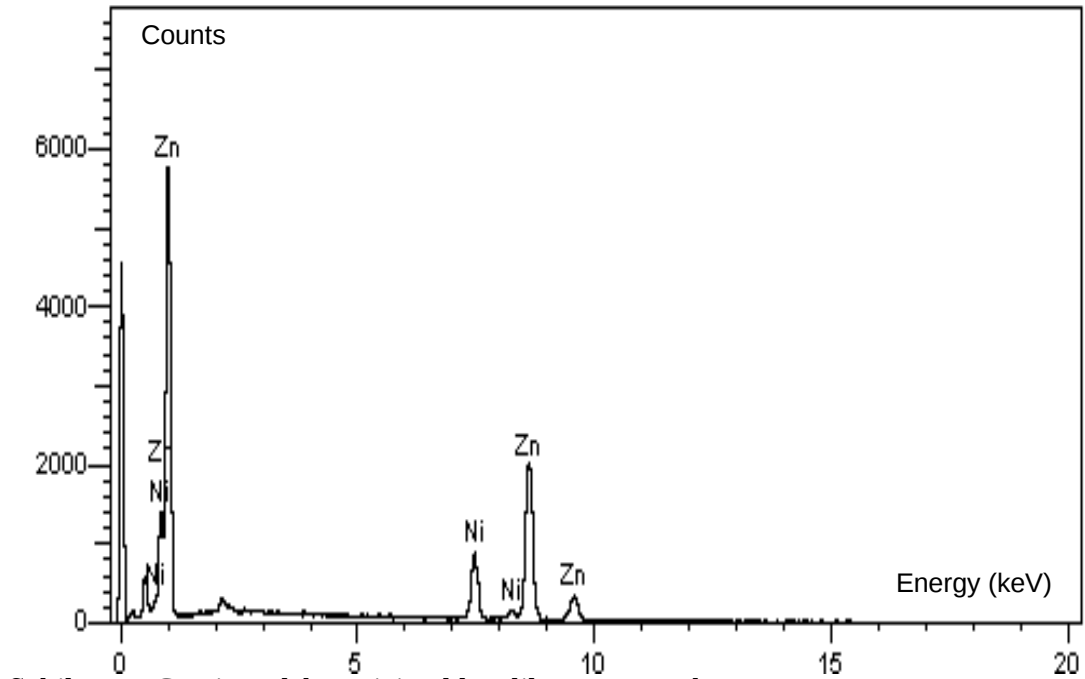


Şekil 4.53. CuNi(Zn)Co elektrodun SEM görüntüsü.

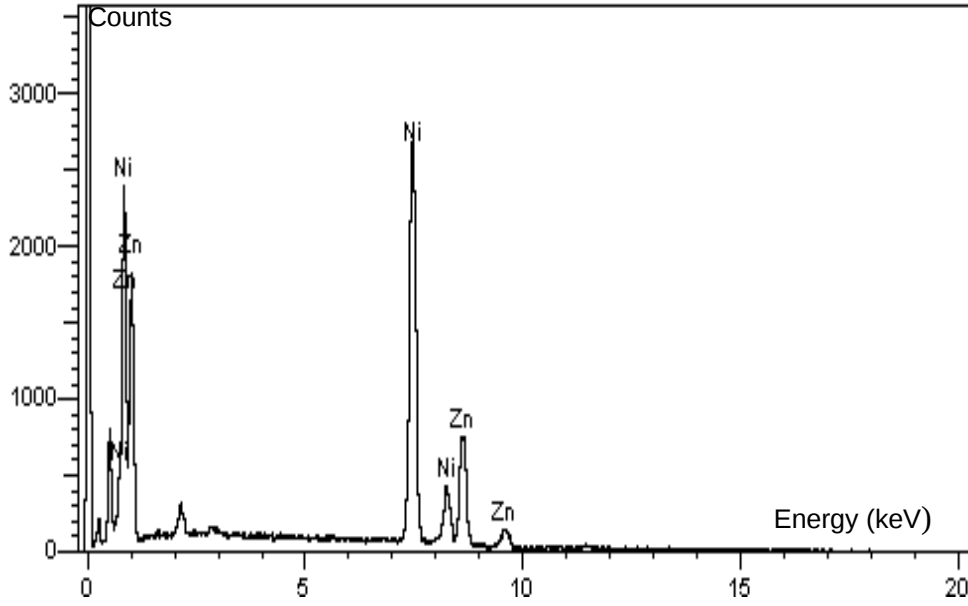
Şekil 4.53.' de CuNi(Zn)Co elektrot için elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. CuNi(Zn) elektrot ile kıyaslandığında, Zn uzaklaştırıldıktan sonra elektrot yüzeyine çöktürülen Co SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Yüzeye Co çöktürülmesi ile CuNi(Zn) elektrot için elde edilen parlak renkli görünüm Co etksi ile mat bir görüntüye sahip olmaktadır.

4.6. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX Analizleri)

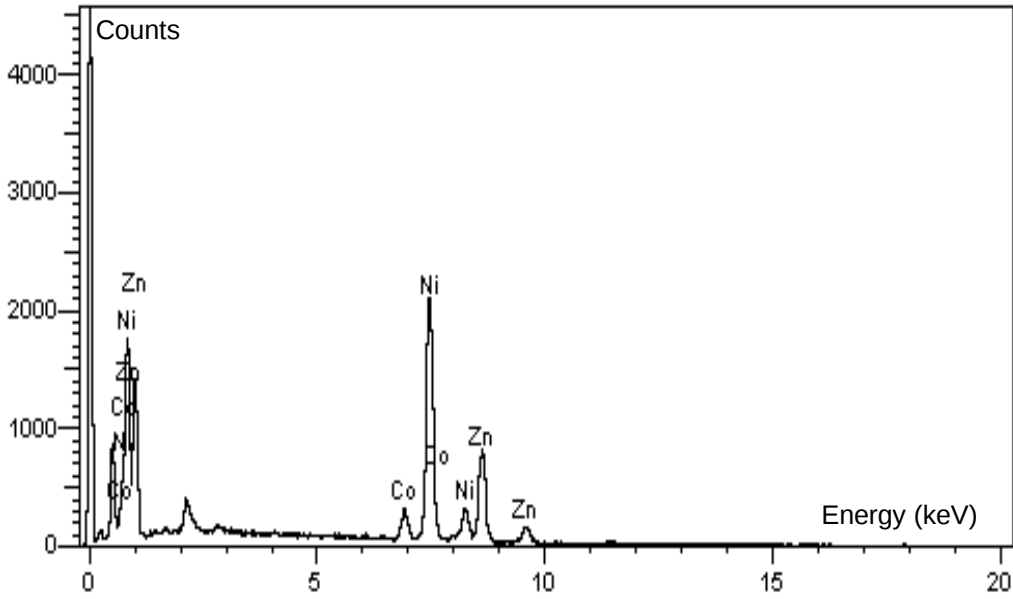
Şekil 4.54’de CuNiZn elektrot için elde edilen EDX spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde Ni ve Zn metallerine ait pikler açıkça görülmektedir. Çizelge 4.9’ da CuNiZn elektrot için verilen EDX analizinden elde edilen metallerin bileşimleri incelendiğinde, %13,8 Ni ve %81,62 Zn olduğu görülmektedir. Bu durumda bakır yüzeyini NiZn ikili kaplaması ile homojen bir şekilde kaplandığı söylenebilir. Bakır yüzeyi NiZn ile kaplandıktan sonra Zn yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan bu elektrot için elde edilen EDX analiz sonuçları Sekil 4.55. de görülmektedir. Zn uzaklaştırıldıktan sonra, metallerin mol oranları Ni % 62,86, Zn %32,14 olarak değişmiştir (Çizelge 4.9). Bu durumda NiZn elektrottan Zn metalinin başarı ile uzaklaştırıldığı görülmektedir.



