

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ali DÖNER

**NİKEL-KADMIYUM KAPLI GRAFİT ELEKTROTTA
METANOL OKSİDASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKEL-KADMİYUM KAPLI GRAFİT ELEKTROTTA METANOL
OKSİDASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

Ali DÖNER

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. İlyas DEHRİ
ÜYE

.....
Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010D7

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-KADMİYUM KAPLI GRAFİT ELEKTROTTA METANOL
OKSİDASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

Ali DÖNER

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman :Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2012, Sayfa: 165
Jüri :Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Prof. Dr. İlyas DEHRİ
:Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
:Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
:Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

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 (AFM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve X-ışını floresans spektrometresi (XRF) kullanılarak belirlenmiştir. Metanol oksidasyonu için hazırlanan elektrotların katalitik etkisi 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile çalışılmıştır. Kaplama süresi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplamaların kimyasal bileşiminin metanol oksidasyonuna etkisi araştırılmış ve en uygun koşullar belirlenmiştir. 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.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Nikel, Kadmiyum, Metanol Elektrooksidasyonu.

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF METHANOL OXIDATION ON NICKEL- CADMIUM COATED GRAPHITE ELECTRODE

Ali DÖNER

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

Supervisor :Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2012, Pages: 165

Jury :Prof. Dr. Birgül YAZICI

:Prof. Dr. İlyas DEHRİ

:Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

:Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

: Asst. Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ

In this study, Ni, Cd, NiCd and NiCdZn were electrochemically deposited on a graphite electrode. The surface morphology and chemical composition of electrodes are determined by using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray florescence spectrometer (XRF). 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 (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The effects of chemical composition of coatings, 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 alkaline leached NiCdZn coating has a compact and porous structure as well as good electrocatalytic activity for the methanol oxidation in alkaline media.

Key Words: Graphite, Nickel, Cadmium, 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. Birgül YAZICI, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER, Doç. Dr. Tunç TÜKEN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım ve aileme teşekkür ederim.

SAYFA

IV

1.4.1. Helmholtz-Perrin Modeli.....	15
1.4.2. Gouy-Chapman Modeli	16
1.4.3. Stern Modeli.....	17
1.5. Elektrokataliz.....	18
1.6. Karbon ile Nikel ve Kadmiyum.....	20
1.6.1.Nikel ve Kadmiyum	20
1.6.2. Karbon	21
1.6.2.1. Karbon Siyahı.....	21
1.6.2.2. Elmas.....	22
1.6.2.3. Fulleren	23
1.6.3. Yakıt Hücrelerinde Karbon.....	23
1.7. Nikel ve Kadmiyumun Pourbaix Diyagramları.....	24
1.8. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	27
1.9. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	28
1.10. Kronoamperometri (CA)	29
1.11. Elektrokimyasal Kaplama	31
1.11.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar	32
1.11.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler	32
1.11.2.1. Sistemden Geçirilen Akım Yoğunluğu	33
1.11.2.2. Konsantrasyon ve Karıştırma	33
1.11.2.3. Kaplama Sıcaklığı.....	34
1.11.2.4. Banyonun Bileşimi	34
1.11.2.5. Kolloidlerin Etkisi	34
1.11.2.6. Banyonun pH' sı.....	35
1.11.2.7. Kullanılan Anot ve Katot	35
1.11.2.7.(a). Anot.....	35
1.11.2.7. (b). Katot.....	36
1.11.2.8. Banyo Kabı.....	36
1.11.2.9. Dağılma Gücü, Kaplama Gücü.....	37
1.12. Çalışmanın Amacı.....	37
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39

3. MATERYAL VE METOD	57
3.1. Materyal.....	57
3.2. Metod	58
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	58
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması	58
3.2.3. Elektrotların Yüzeyinin Kaplanması.....	59
3.2.4. Elektrotların Karakterizasyonu	60
3.2.5. Metanol Oksidasyonu	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1. Elektrotların Karakterizasyonu.....	64
4.1.1. Grafit Elektrotun 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu.....	64
4.1.2. C Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu.....	66
4.1.3. Nikel Kaplı Grafit Elektrotun (C/Ni) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu	74
4.1.4. C/Ni Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu.....	77
4.1.5. Kadmiyum Kaplı Grafit Elektrotun (C/Cd) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu	88
4.1.6. C/Cd Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu	93
4.1.7. Nikel-Kadmiyum Kaplı Grafit Elektrotun (C/NiCd) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu	98
4.1.8. C/NiCd Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu	100
4.1.9. Nikel-Kadmiyum-Çinko Kaplı Grafit Elektrotun (C/NiCdZn) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu.....	110
4.1.10. C/NiCdZn Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu	113
4.1.11. Dönüşümlü Voltamogramlardan Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi.....	121
4.1.12. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri.....	123
4.1.13. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX Analizleri) ve Dalga Boyu Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF Analizleri) ..	128
4.1.14. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) Görüntüleri	132
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	135

4.3. 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH Ortamda Elektrotların Zamanla	
kararlılık Testleri.....	145
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	147
KAYNAKLAR.....	151
ÖZGEÇMİŞ	165

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Grafit elektrotta değişik metanol derişimlerinde metanol oksidasyonu için voltamogramlardan 0,76 V' ta hesaplanan aktivasyon enerjileri değeri.....	74
Çizelge 4.2. Değişik kaplama koşullarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda oluşan pik potansiyelleri ve akımları.	78
Çizelge 4.3. C/Ni elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreler	88
Çizelge 4.4. C/Cd elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan 0,76 V' ta hesaplanan aktivasyon enerjileri değeri.....	97
Çizelge 4.5. C/NiCd (10:0,1) elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreler.	110
Çizelge 4.6. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreler	121
Çizelge 4.7. Elektrot yüzeylerinin EDX ve XRF (C/NiCdZn için) yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri.....	131
Çizelge 4.8. C, C/Cd, C/Ni, C/NiCd (10:0,1) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotlarda 0,50 V' ta elde edilen Nyquist diyagramlarından elde edilen elektrokimyasal parametreleri	143

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi.....	8
Şekil 1.2. Metali çözeltiye daldırıldığında oluşan arayüzey.	13
Şekil 1.3. Metalin çözeltiyle etkileşmesi sonucu arayüzeyde meydana gelen değişim.....	14
Şekil 1.4. Elektrikli arayüzeyin şematik gösterimi (Bocris,1977).....	15
Şekil 1.5. Helmholtz-Perrin paralel plaka modeli	15
Şekil 1.6. Gouy-Chapman difüz yük modeli.	16
Şekil 1.7. Stern modeline göre potansiyel değişimi.....	17
Şekil 1.8. Nikel'in Pourbaix diyagramı	24
Şekil 1.9. Kadmiyum'un Pourbaix diyagramı	26
Şekil 1.10. Dönüşümlü Voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı (Bard, 2001).	27
Şekil 1.11. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987, Erbil ve ark, 2000).....	29
Şekil 1.12. a) Kronoamperometride uygulanan gerilim programı, b) Elde edilen akım-zaman grafiği	30
Şekil 4.1. Grafit elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	64
Şekil 4.2. Grafit elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) 298 K' de elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.	65
Şekil 4.3. Grafit elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	66
Şekil 4.4. Grafit elektrotta 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.	69

Şekil 4.5. Grafit elektrotta 298 K’de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	70
Şekil 4.6. Grafit elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K), 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), 0,76 V’ta ki akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).	72
Şekil 4.7. Grafit elektrotta 298 K’ de değişik metanol derişimlerini (0,10, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	73
Şekil 4.8. C/Ni elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram	74
Şekil 4.9. C/Ni elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) 298 K’ de elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.	76
Şekil 4.10. C/Ni elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K), 1,00 M KOH ortamda 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar... ..	76
Şekil 4.11. 298 K’ de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde farklı akım yoğunluklarında kaplanmış (100 (●), 130 (□), 70 (▲), 50 (○) ve 30 (◆) mA cm^{-2}) C/Ni elektrotların dönüşümlü voltamogramları.....	77
Şekil 4.12. 298 K’ de 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda farklı kalınlıklarda (30 (●), 50 (□), 70 (▲), 80 (○) ve 90 (◆) mikron) kaplanmış C/Ni elektrotların 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde dönüşümlü voltamogramları... ..	78
Şekil 4.13. C/Ni elektrotta 298 K’ de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH	80
Şekil 4.14. Grafit/Nikel elektrot üzerinde metanolün katalitik oksidasyonu	81

Şekil 4.15. C/Ni elektrotta 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.	82
Şekil 4.16. C/Ni elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızlarının (25-100 mV s^{-1}) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (a), yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s^{-1}) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (b).....	83
Şekil 4.17. C/Ni elektrotta 298 K' de farklı derişimlerdeki metanol içeren (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (b).....	85
Şekil 4.18. C/Ni elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).	87
Şekil 4.19. C/Cd elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı	89
Şekil 4.20. C/Cd elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	90
Şekil 4.21. C/Cd elektrotun bazik ortamdaki genel oksidasyon mekanizması (Simic ve ark, 1998).....	91
Şekil 4.22. C/Cd elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	93
Şekil 4.23. C/Cd elektrotta 298 K' de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00M KOH + 1,00 M Metanol.	94

Şekil 4.24. C/Cd elektrotta 298 K’de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamında değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	95
Şekil 4.25. C/Cd elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318 K), 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).	96
Şekil 4.26. C/Cd elektrotta 298 K’ de değişik metanol derişimlerini (0,10, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.	97
Şekil 4.27. C/NiCd (10:0,1) elektrotun 298 K’ de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı.	98
Şekil 4.28. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K’de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar... ..	99
Şekil 4.29. C/NiCd (10:0,1) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	100
Şekil 4.30. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K’ de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.	101
Şekil 4.31. C/NiCd elektrotta 298 K’ de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Cd^{2+} , nin elektrooksidasyon üzerine etkisi.	102
Şekil 4.32. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K’ de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamında 100 mV s^{-1} tarama hızında metanol elektrooksidasyonu üzerine, farklı kaplama akım yoğunluklarının etkisi	104