Şekil 4.54. CuNiZn elektrot için elde edilen EDX spektrumu.



Şekil 4.55.CuNi(Zn) elektrot için elde edilen EDX spektrumu.



Şekil 4.56. CuNi(Zn)Co elektrot için elde edilen EDX spektrumu.

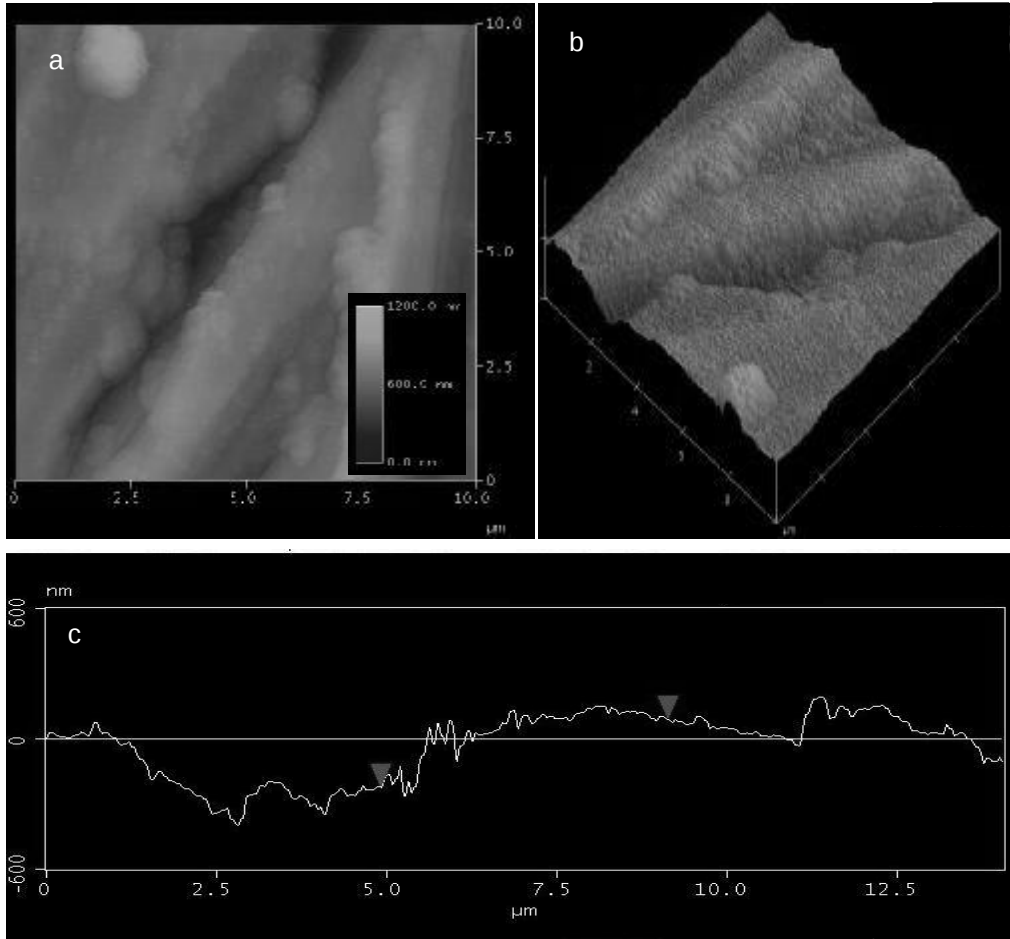
Şekil 4.56’ da Ni(Zn)Co elektrot için elde edilen EDX spektrumu verilmiştir. Şekilde her metale ait pikler açıkça görülmektedir. NiZn elektrot yüzeyine Co çöktürüldükten sonra metallerin mol oranları Ni % 57,44 Co % 6,03 ve Zn % 36,53 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.10)

Çizelge 4.10. CuNiZn, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrot yüzeylerinin EDX tekniği ile belirlenen yüzey bileşimleri.

Elektrotlar	% Ni	% Co	% Zn
CuNiZn	13,8	—	81,62
CuNi(Zn)	62,86	—	32,14
CuNi(Zn)Co	57,44	6,03	36,53

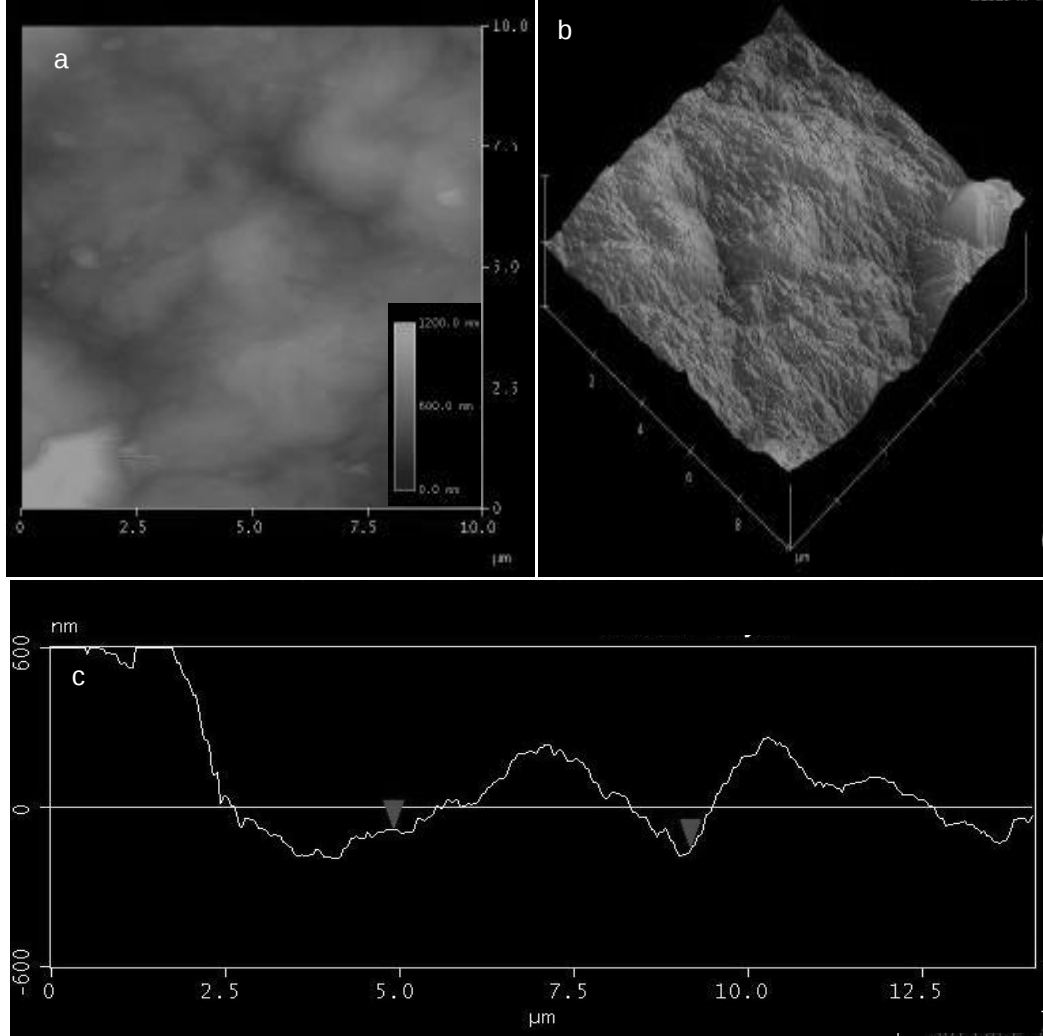
4.7. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) Görüntüleri

Şekil 4.57 de Cu elektrodun AFM görüntüleri (2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) ve kesit analizi (c)) verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Cu yüzeyinde sadece zımpara izlerine ait oluşumlar bulunmaktadır.



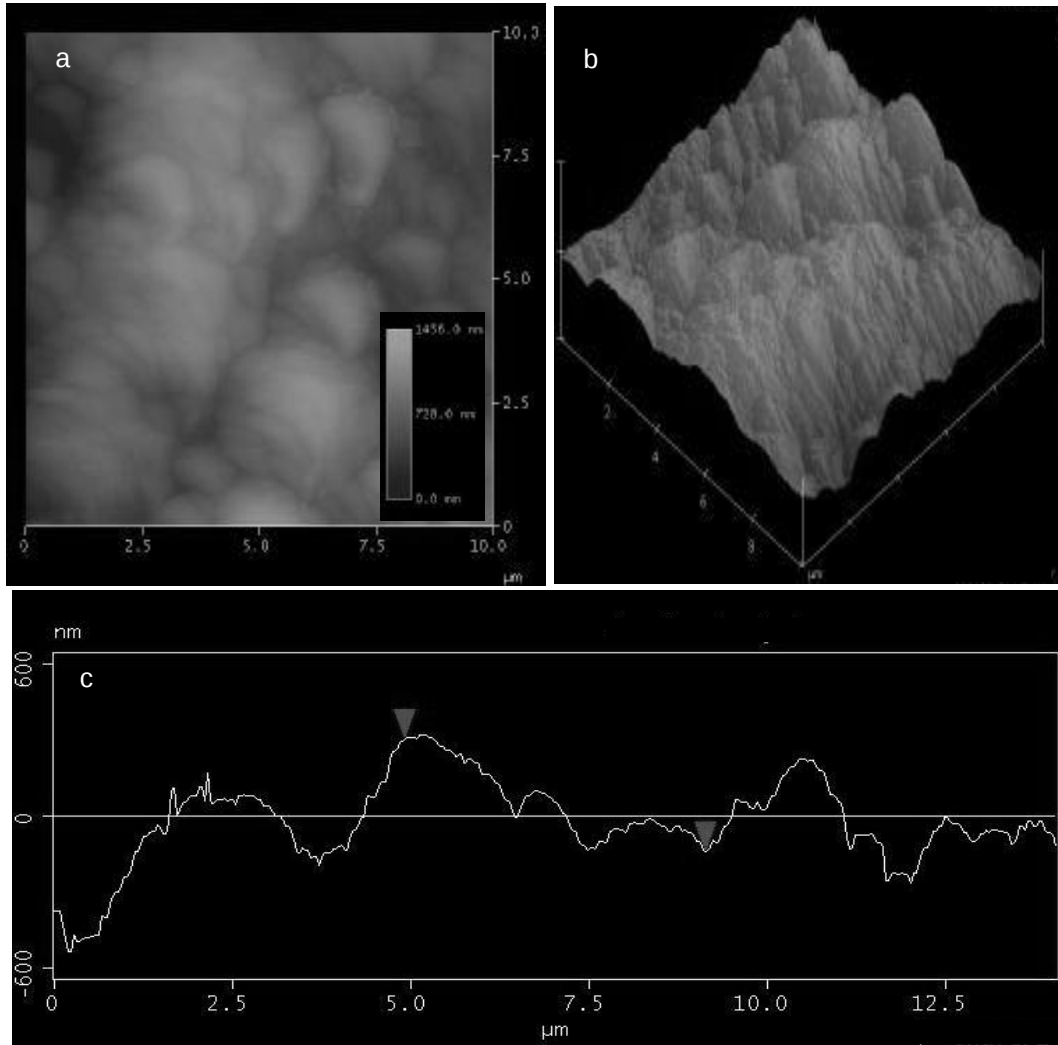
Şekil. 4.57. Cu elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).

AFM analizleri ile yüzeyin porözitesi ölçülebilmektedir. Bakır için ölçülen yüzey porözite değeri 107,09 nm dir.