Şekil 4.33. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında metanol elektrooksidasyonu üzerine farklı kaplama sürelerinin etkisi.....	105
Şekil 4.34. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	106
Şekil 4.35. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (a), yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s ⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (b).....	107
Şekil 4.36. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K'de farklı derişimlerde metanol (○:0,10; ◆:0,25; ■:0,50; ▲:0,75; ●:1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (b).	108
Şekil 4.37. C/NiCd (10:0,1) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b)	109
Şekil 4.38. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı	111
Şekil 4.39. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	111
Şekil 4.40. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	112

Şekil 4.41. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.....	113
Şekil 4.42. C/NiCdZn elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında banyo çözeltisindeki farklı mol oranlardaki Zn ²⁺ ' nin metanol elektrooksidasyonu üzerine etkisi.	115
Şekil 4.43. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	116
Şekil 4.44. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızlarının (25-100 mV s ⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (a), yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s ⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (b).	117
Şekil 4.45. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de farklı metanol derişimlerini içeren (○:0,10; ◆:0,25; ■:0,50; ▲:0,75; ●:1,00 M) 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (b).....	118
Şekil 4.46. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).....	120
Şekil 4.47. C (◆), C/Cd (○), C/Ni (■), C/NiCd (10:0,1) (▲) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) (●) elektrotlarda, 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.	122
Şekil 4.48. C (a), C/Cd (b), kaplanmamış Ni (c), C/Ni (d) elektrotlarının SEM görüntüleri.....	123

Şekil 4.49. 100 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda değişik kalınlıklarda (a: 20, b: 30, c: 50, d: 70, e: 80, f. 90 µm) nikel kaplanmış grafit elektrotların SEM görüntüleri.....	124
Şekil 4.50. 100 mA cm ⁻² (a-d (a: 10:1,0, b: 10:0,5, c: 10:0,1 ve d: 10: 0,05)) ve 80 mA cm ⁻² (e: 10:0,1) akım yoğunluğunda banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Cd ²⁺ ve sabit mol oranındaki Ni ²⁺ çöktürülmesi ile elde edilen C/NiCd elektrotlarının SEM görüntüleri	126
Şekil 4.51. Banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Zn ²⁺ çöktürülmesi ile elde edilen ve çinko uzaklaştırılmadan C/NiCdZn elektrotlarının SEM görüntüleri (a: 1,0, b: 0,5, c: 0,1 ve d: 0,05).	127
Şekil 4.52. Banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Zn ²⁺ çöktürülmesi ile elde edilen ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra C/NiCdZn elektrotlarının SEM görüntüleri (a: 1,0, b: 0,5, c: 0,1 ve d: 0,05)	128
Şekil 4.53. 100 mA cm ⁻² (a-d (a: 10:1,0, b: 10:0,5, c: 10:0,1 ve d: 10: 0,05)) ve 80 mA cm ⁻² (e: 10:0,1) akım yoğunluğunda banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Cd ²⁺ çöktürülmesi ile elde edilen C/NiCd elektrotlarının EXD spektrumları.....	130
Şekil 4.54. C (a) ve C/Ni (b) elektrotların 3 boyutlu (a,b) ve 2 boyutlu (a',b') AFM görüntüleri	133
Şekil 4.55. C/NiCd (10:0,1) (a) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) (b) elektrotların 3 boyutlu (a,b) ve 2 boyutlu (a',b') AFM görüntüleri.....	134
Şekil 4.56. Grafit elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,90, 1,0 ve 1,20 V'ta alınan Nyquist diyagramları.....	136
Şekil 4.57. C/Cd elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,10, 1,20 ve 1,35 V'ta alınan Nyquist diyagramları.....	137
Şekil 4.58. C/Ni elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,60, 0,672, 0,723 ve 0,80 V'ta alınan Nyquist diyagramları.....	139

Şekil 4.59. C/NiCd (10:0,1) elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,971, 1,027 ve 0,865 V'ta alınan Nyquist diyagramları.	140
Şekil 4.60. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,946, 1,20 ve 0,872 V'ta alınan Nyquist diyagramları.....	142
Şekil 4.61. 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V için grafit/çözelti ara yüzeyini temsil eden elektronik eşdeğer devre modelleri, a: C, b: C/Ni ve c: C/NiCd (10:0,1), C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotları için..	144
Şekil 4.62. C, C/Cd ve C/Ni (a), C/Ni, C/NiCd (10:0,1) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) (b) elektrotların 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 0,50 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri...	146

SİMGELER VE KISALTMALAR

DMFC: Doğrudan Metanollü Yakıt Pili

PAFC: Fosforik Asit Yakıt Pili

PEMFC: Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili

AFC: Alkali Yakıt Pili

SOFC: Katı Oksit Yakıt Pilleri

MCFC: Eriyik Karbonat Yakıt Pili

CV: Dönüşümlü Voltametri

EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

CA: Kronoamperometri

EDX: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

XRF: Dalga Boyu Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresi

OHP: Dış Helmholtz Tabakası

Ea: Aktivasyon Enerjisi

n : Tarama hızı

I_{pa} : Anodik Pik akımı

I_{pak} : Anodik ve Katodik Pik akımı

E_{pik} : Pik Potansiyeli

Γ : Redoks Türlerinin Yüzeye Kaplanması

C: Derişim

ϵ : Dielektrik Sabiti

η : Aşırı Gerilim

1. GİRİŞ

Bütün dünyada enerji ihtiyacı büyük bir hızla artmaktadır. Sürekli bir şekilde büyüyen ekonomiler, yeni üretim tarzları, enerjinin bu üretim tarzında en temel girdilerden birisi olması, modern ekonomik yaşamın getirdiği tüketim ve yaşam biçimleri gibi çok sayıdaki faktör, bugün enerjiyi insan yaşamındaki en temel unsurlardan birisi haline getirmiştir. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi geleneksel enerji kaynaklarının hem sınırlı oluşu hem de bunların belirli coğrafi alanlarda toplanmış olması aynı zamanda olumsuz çevresel etkileri gibi nedenler, ülkeleri enerji konusunda yeni arayışlara itmiştir ve bu arayışlar uzun bir süreden beri devam etmektedir. Bu çerçevede özellikle 1960'lerden sonra alternatif enerji konusunda arayışlar hız kazanmıştır. Özellikle rüzgar enerjisi, dalga enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji ve biyolojik malzemelerden elde edilen bio-enerji (biomass) gibi alanlarda önemli ilerlemeler elde edilmiş; elde edilen teknolojiler de birçok alanda fiili kullanıma girmiş durumdadır. Hidrojen enerjisi de taşıdığı özellikler ve potansiyel kullanım alanları itibarıyla son yıllarda gelecek vadeden en önemli alternatif enerji kaynaklarından birisi olarak yer almış bulunmaktadır. Önemli mesafeler kat edilmiş ve geliştirilen ürünler çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında yakıt hücreleri de geleceğin en önemli enerji kaynaklarından bir tanesidir. Bu çerçevede yakıt hücreleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahip bulunmaktadır.

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt pillerinin kurulu güçleri 200 KW (kilowatt) -25 MW (megawatt) arasında değişmektedir. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak metan, doğal gaz, etanol, metanol ve son dönemlerde benzin kullanabilen yakıt pilleri denemelerinden de olumlu sonuç alınmıştır. Oksijenle

hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirlетici ürün çıkışı söz konusu değildir. Yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artması, temiz çevre, küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması ve var olan kaynakların politik olarak kararsız bölgelerde bulunması gibi olumsuzluklardan kaynaklanmaktadır (Çetinkaya, 2001).

1.1. Yakıt Pilleri

1.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

Yakıt pili tarihi çok eskilere dayanmasına rağmen ilk kullanımı 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde yakıt olarak kullanılmasına dayanmaktadır. 1838–İlk yakıt pili çalışmaları Sir William Grove tarafından H_2-O_2 pili üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece yakıt pillerini bulmuştur. 1893–Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896–William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmıştır. Kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937–Emil Baur, 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır. 1939–Belki de yakıt pilinin günümüzdeki yere gelmesini sağlayan en önemli çalışma Thomas Bacon tarafından alkali yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalar olmuştur. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1950–Ülkelerin uzay çalışmalarındaki rekabetleri nedeniyle yakıt pillerine ilgi arttı. 1958–NASA H_2-O_2 pilini uzay araçlarında kullanmaya başladı. 1980–Petrol krizleri sonrası hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri önem kazandı. 2000'li yıllar- Kullanım seçeneklerinin arttırılması, maliyetlerin düşürülmesi, yaygın kullanıma geçilmesi, teknoloji geliştirme çalışmaları yoğun olarak sürüyor (Carretee ve ark, 2000).

1.1.2. Yakıt Piliinde Kullanılan Yakıtlar

Yakıt pillerinde çok çeşitli yakıtlar kullanılabilir; ancak yakıtın fiyatı, kullanılabilirliği, enerji içeriği, çevresel etkileri, depolama-taşıma-kullanım kolaylığı göz önüne alınarak seçimin yapılması gerekmektedir. Yakıt pillerinde yakıt beslemesi doğrudan ve dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG, hidrazin yakıt piline doğrudan beslenerek kullanılabilir. Yakıtın dolaylı olarak beslenmesinde, bir ön işlem uygulanmaktadır. Yakıtın dolaylı beslenmesine örnek olarak, kömür, metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbonlar kullanan yakıt pilleri verilebilir. Ön işlemler;

- Ø Reformlama
- Ø Katalitik reformlama
- Ø Isıl kraking
- Ø Kısmi oksidasyon olarak sıralanabilir.

Bu işlemlerden en verimli, maliyeti az olanı reformlama yöntemidir. Metanol, amonyak ve çeşitli hidrürlerden değişik ön işlemlerle hidrojen elde edilerek kullanılmaktadır. Günümüzde, yakıt pillerinin temelini oluşturan hidrojen ve ileride uygulamalarda önemli bir yere sahip olacak metanol üzerinde araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmaları yoğun olarak sürmektedir.

1.1.3. Yakıt Piliinin Yapısı

Yakıt pili üç ana bölümden oluşmaktadır:

- 1) Yakıt İşleme Ünitesi: Yakıt beslemesinin olduğu, dolaylı beslemede ön işlemin gerçekleştirildiği ünedir.
- 2) Güç Üretim Sistemi: Bir yakıt pili, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotda oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla

akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır. Tüm yakıt pillerinde su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir. Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta, seçilen malzemenin sisteme uyumluluğudur. Seçilmiş malzeme çok uzun süre stabil kalacak şekilde olmalıdır. Performans belirleyici polarizasyon grafikleri yardımıyla yakıt pillerindeki enerji kaybının malzeme seçimiyle ilişkisi belirlenir. Yapılan çalışmalar sonucunda, pratikte bir yakıt pilinin polarizasyonlardan kaynaklanan enerji kayıpları sonucunda ürettiği doğru akım, 0,5–0,9 V kadar olduğu belirlenmiştir. Performans, pilin sıcaklığı ve maddelerin kısmi basınçlarının arttırılmasıyla gerçekleştirilir.

Yakıt pillerinde:

- Ø Fosforik asitli
- Ø Eriyik karbonatlı
- Ø Katı oksitli
- Ø Proton geçiren zarlı (PEM) elektrolitler kullanılabilir.

Elektrolitler pil çalışma sıcaklığı, basıncı, reaktanların cinsi ve safsızlıklarının niteliğine göre seçilir. Yakıt pillerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrodlar kullanılabilir. Kıymetli katalizörlerle aktifleştirilmiş karbon yapıları elektrodlar ekonomik olup, az yer kaplarlar. Tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt pilini seri ve paralel bağlayarak kullanmak gereklidir. Bütün bir yakıt pili güç üretim sistemi, bir yakıt kaynağı, bir hava kaynağı, bir soğutma ünitesi ve bir de kontrol ünitesi içeren bir otomobil motoruna benzetilebilir.

3)Güç Dönüştürücü: Hücrede üretilen doğru akımı ticari kullanım için alternatif akıma çeviren ünedir (Carrete ve ark, 2000).

1.1.4. Yakıt Pillerinin Çeşitleri

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

1.1.4.1. Alkali Yakıt Pili (AFC)

Bu yakıt pilinde elektrolit olarak KOH kullanılır. Alkali elektrolitlerde oksijen indirgeme kinetiği asit elektrolitlerden daha hızlıdır ve soy metal olmayan elektro katalizörlerin kullanılabilmesi AFC'yi ekonomik yapmaktadır. Ancak elektrolitin CO₂ gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunmasına izin vermemesi emisyon oranından dolayı sorun yaratır. Alkali sistemler oda sıcaklığında çok iyi çalışır ve diğer tüm yakıt sistemleri arasında en yüksek voltaj verimine sahiptirler. Ayrıca birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden AFC'ler uzun işletim ömrüne sahiptir. AFC'ler güvenilir sistemlerdir ve küçük hacimde nispeten yüksek güçler elde edebilmektedirler. Güç yoğunlukları 100-200 mW/cm² arasında değişmektedir. Maliyetler ise ulaştırma sektörü için 50/100 \$/kW değerlerine ulaştırılmaya çalışılmaktadır (Carrete ve ark, 2000).

1.1.4.2.Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

Elektrokimyasal olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağlı olarak temiz yakıtlar (doğalgaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır. Pazara en yakın iki uygulama üzerinde durulmaktadır. Bunlar güç santralleri ve kojenarasyon üniteleridir. PAFC'inde soy metal elektrokatalizör kullanmak gerekmektedir. Bu dezavantajına rağmen fosforik asit bir elektrolit olarak mükemmel ısı, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık gibi avantajlar sağlamaktadır.

Ayrıca PAFC'ler atık ısıdan yararlanabilme açısından çok avantajlıdır. PAFC sistemleri yeryüzündeki uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. Çoğunlukla apartmanlar, alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. PAFC'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 PAFC sisteminde yatırım maliyeti 287 \$/kW'dır. PAFC'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. PAFC'lerin en güzel uygulamaları ağır yük taşıtları ya da lokomotiflerde olacaktır (Carrette ve ark, 2000).

1.1.4.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC)

Katı oksit yakıt pilleri katı haldeki yakıt pilleridir. Hücre malzemelerinin çoğu özel seramik ve nikelden oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı 1000 °C civarındadır. Yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmaktadır ve reaksiyon ürünü olarak su buharı ve CO₂ çıkmaktadır. SOFC'ler kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de ısıyı kullanılabileceği 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 mertebesinde (Carrette ve ark, 2000).

1.1.4.4. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PEMFC)

PEMFC'ler 1960'ların başında General Electric tarafından icat edilmiştir. Katı polimer elektrolitli yakıt hücresi olarak ta adlandırılır. 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

kanalcıklarından 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 basınç 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 ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir. Yüksek güç yoğunluğu, hızlı ve çabuk marş yapabilme ve değişken güç çıkışına uygun olması PEM'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır (Carretee ve ark, 2000).

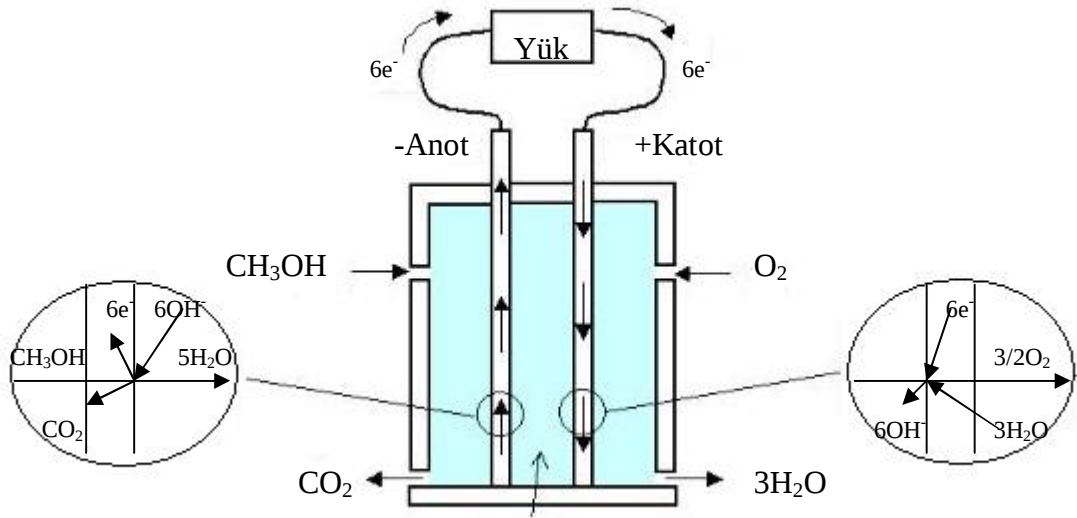
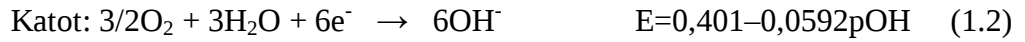
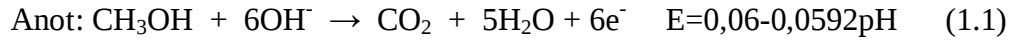
1.1.4.5. Eriyik Karbonat Yakıt Pili (MCFC)

Eriyik karbonatlı yakıt pillerinde yakıt olarak genelde lityum/potasyumkarbonat kullanılır. MCFC'ler 600-650 °C sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindendir. Anotta CO₂'ce zengin gaz ürün ve H₂O üretimi sağlanır, CO₂ katota giren hava ile karıştırılmak üzere gönderilir. MCFC işletim sıcaklığı yüksek olması nedeniyle değerli atık ısı, proses ısı ve kojenarasyon amaçlı olarak kullanılabilir. En önemli avantajları hücre içindeki kendi atık ısı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilir. MCFC'ler için hedeflenen yatırım maliyeti 1000 \$/kW seviyesindedir. Bu yakıt pilindeki yarı reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (Carretee ve ark, 2000).

1.1.4.6. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMFC)

Bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekilde olup şematik olarak bu Şekil

1.1' de verilmektedir; 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 (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002). Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Bazı ortam için gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (Carretee ve ark, 2000).



Şekil 1.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

1.1.4.6.(a). Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili Yapısı ve Bileşenleri

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. Bu bileşenlerin özellikleri ve günümüzde son kullanım halleri aşağıda sırasıyla verilmiştir (Carrete ve ark, 2000).

1.1.4.6.(b). 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. Katot yüzeyinde performansı arttıran katalizör çeşidi ise Platin katalizörler olmuştur. Bu katalizörler genelde, karbon kömürü ile karıştırıldıktan sonra, elektrot yüzeyine püskürtülerek, preslenerek veya yapıştırılarak uygulanmaktadırlar (<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).

1.1.4.6.(c). 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).

1.1.5. Yakıt Pillerinin Avantajları

- Ø Çevresel kirlilik oranı çok düşüktür.
- Ø Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Ø Atık ısı geri kazanılabilir.
- Ø İşletim özelliği uygulamada kolaylık sağlar.
- Ø Geleceğe yönelik gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Ø Katı atık ve gürültü problemi yoktur.
- Ø Güç yoğunluğu yüksektir.
- Ø Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir.
- Ø Modüler yapıdadır.
- Ø Şebeke ile birlikte veya ayrı çalışabilir (Şahanalan, 2006).

1.1.6. Yakıt Pillerinin Uygulama Alanları

Yakıt hücresi bugün askeri alanlar, taşınabilir araçlar, konutlar, uzay araçları, sabit güç ve ulaşım araçları başta olmak üzere birçok alanda kullanılabilmektedir. Ayrıca yakıt hücreleri, taşınabilir bilgisayarlar ve cep telefonları gibi mobil uygulamalar ve elektrik santralleri gibi sabit uygulamalar için de uygun güç sağlayıcıları olacaktır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, bisikletten toplu taşıma araçlarına, gemilerden uçaklara kadar ulaşım sektöründe oldukça geniş bir kullanım alanı bulabilecektir (Holland ve ark, 2001 ve Hidrojen Enerjisi Forum, 2005). Yakıt hücreleri ticarileşme yolunda önemli aşamalar kaydetmiş ve ticari olarak ilk etapta dizüstü bilgisayarlarda, cep telefonlarında ve el kameralarında kullanılmıştır. Yakıt hücrelerinin kullanımı sayesinde bilgisayar ve cep telefonlarının batarya süreleri, iki üç saat gibi kısa bir süreden, otuz saate varan sürelerle kadar çıkmış bulunmaktadır. Yakıt pilleriyle çalışan diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarının önümüzdeki yıllardan itibaren giderek yaygınlaşması beklenmektedir. Ev ve ofislerde kullanılacak kombi, klima ve ev-tabanlı elektrik üretim sistemleri gibi sistemlerin ise yakın bir zamanda kullanılması beklenmektedir (Forsberg ve ark, 2006).