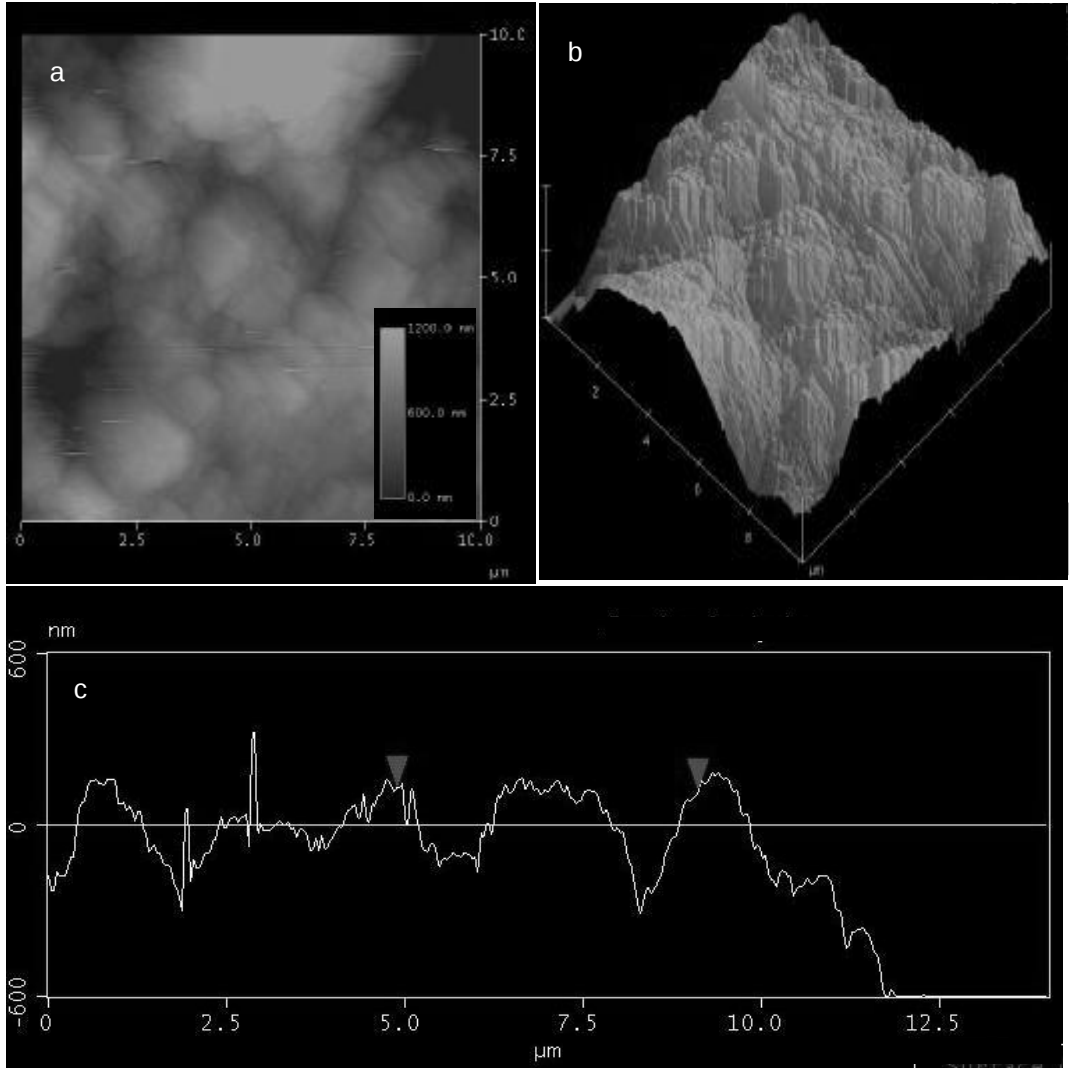
Şekil 4.58.CuNi elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).

Şekil 4.58 de CuNi için AFM görüntüleri (2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) ve kesit analizi (c)) verilmiştir. Nikel kaplı bakırın AFM görüntüsünde yüzeyde girinti ve çıkıntılar gözükmemektedir. CuNi için porözite 119,06 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.59. CuCo elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).

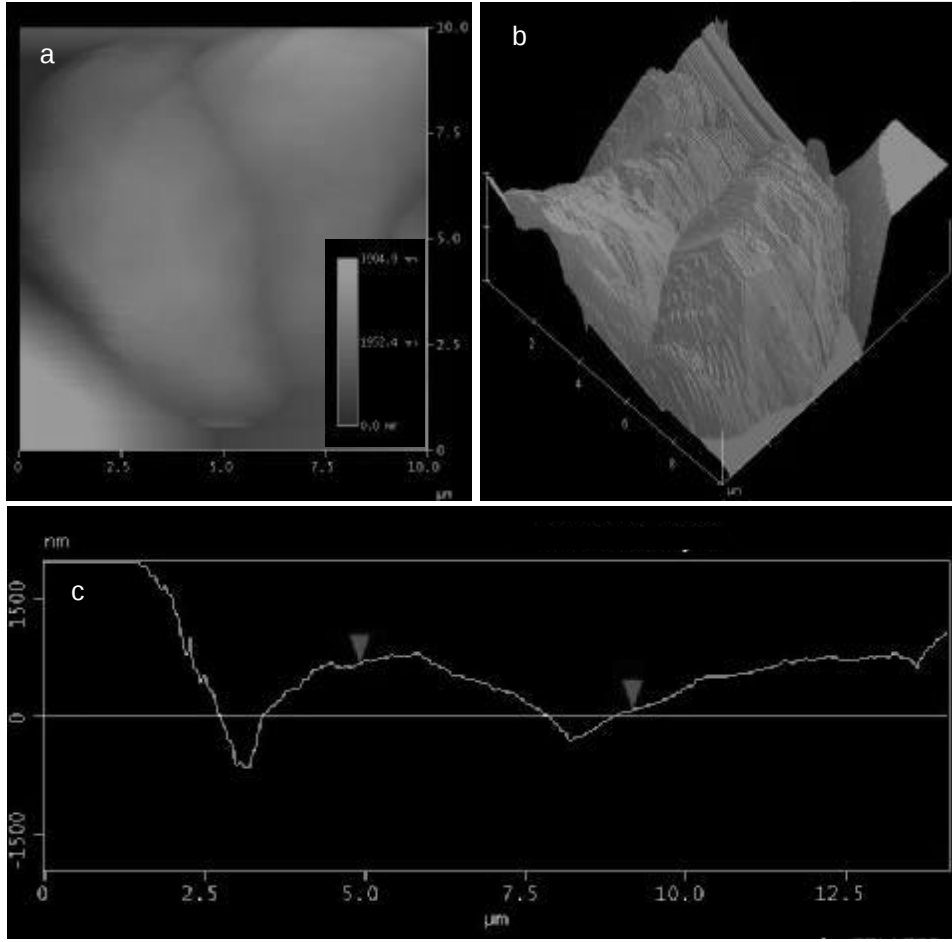
Şekil 4.59. da CuCo elektrodun AFM görüntüleri (2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) ve kesit analizi (c)) verilmiştir. Kobalt kaplı elektrotun yüzeyi Cu ve CuNi elektrotlara kıyasla daha fazla girinti-çıkıntı bulundurmaktadır. Bu elektrot için yüzey porözite değeri 182,37 nm dir.



Şekil 4.60. CuNiZn elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).