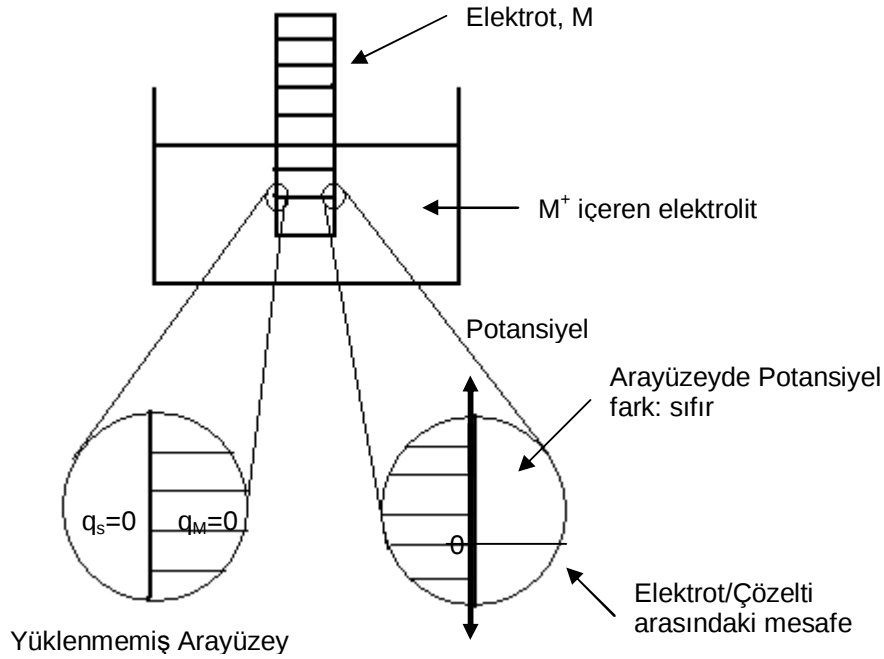
1.2. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denip, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar arayüzey adı verilen bölgede transfer edilir. 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;

- Ø Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
- Ø Elektrokataliz
- Ø Elektrodun türü (Fermi dinamiği)
- Ø Elektrot potansiyeli
- Ø Ortamın bileşimi
- Ø Ortamın pH' ı vb.

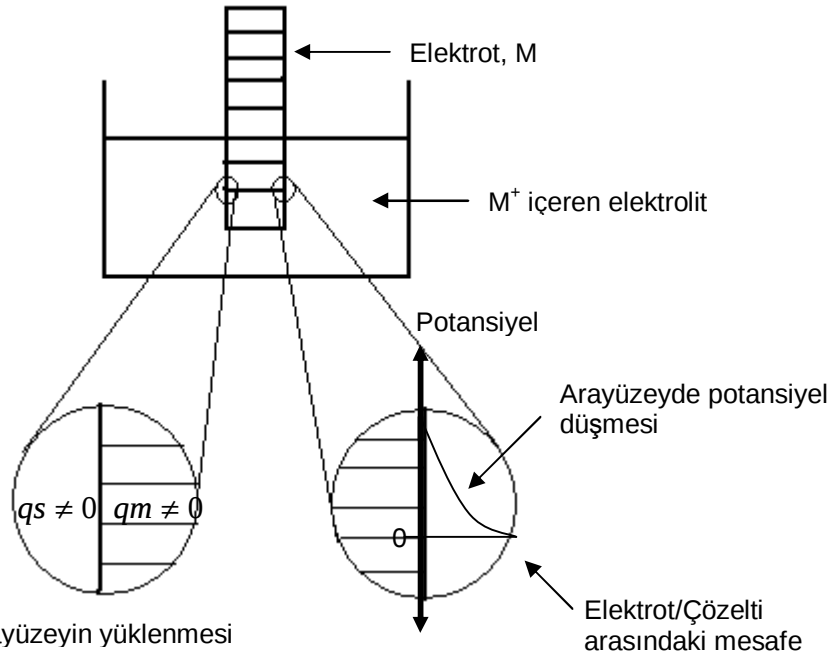
1.3. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu

Bir metal çözeltiye daldırıldığı anda metal ile çözelti zamanın başlangıcında birbiriyle etkileşmeyerek metal kısmı ile çözelti kısmı elektronötral olup, her hangi bir yük ayrımı olmamaktadır. Şekil 1.2' de metali çözeltiye daldırdığımızda zamanın başlangıcında herhangi bir etkileşimin olmadığını görmekteyiz. Dolayısıyla bu durumda $q_m = q_s = 0$ (q_m : Metal yükü, q_s : Çözeltinin yükü).



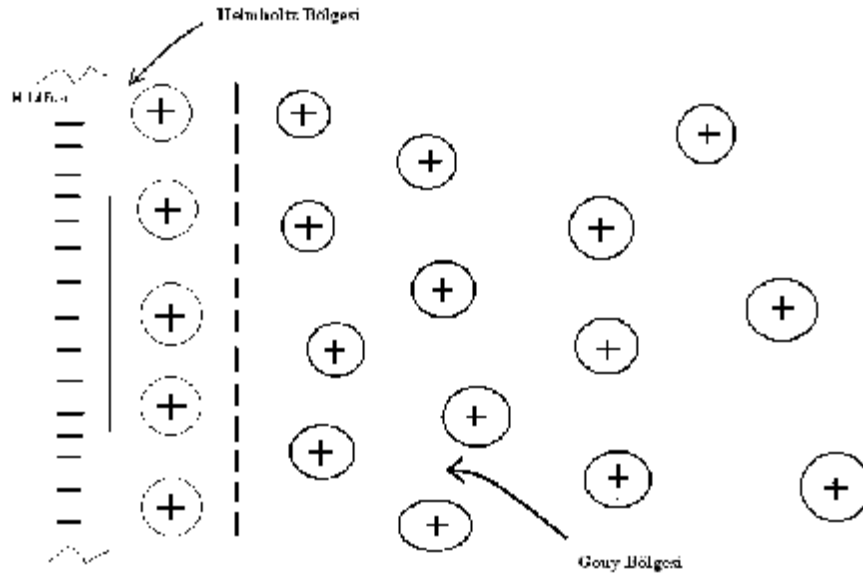
Şekil 1.2. Metali çözeltiye daldırıldığında oluşan arayüzey.

İlerleyen zamanla metal çözeltiyle etkileşmeye başlayarak, 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. Metalin çözeltiyle etkileşmesi sonucu her iki tarafta yük dengesinin bozulduğunu gösteren şekil Şekil 1.3' te verilmektedir. Bu durumda $q_m \neq q_s \neq 0$. Arayüzeyde yük katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve ara yüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi 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 olduğu faza doğru geçer.



Şekil 1.3. Metalin çözeltiyle etkileşmesi sonucu arayüzeyde meydana gelen değişim.

Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabaka 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 sıfıra eşit olduğu (yükli taneciklerin termal hareketlerinin durduğu) bir ideal sınır halinde ve ancak bir dereceye kadar geçerli olabilir. Mutlak sıfırdan yüksek sıcaklıklarda, çift tabakanın çözelti yanını oluşturan iyonların bir kısmı termal hareketlerle ara yüzeyden uzaklaşır (Şekil 1.4). 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 deniyor (Bocris, 1977).

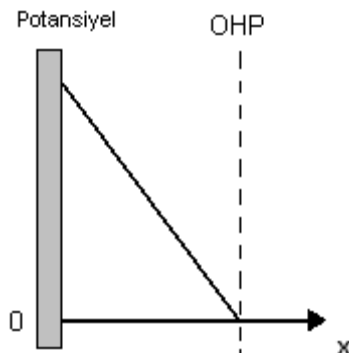


Şekil 1.4. Elektrikli arayüzeyin şematik gösterimi (Bocris, 1977).

1.4. Arayüzey ile İlgili Önerilen Modeller

1.4.1. Helmholtz-Perrin Modeli

Önerilen ilk ve en basit model Helmholtz-Perrin tarafından önerilen; paralel plakalı kondansatör modelidir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Helmholtz-Perrin paralel plaka modeli

Bu modelde, metal üzerindeki yükün, zıt yüklü karşı tabakayı çözeltide rastgele dağılmış iyonlardan çekerek oluşturduğu düşünülmüştür. Bu şekilde elektrikli arayüzey, birisi elektrot üzerinde diğeri çözeltide olmak üzere iki tabakadan

meydana gelmiştir. Bu nedenle çift tabaka adını alır. İki tabakadaki yük yoğunlukları eşit fakat zıt işaretli olarak düşünülmüştür ve potansiyel düşmesi lineerdir. Helmholtz-Perrin'e göre, plakalar arasındaki ortamın dielektrik sabiti (ϵ), ve plakalar arasındaki uzaklık (d) sabit olmak koşuluyla kapasitans (C) potansiyelle değişmemelidir.

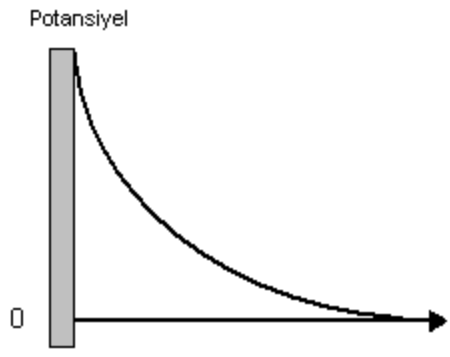
$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d} \quad (1.3)$$

Bu arada ϵ_0 :boşluğa ait dielektrik sabitidir.

Ancak bu konuda yapılan deneysel çalışmalar sonunda, kapasitansın sabit olmadığını ve özellikle bazı çözeltilerde daha fazla sapmalar olduğunu göstermiştir.

1.4.2. Gouy-Chapman Modeli

Gouy-Chapman ise iyonları bu plakadan serbest bırakmayı düşünmüşlerdir. Ancak, elektrot çevresindeki iyonların davranışları elektrottaki yükün elektrik gücü ve çözeltideki iyonları termal hareketlerinden etkilenir. Böylece, Gouy-Chapman modelinde OHP'de yük yoğunluğu metaldekine eşit değildir. Solvatize iyonların bazıları yerlerini terk ederek çözelti içlerine doğru hareket eder. Yük yoğunluğu elektrottan çözeltiye doğru azalır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Gouy-Chapman diffüz yük modeli.

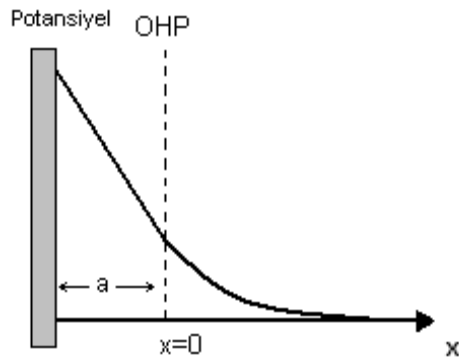
Gouy-Chapman modelinde, iyonlar noktasal kabul edilmiş ve iyon-iyon etkileşimi gözardı edilmiştir. Ancak bu yaklaşım da deneysel sonuçlarla uyum göstermemiş ve Stern tarafından yeni bir model önerilmiştir.

1.4.3. Stern Modeli

Stern modelinde yapılan iyileştirmelerden birisi, Gouy-Chapman teorisinde noktasal kabul edilen yükler yerine, elektroda değen iyonların metale olan uzaklığı a olarak kabul edilmiştir. İkinci yenilik ise çözeltideki yük yoğunluğunu iki kısma ayırmıştır. Bu durumda çözeltideki yük (q_s), elektrota paralel sıralanmış iyonların yükü (Helmholtz-Perrin yükü, q_H) ile çözeltide difüze olarak dağılmış iyonların yükünün (Gouy Chapman, q_G) toplamına eşittir. Metalin yükü de bu toplam yükün ters işaretlisine eşittir.

$$q_s = q_H + q_G \quad (1.4)$$

Bu nedenle Stern modelinde, elektriksel arayüzeyde potansiyel düşmesi iki bölgeye ayrılmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Stern modeline göre potansiyel değişimi.

Birinci bölge, metal yüzeyinden OHP'ye kadar olan mesafede (a) Helmholtz-Perrin'e göre olan lineer değişimi; ikinci bölge ise, Gouy-Chapman'a göre OHP'den çözelti derinliklerine kadar olan üstel değişimi içerir. Böylece elektrikli arayüzeyde toplam kapasite, seri bağlanmış iki kapasitörden meydana gelmiştir. Bu

kapasitanslardan birincisi iç tabakayla diğeri de difüz tabakayla ilişkilidir. Stern modeli 1-1 elektrolitler için çözüm olmuş ancak, bunların dışında ve Cl^- , Br^- , I^- ve PO_4^{3-} gibi spesifik adsorblanan iyonlar içeren çözeltilerde uygulanamamıştır (Bockris, 2000).

1.5. Elektrokataliz

Kimyasal bir reaksiyonun hızını, reaksiyonda harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Reaksiyona giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunabiliyorsa bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Heterojen katalizde ise katalizör ve reaksiyona giren maddeler ayrı fazlarda bulunurlar. Elektrokimyasal tepiklemelerde kullanılan katalizörlere elektrokatalizör meydana gelen olaya ise elektrokataliz denir. Elektrokataliz elektrot yüzeyi ile elektrokimyasal reaksiyona giren tepken, oluşan ürün veya ara ürünlerin ilişkisine son derece bağlıdır. Elektrokatalizde genelde kullanılan metaller elektrokatalizör olarak görev görürken elektrokimyasal reaksiyon bu katalizör üzerinde gerçekleşmektedir. Bir elektrokatalizör üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için reaksiyona girecek her iki türün elektrot yüzeyine adsorplanması gerekmektedir. Bunun için elektrot yüzeyinde her iki türün miktarının yeteri kadar olması gerekmektedir (adsorplanabilme potansiyeli). Eğer bu sağlanırsa her iki tür de yüzeye adsorbe olarak elektrokimyasal reaksiyonu başlatabilirler. Bir türün yüzeye adsorplanabilmesi için yüzeyde bulunan çözücü molekülleriyle yer değiştirmesi gerekmektedir. Yer değiştirme sağlandıktan sonra yüzeye adsorplanan türler zayıf (van der Waals) ya da kuvvetli bir biçimde yüzeye etkileşebilir. Kuvvetli etkileşimler genelde hidrojen bağları ya da ligant benzeri etkileşimlerdir. Türlerin yüzeye adsorpsiyonu potansiyele bağlı olup iyonların adsorpsiyonu metalin yüklenmesiyle olur. Türler yüzeye adsorbe olduktan sonra elektrokimyasal reaksiyonlar metal/çözelti arayüzeyi adı verilen elektronik çift tabakada meydana gelmektedir. Reaksiyonların başlayabilmesi için uygun bir aktivasyon enerjinin olması ve sistemdeki aşırı gerilimlerin aşılması gerekmektedir. Bir elektrokimyasal sistemde birçok aşırı gerilim mevcuttur. Bunlar: aktivasyon ya da yük transferi aşırı

gerilimi, derişim (konsantrasyon) aşırı gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir (Bockris, 1977, Üneri, 1998).

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift tabaka içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızına etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman olduğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karışırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin bilirlri bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (Üneri, 1998);

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.5)$$

Aşırı gerilim metale elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. gibi etkenlere bağlıdır.

1.6. Karbon ile Nikel ve Kadmiyum

1.6.1. Nikel ve Kadmiyum

Nikel, sert ve ferromanyetik bir metaldir. Hava ve suya karşı dayanıklıdır. Asitlerden yavaş etkilenmekle birlikte seyreltik nitrik asitten çok etkilenir. Derişik nitrik asit ise nikeli pasifleştirir. Birçok alaşımın bileşimine girer. Nikel-krom alaşımları yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeye dayanıklı olup, elektrik fırınlarında ısıtıcı olarak kullanılır. Nikel levhalar elektrikli kaplama işlerinde anot, toz nikel de hidrojenleme işleminde katalizör olarak kullanılır. Nikelden madenî para ve demir-nikelli Edison akümülatörleri yapımında da yararlanır. Sülfürik asitle verdiği bir tuz olan nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), yeşil renkli olup nikel kaplama banyosunda elektrolit olarak kullanılır. Nikel belki de elektrikle kaplaması en sık yapılan metaldir. Bunun nedeni nikelin muhteşem görüntüsü, korozyona yüksek direnci ve kaplama işlemi ile elde edilen çok sayıda eriyiğin ortaya çıkmasıdır. Nikel cilalı yüzeyi ile kaplanan maddenin sunulabilirliğine çok şey katması özelliği ile dekoratif kaplamada ve korozyona dayanıklı olması özelliği ile korozyona dayanıksız bir maddeyi korumak amacı ile kullanılır. Son yıllarda hızla yaygınlaşan elektronik şekillendirme nikelin bir başka kullanımudur. Bu yöntemle göre maddeler nikel ile kaplanırken uygun şekle sokulur. Ayrıca hasar görmüş makine parçalarının tamiratında da nikel kullanılır. Nikel paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır.

Nikel özellikle elektrokatalizde çok sık kullanılmaktadır. İndirgenme (hidrojen çıkışı) ve yükseltgenme (oksijen çıkışı, oksidasyon) reaksiyonları için katalitik etkinliği düşük metaller nikel ile kaplanarak bu reaksiyonları katalizlemektedir.

Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı mukavemeti nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayiinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir.

Bu pillerin ilk uygulamaları 1950 yıllarında başlamıştır. NiMH (Nikel-metalhidrür) pillerinin enerji yoğunluğunun fazla olmasına karşın fiyatlarının pahalı olması Ni-Cd pillerine ilgiyi daha da arttırmıştır. Ni-Cd pillerinde pozitif kutbu $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, negatif kutbu da kobalt, grafit, gibi katkı Cd oluşturur. Normal Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş bir tüketim alanı bulmuştur.

Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayiinde, televizyon tüpleri ve florasan lamba imalinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanım alanı bulmuştur.

1.6.2. Karbon

Karbon, çeşitli katı formları ve allotropları ile kimyasal elementler içerisinde benzersizdir. Hem hekzagonal hem de rombik formları ile grafit doğal olarak yumuşaktır. Grafitte atomlar, polimerik yapı ve tabakalı yapı olmak üzere iki boyutta düzenlenir. Her bir tabaka hekzagonların bir füze sistemi olarak düşünülebilir. Hekzagonların paralel tabakaları yaklaşık 0,335 nm civarında Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Karbon atomlarındaki valans elektronlarından sadece üçü, sp^2 hibrit bandında oluşur. Dördüncü elektron π bandında oluşur. Çünkü π elektronları hareketlidir, grafit bu yüzden elektriği iyi iletir. Bu özelliğinden dolayı yakıt hücresi uygulamaları için önemlidir. Grafit içindeki π elektronları tabaka yapısı tahrip olmaksızın diğer elementlerle reaksiyon verebilir.