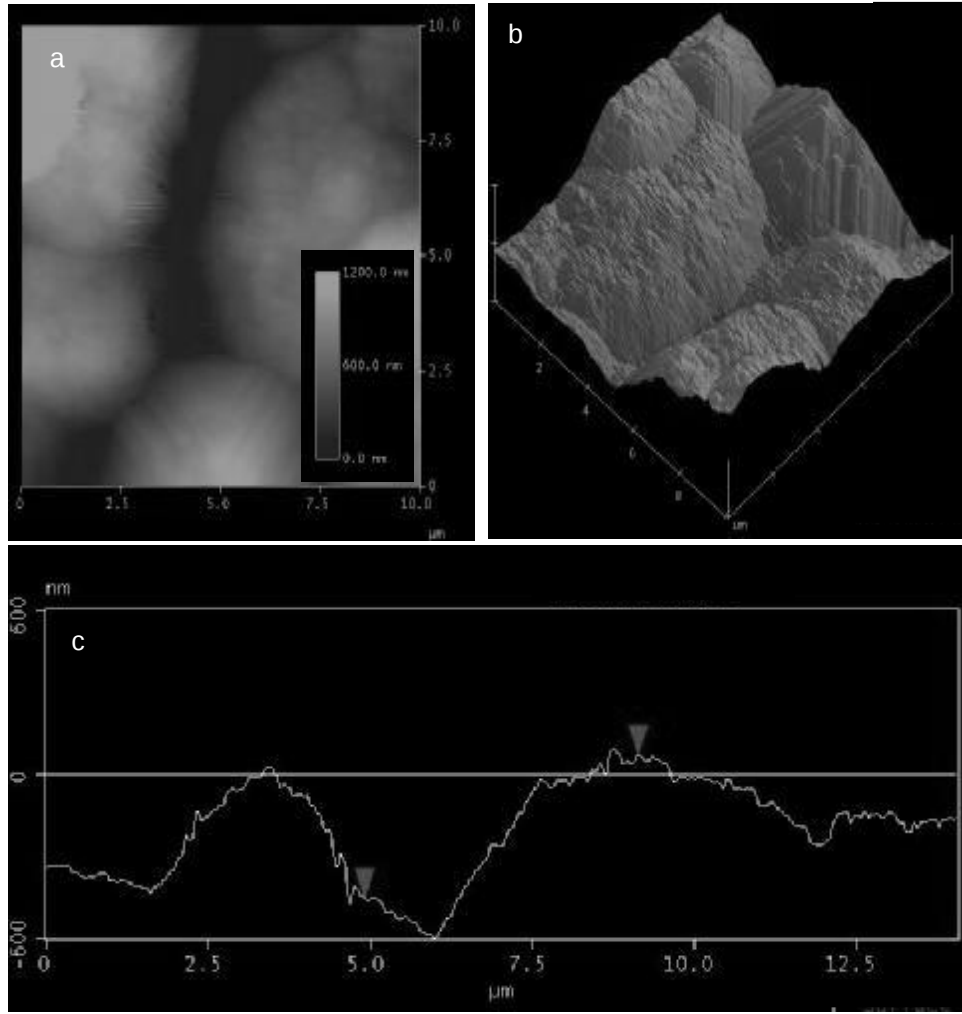
Şekil 4.60. da CuNiZn elektrodun AFM görüntüleri (2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) ve kesit analizi (c)) verilmiştir. Bakır yüzeyinde NiZn ikili kaplaması oluşturulduğunda yüzeyin porözite değerinde çok fazla bir artış görülmemektedir (239 nm).

İkili kaplamalarda Zn uzaklaştırıldığında yüzey yapısı değişmiştir (Şekil 4.61). Zn uzaklaşması ile porözite değeri 543,31 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey yapısının poröz olması, elektrokatalitik aktif yüzeyin Zn uzaklaşması sonucu artması ve sistemde oluşan elektronik etkileşim gibi nedenlerden dolayı katalitik etkinlik artmıştır.



Şekil 4.61. CuNi(Zn) elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).

Şekil 4.62. de CuNi(Zn)Co elektrodun AFM görüntüleri (2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) ve kesit analizi (c)) verilmiştir. Diğer elektrotlarla kıyaslandığında porözite değeri Zn uzaklaştırılmış elektrottan daha küçüktür. Bu durum Zn uzaklaştığı gözeneklerde Co çökmesi ile açıklanabilir. CuNi(Zn)Co elektrot için elde edilen porözite değeri 271,03 nm dir.



Şekil 4.62. CuNi(Zn)Co elektrotun 2 boyutlu (a), 3 boyutlu (b) AFM görüntüleri ve kesit analizi (c).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Cu, CuNi, CuCo, CuNi(Zn) ve CuNi(Zn)Co elektrotlar hazırlanmış ve tüm elektrotların metanol oksidasyonuna etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- ▼ Bakır elektrotun yüzeyini Ni(Zn) ile kaplanmasında çinko oranı 10:1 tercih edilmiş, akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığı 50 mAcm^{-2} ve $50 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.
- ▼ Ni(Zn) elektrotun katalitik etkinliğini artırmak için farklı akım yoğunluklarında ve farklı miktarlarda Co çöktürülmüştür. Uygun akım yoğunluğu 5 mA cm^{-2} Co miktarı ise $25 \mu\text{g}$ olarak belirlenmiştir.
- ▼ Kıyaslama amacıyla $50 \mu\text{m}$ kalınlığında, 50 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda CuNi ve CuCo elektrotlar hazırlanmıştır.
- ▼ Dönüşümlü voltamogramlardan 298 K için her elektrotun oksidasyon pik akım yoğunlukları Cu için $80,3 \text{ mA cm}^{-2}$, CuNi için 188 mA cm^{-2} , CuCo için $90,53 \text{ mA cm}^{-2}$, CuNi(Zn) için 300 mA cm^{-2} ve CuNi(Zn)Co için 440 mA cm^{-2} olarak ölçülmüştür.
- ▼ Her elektrot için farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Tarama hızının artması ile metil alkol oksidasyon pik akım değerleri artmıştır. Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olduğu için tarama hızı arttıkça pik akım yoğunlukları da artmıştır.
- ▼ Her elektrot için 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M Metil alkol derişimlerini içeren 1,00 M KOH içinde metil alkol oksidasyonuna derişimin etkisi çalışılmıştır. Derişimin artmasıyla oksidasyon kinetiği artmış ve buna bağlı olarak pik akımları artmıştır.
- ▼ Her elektrot için 298, 303, 308, 313, 318 ve 323 K' de metil alkol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Sıcaklığın artması ile reaksiyon kinetiği artacağından, metil alkol oksidasyon hızı artmıştır. Sıcaklıkla, oksidasyon pik akımlarının derişiminden Arrhenius eşitliği kullanılarak kaplamalı elektrotların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen bulgulardan en düşük E_a değeri $6.559 \text{ kJ mol}^{-1}$ olup Ni(Zn)Co

elektrotta olduğu belirlenmiştir. Ni(Zn)Co elektrotta E_a değerinin düşük olması ortamda bulunan türlerin daha hızlı oksidasyona uğradığını göstermektedir.