1.6.2.1. Karbon Siyahı

Karbon siyahı olarak bilinen materyal, karbon içeren soy bir materyalin neredeyse hiç ısıtılmadan, oksijensiz ortamda üretilmesiyle oluşur. Örneğin is, karbon siyahıdır ve bir karbon bileşiği oksijenin sınırlı sağlanmasıyla havada ısıtılır. Karbon siyahı, basit olarak karbonun amorf formu olarak düşünülebilir. 250 nm çapındaki topakları ve kümeleri birleştirebilen 50 nm çapının altındaki grafitin

küresel parçalarından ibarettir. Partiküller, paralel tabakaların hepsinin üç boyutlu bir yapıda olduğu yerde para-kristalli bir yapı gösterir. Birbirinden ayrı olan grafit tabakaları karbon siyahı partiküllerinin temel bina bloklarıdır. Her bir kristal düzlemler arası 0,35-0,38 nm aralıkta, çeşitli ‘turbostratik’ tabakalardan ibarettir. Karbon siyahının morfolojisi ve partikül boyutunun dağılımı kaynak materyali ve termal bozunmasına bağlıdır. Partikül boyutu ve dağılımı doğrudan yüzey alanını belirler ve muhtemelen son uygulamalarda karbon siyahı için en önemli özelliğidir. Elektron mikroskobu altında bazı karbon siyahları ‘sert karbonlar’ olarak isimlendirilen ve amorf olmak için çok yüksek sıcaklıklarda (~ 2500 °C) ortaya çıkan pirolizle hazırlanır. Diğerleri, bu kadar yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında çabucak grafitize olur ve tabakalı yapı kolayca görülebilir. Karbon siyahına, ya kimyasal yolla (karbon öncülüğünde H_3PO_4 veya $ZnCl_2$ ekleyerek) ya da buharla ve/veya yüksek basınç ve 800-1100 °C de CO_2 uygulandığında karbon siyahı aktifleştirilmiş bir mikroyapı kazanır. Kömür, ahşap, linyit, hindistan cevizi kabukları ve bataklık kömürü, aktif karbon üretmek için önemli hammadde materyallerindendir. Aktif karbonların partikül boyutları bağıl olarak büyük olmasına rağmen (20-30 μm) aktivasyon prosesi gözenekliliği (gözeneklerin oranı ~ 2 nm dir) ve BET yüzey alanını artırır (aktivasyon derecesine bağlı olarak 800-1200 $m^2 g^{-1}$). Aktif karbon uzun yıllardır endüstriyel olarak önemli metal katalizörleri için destek olarak kullanılmıştır ve fosforik asit (PAFC), alkali (AFC) ve proton-değişim membran (PEMFC) yakıt hücrelerinde destek elektrokatalizörü olarak doğal bir seçim olmuştur.

1.6.2.2. Elmas

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

1.6.2.3. Fulleren

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

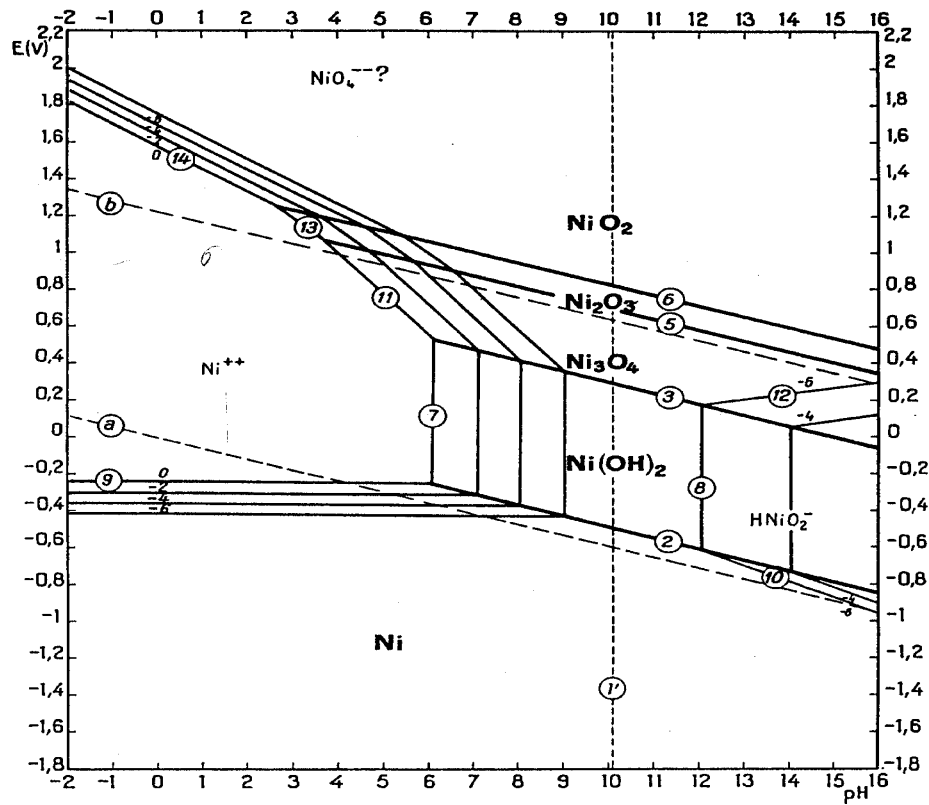
1.6.3. Yakıt Hücrelerinde Karbon

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

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

1.7. Nikel ve Kadmiyumun Pourbaix Diyagramları

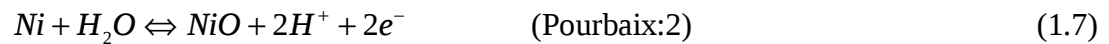
Nikel için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de, nikel-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.8’de verilmiştir (Pourbaix, 1966).



Şekil 1.8. Nikel’in Pourbaix diyagramı



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



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

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



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

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



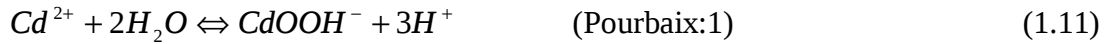
$$E^0 = -0,250 + 0,0295 \log[\text{Ni}^{2+}]$$



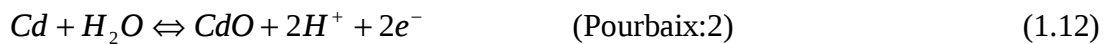
$$E^0 = 0,648 - 0,0886 pH + 0,0295 \log[H\text{NiO}_2^-]$$

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

Kadmiyum için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de, kadmiyum-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.9'da verilmiştir (Pourbaix, 1966).



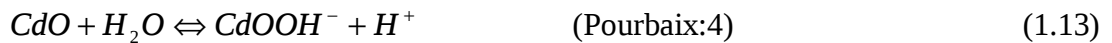
$$\log \frac{[\text{HCdO}_2^-]}{[\text{Cd}^{2+}]} = -33,34 + 3pH$$



$$a.E^0 = 0,05 - 0,0591pH$$

$$b.E^0 = 0,23 - 0,0591pH$$

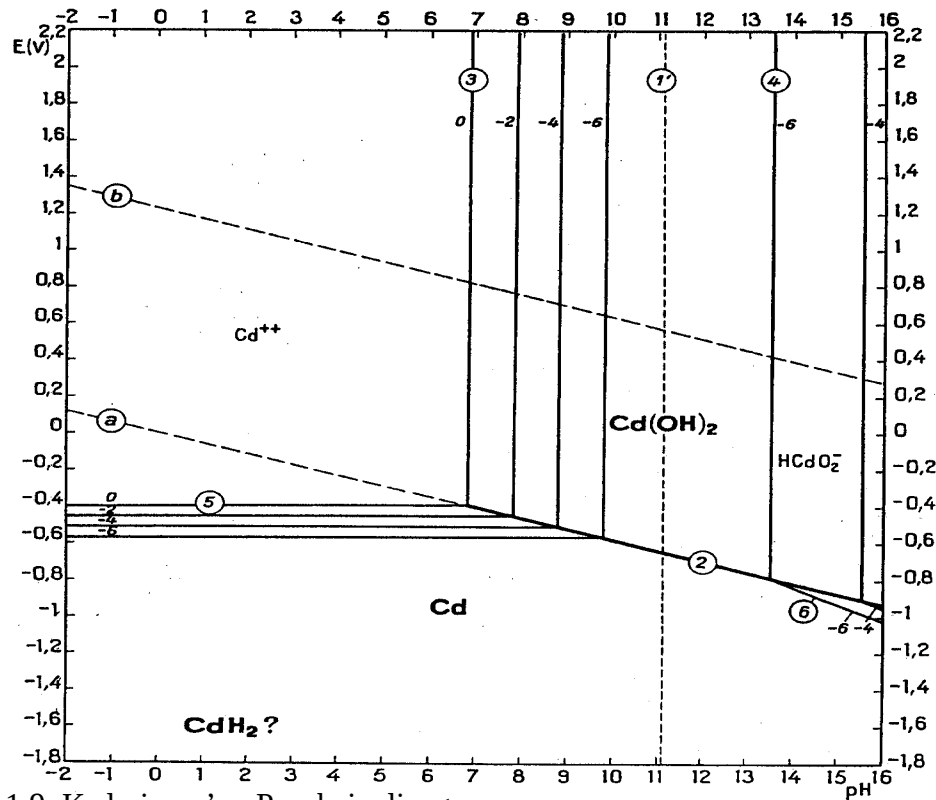
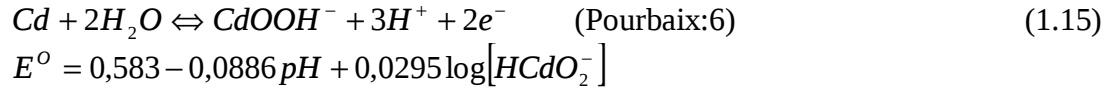
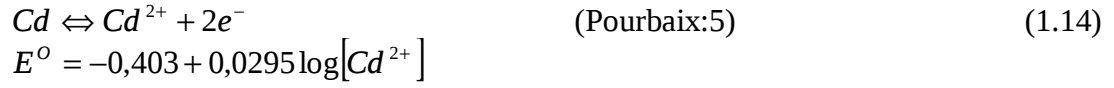
$$c.E^0 = 0,063 - 0,0591pH$$



$$a.\log[\text{HCdO}_2^-] = -19,54 + pH$$

$$b.\log[\text{HCdO}_2^-] = -18,96 + pH$$

$$c.\log[\text{HCdO}_2^-] = -17,59 + pH$$



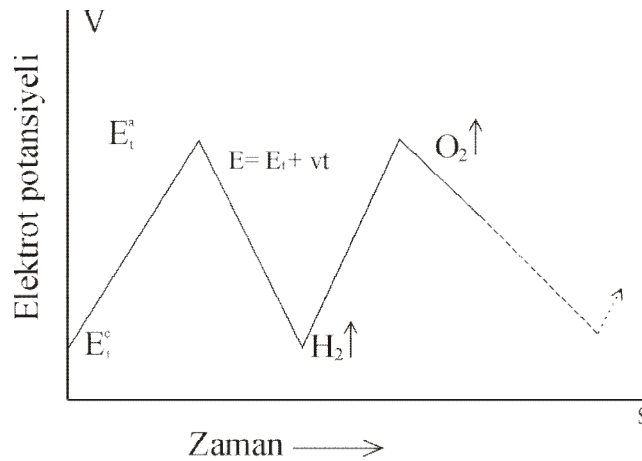
Şekil 1.9. Kadmiyum'un Pourbaix diyagramı

Kadmiyumun Pourbaix diyagramı incelendiğinde, alkali ortamda elektrotun yüzeyi hidroksit filmi ile örtülüdür. Bu hidroksit filmin dönüşümü pH 10-13 arasında olmaktadır. Yüzeyde oluşan hidroksit filmi yüzeyi korumaktadır. Asitli ortamda ise Cd^{2+} şeklinde çözeltiye geçmektedir. $Cd(OH)_2$ pH 11'in üzerinde çözünerek $CdOOH$ şekline dönüşmektedir. Kadmiyumun anodik polarizasyonunda ilk olarak kararlı olmayan $Cd(OH)_2$ sonra anhidridi (CdO) ve ileri potansiyellerde ise kararlı bir hal olan $Cd(OH)_2$ oluşmaktadır.

1.8. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametrde, çalışma elektroduna üçgen şeklinde zamana bağlı olarak potansiyel sinyali gönderilir (Şekil 1.10) ve bir X-Y yazıcısıyla potansiyel zaman diyagramı kaydedilir. Çalışma elektroduna verilen potansiyel belli bir alan içinde hem ileri hem de geriye doğru olabilecektir. Bunun için “potentiometer” adı verilen potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır.

Sulu çözeltilerde potansiyel uç noktalarının, katodik kesimde hidrojen, anodik kesimde de oksijen çıkışına kadar uzanması oldukça pratiktir; bu gazların çıkmasıyla elektrot yüzeyinde olabilecek kirlilikler uzaklaştırılmaktadır (Bard, 2001).



Şekil 1.10. Dönüşümlü Voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı (Bard, 2001).

Basit reaksiyonlar için dönüşümlü voltamogramda ortaya çıkacak pikin parametreleri hesaplanabilir. Bu durumda elektrotlardaki reaksiyonlar önce difüzyon daha sonra da yük geçişi etkisiyle oluşan tipten olmalıdırlar.

Dönüşümlü voltametrde ortaya çıkması beklenen piklerin kalitatif analizi mümkündür. Voltamogramlardaki pik maksimumlarının konsantrasyona, difüzyon sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlı olduğu dikkati çekmektedir. Yalnız, difüzyon ile yük geçişi parametreleri kıyaslanabilir durumdaysalar tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçülecektir. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Yük geçişinin engelli olduğu

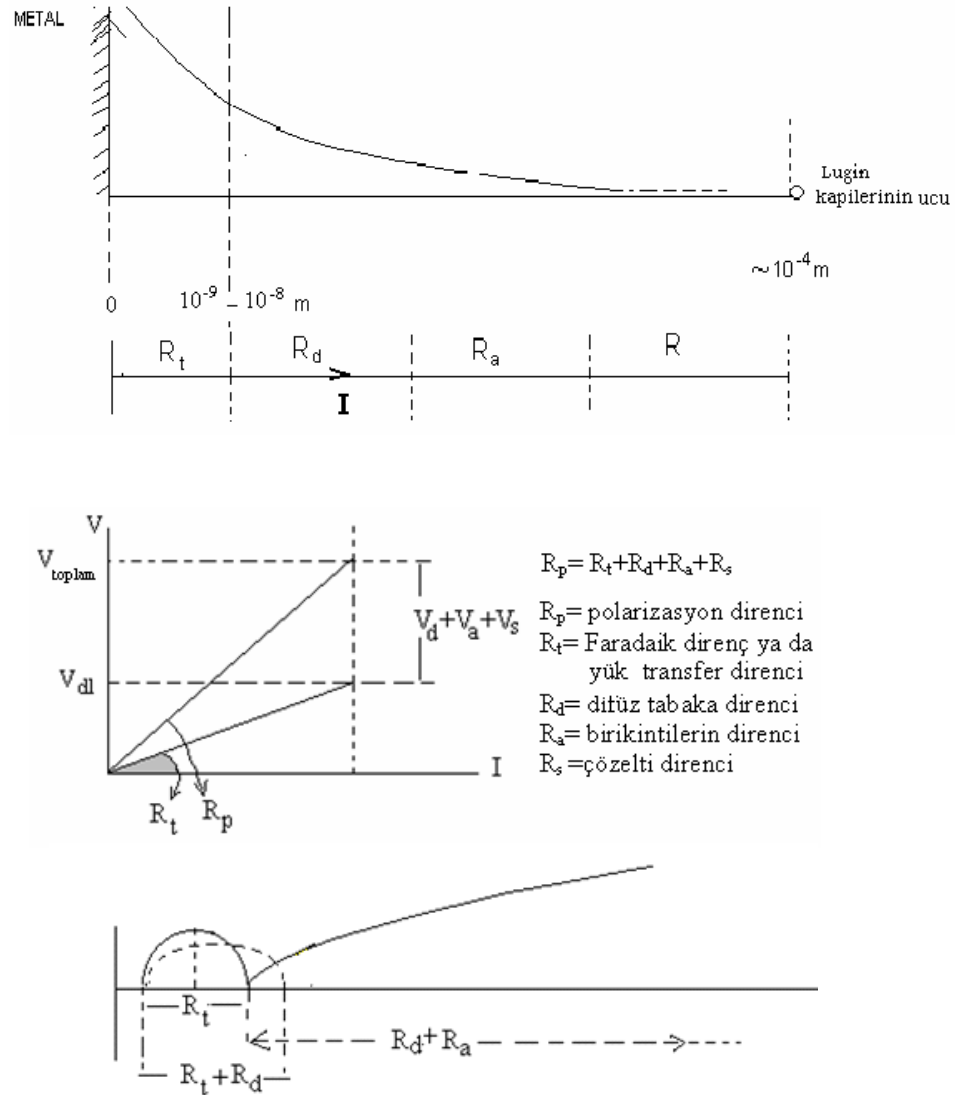
durumlarda pik potansiyelinin yeri, tarama hızına bağlı olarak değişecek, ileri ve geriye doğru olan piklerin kıyaslanması sonucu elektrotlardaki kimyasal reaksiyonların kinetik parametreleri de elde edilebilecektir (Bard, 2001).

1.9. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

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

Alternatif akım impedans yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin şekli, elektrokatalizde son derece önemli olan yüzeyin gözenek yapısı hakkında bilgi verir (Hitz ve ark. 2001).

Metal /çözelti arayüzeyi Şekil 1.11’de görüldüğü gibi tasarlanabilir (Erbil, 1987, Erbil ve ark, 2000). Metal /çözelti arayüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p=R_t+R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.



Şekil 1.11. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987, Erbil ve ark, 2000).

1.10. Kronoamperometri (CA)

Durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına, incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir gerilim değeri uygulanırsa, (Şekil 1.12a) basit bir elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur (Şekil 1.12b). Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem, kronoamperometri adını alır ve bu yöntemde akım zaman ilişkisi Cottrell eşitliği olarak bilinen eşitlik ile verilir.

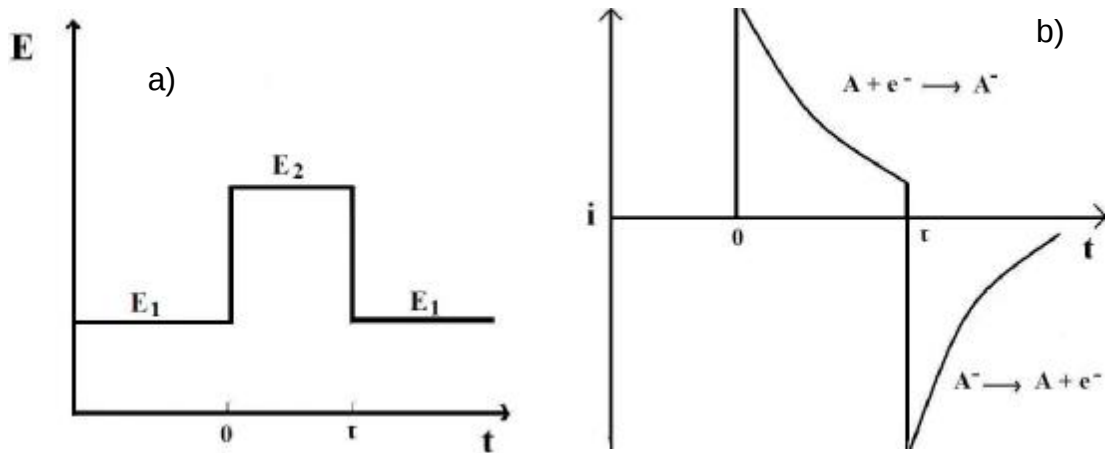
$$i_{s,k} = nFAC_Y \frac{D_Y^{1/2}}{p^{1/2} t^{1/2}} \quad (1.16)$$

Eşitlikte, i faradaik akımı, n elektron sayısını, F Faraday sabitini, D difüzyon katsayısını, C konsantrasyonu, t zamanı göstermektedir (Bard, 2001).

Herhangi bir τ zamanında elektroda uygulanan gerilim değeri birdenbire başlangıç gerilim değerine düşürülürse (Şekil 1.12a), t süresi içinde elektrot tepkimesi ile oluşan ürünün geri yükseltgenmesi nedeniyle anodik akım oluşur (Şekil 1.12b). Geri çevirmeli kronoamperometri adını alan bu uygulamada ölçülen akımın zamanla ilişkisi,

$$i_{s,a} = \frac{nFAD_Y^{1/2}C_Y}{p^{1/2}} \left[\frac{1}{(t-\tau)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right] \quad (1.17)$$

eşitliği ile verilir (Bard, 2001).



Şekil 1.12. a) Kronoamperometride uygulanan gerilim programı, b) Elde edilen akım-zaman grafiği.