- ▼ Elektrotların zamanla kararlılıklarının incelenmesi için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri, kronoamperometri ve kronopotansiyometri teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar CuNi(Zn)Co elektrodun metil alkol oksidasyonu için dayanıklı olduğunu göstermektedir.
- ▼ Kaplanmamış bakır ve kaplı elektrotların metil alkol oksidasyonuna karşı gösterdikleri direnç EIS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Metil alkol oksidasyonun gerçekleştiği 0,50 V'ta alınan impedans diyagramlarından, elde edilen eğriler her elektrot için farklılık göstermektedir. CuNi(Zn)Co elektrotta ölçülen dirençlerin düşük olması, yapıdaki çinkonun uzaklaştırılmasıyla elektroaktif bölgelerin artması ve yüzeye çöktürülen Co ile ilişkilendirilmiştir. Bu elektrotta oksidasyon kinetiği hızlanmakta ve yük transferi direnci düşmektedir.
- ▼ Elektrotların yüzey görüntülerini belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Cu elektrot yüzeyinde sadece zımpara izleri görünmektedir. Nikel kaplanmış bakır elektrotta ise yüzeye kaplanan nikel sıkı, homojen ve parlak renkli olarak görülmektedir. Kobalt bakır yüzeyine aynı nikelde olduğu gibi sıkı ve homojen bir şekilde kaplanmıştır. Farklı olarak kobalt yüzeyde mat renklidir. İkili NiZn ve Ni(Zn) kaplamalar için SEM görüntüleri kıyaslandığında yüzeylerin birbirlerinden oldukça farklı görünüme sahip olduğu görülmektedir. NiZn elektrotta Zn ya ait kristal yapılar oldukça net bir şekilde görülmektedir. Yüzeyden Zn uzaklaştırılması ile elde edilen Ni(Zn) elektrotta ise gözenekli yapı oluşmuştur. Ni(Zn) yüzeyine Co çöktürülmesi ile elektrodun görünümü değişmektedir. Yüzey mat renkli bir görünüm almıştır.
- ▼ Elektrotların yüzey bileşimleri EDX yöntemi ile belirlenmiştir. Buna göre, NiZn elektrotta yüksek oranda çinko, az oranda nikel varken, Zn uzaklaşmış elektrotta Zn miktarı azalmaktadır.
- ▼ Yüksek çözünürlüklü AFM görüntülerinde ise elektrotlar için gerçek porözite değeri belirlenmiştir. En uygun bileşimli elektrotlar için ölçülen

porözite değerleri Cu 107,09 nm, CuNi için 119,06 nm, CuCo için 182,37 nm, CuNiZn için 239,23 nm, CuNi(Zn) için 543,31 nm ve CuNi(Zn)Co için 271,03 nm dir.

Metil alkol oksidasyonun daha verimli bir şekilde gerçekleştiği dayanıklı, ucuz ve aktif bir elektrot malzemesi oluşturulması amacıyla bu çalışmada hazırlanan CuNi(Zn)Co elektrot metil alkollü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- ABDEL RAHİM, M. A., ABDEL HAMEED, R. M., KHALİL, M. W., 2004. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134: 160-169.
- ABDEL HAMEED, R. M., EL-KHATIB, K. M., 2010. Ni-P and Ni-Cu-P modified carbon catalysts for methanol electro-oxidation in KOH solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 2517-2529.
- ARMSTRONG, R.D., HENDERSON, M., 1972. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39: 81-90.
- AMIN, R.S., EL-KHATIB, K.M., ABDEL HAMEED, R.M., SOUAYA, E.R. ETMAN, M.A., (2010). Synthesis of Pt–Co nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for methanol oxidation in H₂SO₄ solution. *Applied Catalysis A: General* 407:195– 203.
- ANTOLINI E., SALGADO J.R.C., GONZALES E.R., 2005. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M:Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Electroanalytical Chemistry*, 580: 145-154.
- ANTOLINI E., SALGADO J.R.C., GONZALES E.R., 2006. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals, the case of Pt-Co and Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63:137-149.
- APPLEBY, A. J., 1987. “Fuel Cells: Trends in research and applications”, Hemisphere Publishing Corporation.
- ARICO, A. S., ANTONUCCI, P. L., MODICA, E., BAGLIO, V., KIM, H., ANTONUCCI, V., 2002. Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 47: 3723-3732.
- ASGARI, M., ARAGHEH, M. M., DAVARKHAH, R., OHRASBI, L.E., GOLIKAND, A., 2011. Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel–cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, in press.

- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*. Wiley& Sons. Inc., Newyork, 589-594.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley interscience, New jersey, 2005.
- BERKEM, A. R., 1993. *Elektrokimya*. Final Ofset A.Ş. İSTANBUL.
- BOCKRIS, J.O'M., REDDY, A. K. N., 1977. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1432.
- BURKE, L.D., COLLINS, J.A., (1999). Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 1427-1438.
- CAO, H., WANG, Z., HOU, G., ZHENG, G.,(2010). TiO₂ nanotube-supported amorphous Ni–B electrode for electrocatalytic oxidation of methanol. *Surface & Coatings Technology* 205: 885–889.
- CARRETEE, L., FRIEDRICH, K.A., STIMMING, U., 2000. *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications*.
- CHAKRABORTY, D., CHORKENDORFF, I.B., JOHANNESSEN, T., 2006. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study Of Methanol Oxidation On Nanoparticulate PtRu Direct Methanol Fuel Cell Anodes: Kinetics And Performance Evaluation. *Journal Of Power Sources*, 162: 1010-1022.
- CHEN, M., WANG, Z.B., DING, Y., YIN, G.P., 2008. Investigation of the Pt–Ni–Pb/C ternary alloy catalysts for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 10: 443–446.
- CHRISTENSEN, P.A., HAMNETT, A., MUNK, J., TROUGHTON, G.L. 1994. An in situ FTIR study of the electrochemical oxidation of methanol at small platinum particles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 370:51-258.
- COUTANCEAU, C., RAKOTONDRAINIBE, A.F., LIMA, A., GARNIER, E., PRONIER, S., LE´ GER, M J., LAMY, C. 2004. Preparation of Pt–Ru bimetallic anodes by galvanostatic pulse electrodeposition characterization and application to the direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 61–66.

- ÇETINKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., 2002. Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı, 1.Ulusal Hidrojen Kongresi, Ankara, 16 Temmuz.
- ÇETINKAYA, M. ve KARAOSMANOĞLU, F., 2002. Yakıt Pilleri ve Uygulamaları. Electrotech Dergisi. Bilişim Yayıncılık, Fuarcılık ve Tanıtım Hizmetleri A.Ş. Sayı: 100, İstanbul.
- DANAEE, I., JAFARIAN, M., FOROUZANDEH, F., GOBAL, F., MAHJANI, M.G., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 4367-4376.
- DANAEE, I., JAFARIAN, M., FOROUZANDEH, F., GOBAL, F., MAHJANI, M.G., 2009. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 859-869.
- DANAEE, I., JAFARIAN, M., MIRZAPOR, A., GOBAL, F., MAHJANI, M. G., 2010. Electrooxidation of methanol on NiMn alloy modified graphite electrode. Electrochimica Acta, 55: 2093-2100.
- DICKS, A., LARMINIE, J., 2000. "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, İngiltere
- DICKS, A., L., 2006. The role of carbon in fuel cells. Journal of Power Sources, 156: 128-141.
- DÖNER, A. (2012). Nikel-kadmiyum kaplı grafit elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması. Doktora Tezi, ADANA.
- DMFC Information, <http://www.andrew.cmu.edu/user/jfagan/sumdmfc2.html>
- EL-SHAFAEI A.A., 1999. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium, J. Electroanalytical chem., 471: 89-95.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa, 3: 100-111.
- ERBİL, M., 1988. The determination of corrosion rates by analysis of A.C. impedance diagrams. Chimica Acta Turcica, 1: 60-70.

- ESCUDERO-CID, R., HERNA'NDEZ-FERNA'NDEZ, P., PE'REZ-FLORES, J.C., ROJAS, S., GARCIA-RODRI'GUEZ, S., FATA'S, E., OCO'N, P., (2012). Analysis of performance losses of direct methanol fuel cell with methanol tolerant PtCoRu/C cathode electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- FLEISCHMANN, T., H-KANSSON, C.H., LEVAN, A., MSIIER, T., 1972. Multiple chromosome aberrations in a lymphosarcomatous tumor. *Hereditas (Lund)* 70: 243-258.
- FLEISCHMANN, M., KORINEK,K., PLETCHER, D.,1971. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 31:39-49.
- GOBAL, F., VALADBEIGI, Y., KASMAEE, L.M. 2011. On the significance of hydroxide ion in the electro-oxidation of methanol on Ni. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,650:219-255.
- GOLIKAND,A. N., SHAHROKHIAN,S., ASGARI,M., MARAGHEH,M. G., IRANNEJAD, L., KHANCHI, A. (2005), Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium. *Journal of Power Sources* 144:21–27.
- HAMNETT, A.,1997. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today* 38: 445-457.
- HASSAN, H.B., ABDEL HAMÍD, Z., 2011. Electroless Ni-B supported on carbon for direct alcohol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 849-8 56.
- HELLI, H., JAFARIAN, M., MAHJANI, M.G.,GOBAL,F.,2004. Electrooxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 49:4999-5006.
- HENRIQUE M.B.S, VICENTE M.C, MARCAL P, CARLA MNA, JOSÉ W.M.K. 2007. Development and test of hydrogen proton exchange membrane fuel cell prototypes. 2nd International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC Istanbul Turkey. 13-15 July.

- HOSTER, H., IWASITA, T., BAUMGARNER, H., VIELSTICH, W., 2001. Current – time behavior of smooth and porous PtRu surfaces for methanol oxidation. *Journal of electrochemical society*, 148:496-501.
- HUANG, Y., CAI, J., GUO Y., (2012). Roles of Pb and MnO_x in PtPb/MnO_x-CNTs catalyst for methanol electro-oxidation. *International journal of hydrogen energy*, 37:1263-1271.
- HURLEY, P. 2005. Build your own fuel cells. Illustrations and e-book design, Wheelock Mountain Publications, Good idea creative services.
- JAFARIAN, M., MAHJANI, M.G., HELI, H., GOBAL, F., KHAJEHSHARIFI, H. HAMEDI, M.H. (2003), A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta* 48:3423-3429.
- JAFARIAN, M., MOGHADDAM, R.B., MAHJANI M.G., and GOBAL F., 2006. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni–Cu alloy in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry* 36:913–918.
- JIANG, J. KUCERNAK, A., 2003. Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts II: CO and methanol on platinum-ruthenium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 543:187 - 199.
- JIANG, Q., JIANG, L., QI, J., WANG, S., SUN, G., 2011. Experimental and density functional theory studies on PtPb/C bimetallic electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 56:6431-6440.
- JIANG, Q., JIANG, L., WANG, S., QI, J., SUN, G., 2010. A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. *Catalysis Communications* 12:67–70.
- JUSTIN, P., CHARAN P., RAO, G.R., 2010. High performance Pt-Nb₂O₅/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100:510-515.
- KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve katodik tepkimeler için elektrokatalitik yüzeyli elektrot seçimi, Doktora Tezi. ADANA.

- KARIM-NEZHAD, G., DORRAJI, P. S., 2010. Copper chloride modified copper electrode: Application to electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 55:3414–3420.
- KERLER, B., MARTIN, A., JANS, A., BAERNS, M., 2002. Partial oxidation of propane in compressed carbon dioxide using CoOx/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 220:243-252.
- KOWAL, A., PORT, S. N. RICHARD J. N., 1997. Nickel hydroxide electrocatalysts for alcohol oxidation reactions: An evaluation by infrared spectroscopy and electrochemical methods. *Catalysis Today* 38:483-492.
- KRAUSA, M., VIELSTICH, W., 1995. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes part 1: experimental conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 399:7-12.
- KUMAR, K.S., HARIDOSS, P., SESHADRI, S.K., 2008. Synthesis and characterization of electrodeposited Ni-Pd alloy electrodes for methanol oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 202:1764-1770.
- KUNIMATSU, K., HANAWA, H., UCHIDA, H., WATANABE, M., 2009. Role of adsorbed species in methanol oxidation on Pt studied by ATR-FTIRAS combined with linear potential sweep voltametry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 632:109-119.
- LAMY, C., 1984. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 29: 1581-1588
- LAMY, C., LEGER, L.G., 1999. “ Interfacial Electrochemistry”, Marcel Dekker, 48, New York.
- MATSUOKA, K., IRIYAMA, Y., ABE, T., MATSUOKA, M., OGUMI, Z., 2005. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: poisoning effects and product analysis. *Electrochimica Acta*, 51: 1085–1090.
- MATTHEW, E. P. MARKIEWICZ, DOMINIQUE, M. HEBERT, STEVEN H. BERGENS, 2006. Electro-oxidation of 2-propanol on platinum in alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, 161: 761–767.

- NEZHAD, G. DORRAJI P.,S.,(2010). Copper chloride modified copper electrode: application to electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta* 55:3414–3420.
- NISHIMURA, K., KUNIMATSU, K., ENYO M., 1989. Electrocatalysis on Pd + Au alloy electrodes: Part III. IR spectroscopic studies on the surface species derived from CO and CH₃OH in NaOH solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,260:181-192.
- NIU L., LI Q., WEI F., CHEN X., WANG H., 2003. Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544: 121-128.
- OTA, K., NAKAGAWA,Y. TAKAHASHI, M. 1984. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 179: 179-186.
- OKAMOTO, H., KIKUCHI, M., MUKOUYAMA Y..2008. Effect of chloride ions on potential oscillation generated by formic acid oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,622:1-9.
- PAN, L., XU, M., ZHANG, Z., 2010. A general synthesis and electrocatalytic activity of low-dimensional MO and M–Co (M Cu, Ni, Zn and Cd) composite oxides. *Materials Chemistry and Physics* 123: 293–299.
- PARK, I.S., LEE, K.S., JUNG, D.S., PARK, H.Y., SUNG, Y.E., 2007. Electrocatalytic activity of carbon-supported Pt–Au nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 52: 5599-5605.
- PARK, N., SHIRAISHI, T., KAMISUGI, K., HARA Y., IZUKA, K., KADO, T., HAYASE, S.,2008. NiCoFe/C cathode electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Apply Electrochemistry* 38:371–375.
- PARSONS, R., VANDERNOOT, T., 1988. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,257: 9-45.
- POURBAIX, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE Pub., Houston.

- PRABHURAM, J., MANOHARAN, R., 1998. Effects of incorporation of Cu and Ag in Pd on electrochemical oxidation of methanol in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: 935-941.
- PLAMN electrochemical engineerin group, <http://www.unm.edu/~elchem>.
- PRABHA, R.A. 2004. An advanced fuel cell simulator. Master of science thesis. B.E. College of Engineering, Texas A&M University.
- SEGHIOUER, A., CHEVALET, J., BARHOUN, A., LANTELME, F., 1998. Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442: 113-123.
- SHOBBA, T., MAYANNA, S.M., SEQUEIRA, C.A.C., 2002. Preparation and characterization of Co-W alloys as anode materials for methanol fuel cells. *Journal of power sources*, 108: 261-264.
- SHOBHA, T., ARAVINDA C.L., BERA P., DEVI L.G., MAYANNA S.M. 2003. Characterization of Ni-Pd alloys as anode for methanol oxidative fuel cell, *Mat. Chem. Physics* 80 656-661.
- SOLMAZ, R., 2009. Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrokoksasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi. Doktora Tezi, ADANA.
- SWIATKOWSKI A., PAKULA M. ve BINIAK S., (1997) Cyclic voltammetric studies of chemically and electrochemically generated oxygen species on activated carbons, *Electrochimica Acta* 42: 1441-1447.
- ŞAHANALAN, İ., 2006, "Hidrojen Kullanım Alanları", Yıldız Teknik Üniversitesi <http://hidrojen4.blogcu.com/> (Erişim Tarihi: 30 Mayıs 2007).
- The online fuel cell information resource. fuel cell basics and benefits. 2007. Available online at <http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html>, accessed april.
- TARASZEWSKA, J., ROSLONEK, G., 1994. Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy-carbon electrode modified by nickel-hydroxide formed by ex-situ chemical precipitation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364: 209-213.
- TELLİ, E., 2011. Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması. Doktora Tezi, ADANA.

- TIAN, J., SUN, G.Q., JIANG, L.H., YAN, S.Y., MAO, Q., XIN, Q. 2007. Highly stable PtRuTiOx/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 9: 563-568.
- TRIPKOVIC, A.V., POPOVIC, K.D., GRGUR, B.N., BLIZANAC, B., ROSS, P.N., MARKOVIC, N.M., 2002. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 47: 3707-3714.
- TRIPKOVIC, A. V., STRBAC, S., POPOVIC, K. D., 2003. Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*, 5: 484-490.
- XU, C., TIAN, Z., CHEN, Z., JIANG, S. P., 2008. Pd/C promoted by Au for 2-propanol electrooxidation in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 10: 246-249.
- YANG, C. CHIU,S., CHIEN W.,2006. Development of alkaline direct methanol fuel cells based on crosslinked PVA polymer membranes. *Journal of Power Sources*, 162: 21-29.
- YU, E.H., SCOTT, K., REEVE, R.W.,2003. A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. *J. Electroanalytical Chem.* 547 17-24.
- YI, Q. F., HUANG, W., YU, W. Q., LI, L., LIU, X. P., 2008. Fabrication of novel Titanium-supported Ni-Sn catalysts for methanol electro-oxidation. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26: 1367-1372.
- VÁZQUEZ-GÓMEZ, L., VERLATO E., CATTARIN, S., COMISSO, N., GUERRIERO, P., MUSIANI, M., (2011). Electrodeposition of porous Co layers and their conversion to electrocatalysts for methanol oxidation by spontaneous deposition of Pd. *Electrochimica Acta*, 56: 2237–2245.
- VOB, M., BORGMANN, D., WEDLER, G., 2002. Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported Cobalt Catalysts. *Journal of Catalysis*, 212:10-21.
- VUKOVIC, M., 1994. Voltammetry and anodic stability of a hydrous oxide film on a nickel electrode in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24: 878-882.

- WANG, Y., SHENG, Z. M., YANG, H., JIANG, S. P., LI C. M., 2010. Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported Pd Ag towards methanol oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 10087-10093.
- WANG, H., WANG, R.F., LI, H., WANG, Q.F., KANG, J.A., LEI, Z.Q., 2011. Facile synthesis of carbon-supported pseudo-core@shell PdCu@Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 839-848.
- WANG, Y., WANG, X., LI, C. M., 2010. Electrocatalysis of Pd-Co supported on carbon black or ball-milled carbon nanotubes towards methanol oxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* 99: 229–234.
- WANG, M., LIU, W., HUANG, C., 2009. Investigation of PdNiO/C catalyst for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2758-2764.
- WANG, J.S., XI, J.Y., BAI, Y.X., SHEN, Y., SUN, J., CHEN, L.Q., ZHU, W.T., QIU, X.P., J. 2007. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. *Power Sources*, 164: 555-560.
- WANG, R., WANG, H., WEI, B., WANG, W., LEI, Z., 2010. Carbon supported Pt-shell modified PdCo-core with electrocatalyst for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:10081-10086.
- ZHAO, H., LI, L., YANG, J., ZHANG Y., 2008. Co@Pt-Ru core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. 10. 1527–1529.
- ZHAO Y., YIFENG E., FAN L., QIU Y., YANG S., 2007. A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 52: 5873–5878.
- ZHAO, Y., YANG, X., TIAN, J., WANG, F., ZHAN, L., 2010. Methanol electro-oxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 3249-3257.

- ZHOU, Y., GAO, Y., LIU, Y., LIU, J., 2010. High effect Pt-CeO₂/carbon nanotubes hybrid composite as an anode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195: 1605-1609.
- ZIELINSKA, D, PIEROŻYŃSKI, B., 2009. Electrooxidation of quercetin at glassy carbon electrode studied by A.C. impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 625: 149-155.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana ili Seyhan ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Atatürk İlkokulu'nda, orta öğrenimini Cebesoy İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Adana Erkek Lisesinde tamamladı. 2001 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl başladığı Yüksek Lisans öğrenimini 2008 yılında tamamladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Doktora öğrenimine başladı.