Kronoamperometri, tek bir basamak boyunca sistemde meydana gelen akım-zaman olaylarını incelemektedir. Şekil 1.12a'da E_1 'den E_2 'ye geçiş durumu, ileri yöndeki basamağı göstermektedir. t süresindeki bölge, elektrot yüzeyinde reaksiyonun gerçekleştiği ve indirgenme ürünlerinin oluştuğu bölgedir. t süresinden

sonra, potansiyel E_1 'e döner ve bu bölgede sadece oksidasyon formları görülmekte, anyon radikalleri oluşmamaktadır.

Kısaca, kronoamperometri elektrot potansiyelinin basamaklı olarak değiştirildiği ve uygulanan bu basamak boyunca akımın zamana bağlı olarak değişiminin incelendiği elektrokimyasal bir tekniktir. Bu tekniği kullanarak, n (reaksiyonda aktarılan elektron sayısı), elektrodun yüzey alanı ve D 'yi (difüzyon katsayısı) hesaplamak mümkündür. Ayrıca reaksiyon mekanizması ve kinetiği ile ilgili de fikir elde edilebilmektedir. Kronoamperometri, yapılan çalışmaların pek çoğunda D 'nin hesaplanmasına yönelik kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametriden farklı olarak tek deney ile bu sonuçlara ulaşabilmek kronoamperometrinin avantajlarından biridir (Bard, 2001).

1.11. Elektrokimyasal Kaplama

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

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

Elektrokimyasal olarak metalik eşyanın bir başka metal ile kaplanması şu amaçlar için yapılır.

- Ø Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması

- Ø Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm elde edilmesi
- Ø Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması
- Ø Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığının artırılması
- Ø 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 elektrokimyasal olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99,998) olmalıdır ve sisteme doğru akım verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Galvano teknikte kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır (Berkem, 1993).

1.11.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar

Temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en başta gelen etken, kaplanacak yüzeyin temizliğidir. Kaplanacak yüzey kirli ise zaman, malzeme ve enerji kaybına neden olur.

Kaplama işleminde izlenecek yol

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

1.11.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler

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

Bunlar:

- Ø Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
- Ø Konsantrasyon ve karıştırma
- Ø Kaplama sıcaklığı
- Ø Banyonun bileşimi
- Ø Kolloidlerin etkisi
- Ø Banyonun pH' sı
- Ø Kullanılan anot ve katot
- Ø Banyo kabı
- Ø Dağılma gücü, kaplama gücü

1.11.2.1. Sistemden Geçirilen Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısına 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.

1.11.2.2. Konsantrasyon ve Karıştırma

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. Öteyandan, 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.

1.11.2.3. Kaplama Sıcaklığı

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.

1.11.2.4. Banyonun Bileşimi

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 yada sulu olmayan organik elektrolit kullanılır. Kompleks tuzların elektrolizleriyle elde edilen kaplamaların basit tuzlarla elde edilenlerden üstün nitelikte olduğu çoktan beri bilinmektedir.

1.11.2.5. Kolloidlerin Etkisi

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 katılmalıdır. Bu maddelerden bir veya bir kaçının aşırısı zararlı olabilir, az katılırsa da görevini yapamaz. Bu maddelerin çoğu kolloid veya redüktördür. Çoğu yüzey aktif maddelerdir, bunlar kristal zerreleri üzerinde adsorplanıp bunların büyümelerini önlerler ve böylece küçük kristal yapılar elde edilir. Banyolara katmadan önce gereken miktarının 3-5 katı damıtık suda çözülüp banyoya katılırlar,

veya seyreltilmiş halde ilave edilirler. İlave maddeler olarak jelatin, agar-agar, pepton, naftol, kazein ve bazı alkaloidler sayılabilir.

1.11.2.6. Banyonun pH' ısı

Kaplama çözeltileri a) asit, b)nötral ve c)alkali olmak üzere üçe ayrılır. Kaplama banyolarının pH değeri çok önemlidir. Eğer basit metal tuzlar kullanılırsa çözeltinin asit olması gereklidir; zira çoğu kaplama metalleri alkali çözeltide hidroksit olarak çöker. Öte yandan siyanürlü banyoların alkali olması gereklidir, zira çoğu kompleks iyonlar asit çözeltide kararsızdır. Çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının bulunması iletkenliği artırır, bundan ötürü bazen fazla asit katılır. Ancak hidrojen iyonu konsantrasyonu arttığında, katotta hidrojen çıkışı olabilir. pH kompleks iyonunun tabiatına ve basit iyonun hidratasyon derecesine de etkide bulunur ve bu da kaplamanın tabiatına etki eder. Uygulamada nötral banyolara az rastlanmakla beraber en önemli olanlarından pH değerleri şöyledir:

- Ø Asitli olanlar: Çinko banyoları 3,5-4,5; kadmiyum banyoları 3,2-3,6; nikel banyoları 3,8-4,2
- Ø Alkali ve siyanürlü banyolara örnek çinko 13-13,5; kadmiyum 12-13; pirinç sarı 10,5-11,5 gibi. Birde siyanür içermeyen alkalik banyolar vardır. Bunlar da bu belirtilen pH' larda çalışırlar. Banyoların pH değerleri sürekli olarak kontrol edilir ve gereken değerlerine getirilirler.

1.11.2.7. Kullanılan Anot ve Katot

1.11.2.7.(a). Anot

Elektrokimyasal kaplamalarda normal olarak çöken metalin yüksek saflıkta çözünen anodu kullanılır. Bakır kaplamalarda bakır anot, nikel kaplamalarda nikel anot gibi. Böylece metal iyonun konsantrasyonu sabit tutulmuş olur. Bunun için de anot ve katotta akım veriminin aynı olması gerekir. Eğer böyle değilse zaman zaman çözeltinin konsantrasyonunu ayarlamak gerekir. Kaplama banyolarında anot yüzeyi

kaplanacak parçanın yüzeyine hiç olmazsa eşit olmalıdır. Kimi zaman da büyük tutulur. Anodun yapısının da önemi vardır; eser miktarda başka elementlerin varlığı çoğu kez pasiflik şansını azaltmada çok etkindir; örneğin nikel anoda %0,1 kükürdün ilavesi pasifliği azaltır (Berkem, 1993).

1.11.2.7. (b). Katot

Kaplanacak malzeme elektrolitik hücrede katot (-) ucuna bağlanır. Malzeme metalik değilse önce iletken hale getirilmesi gereklidir. Kaplanacak metalin türünde kaplamanın yapışıklığı bakımından önemi vardır. Kimi metaller diğer metallerle birleşme özelliğine sahiptir. Örneğin bakır böyledir. Bu bakımdan bakır, galvanoplastikte destek metal olarak kullanılır. Nikel; Fe, Zn, Pb, Sn gibi birçok metale güçlükle yapışır, kabuklu şekilde toplanır ve kolayca kopar. Ama nikelin bakır üzerindeki yapışıklığı daha fazladır (Berkem, 1993).

1.11.2.8. Banyo Kabı

Bir kaplama banyosu kabının esas özelliği elektrolit tarafından etkilenmemesidir. Alkali elektrolitler için çelik kaplar, asit elektrolitler için içi kurşun astarlı odundan ya da çelikten yapılmış kaplar kullanılır. Kauçuk yada plastikte astarlanmış çelik kaplar, cam kaplar da kullanılır. Çalışma sıcaklığı ve ısıtma yöntemi kap malzemesinin seçiminde önemli bir etkindir. Isıtma; direkt gaz püskürtmesi, buhar ceketleri veya banyo içine yerleştirilmiş ve içinden buhar geçen borular ya da elektrik ısıtıcılarıyla sağlanır. Uygun bir termosta sistem düzenlenir. Normal kaplama işleminde kapolanacak parça uygun bir taşıyıcı yardımıyla iletken bir telle asılır. Anotta kap içerisine asılır. Çoğu kaplamalar sürekli olduklarından kaplama kapları bir düzen içinde yerleştirilmiş olup kaplanacak parçalar her biri banyoda belli bir süre kalır.

1.11.2.9. Dağılma Gücü ve Kaplama Gücü

Kaplamacılık bakımından kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenilen biçimde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplanan eşyanın her tarafında aynı kalınlıkta olması da gerekir. Ekonomik açıdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Uygulamada kaplanan eşyanın genellikle düzgün olmayan bir biçim göstermesi tabiidir. Buna karşılık parçanın her noktasının aynı kalınlıkta olması istenir. Düzgün olmayan bir parça (katot) kaplanmak istendiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Çünkü ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna bağlı tutulduğunda, bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve bir polarizasyon kendini gösterir ve bir karşı E.M.K. meydana getirir ki bu düşünülen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Bunun sonucu anoda uzak olan noktalar daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Çözeltinin iletkenliğinin fazlalığı oranında polarizasyon fazladır. O halde yüksek iletken çözeltilerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği arttırırsa da polarizasyonu daha fazla azalttığından kaplama gücünü azaltmış olur (Berkem, 1993).

1.12. Çalışmanın Amacı

Metanol oksidasyonu, doğrudan metanollü yakıt pillerinin anot reaksiyonunu oluşturması açısından oldukça önemli bir reaksiyondur. Metanollü yakıt pilleri geliştirmekte olan ve gelecekte taşınabilir cihazlarda kullanımı ön plana çıkan teknolojilerdendir. Doğrudan metanollü yakıt pilinde anoda metanol, katoda oksijen gönderilerek uygun katalizör varlığında pil sistemi çalışarak elektrik üretmektedir. Metanollü yakıt pillerinde kullanılacak katalizör oldukça önemlidir ve genellikle Pt ve Pt grubu metaller kullanılmaktadır. Ancak bu metallerin pahalı olması yakıt pillerinin maliyetini de arttırmaktadır. Ayrıca Pt, CO zehirlenmesi ile aktivitesini zamanla kaybetmektedir. Bu nedenle bu sistemlerde katalitik etkinliği yüksek, ucuz

ve aktifliğini koruyan katalizörlere yani anot malzemelerine 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 iletkenliği yüksek, ucuz, hafif ve aynı zamanda yakıt pillerinde akım toplayıcı olarak kullanılan grafit yüzeylerine kaplamalar yapılmıştır. Kaplamalarda nikel temel alınarak grafit yüzeyine NiCd ve NiCdZn (elektrotun yüzey alanını arttırmak için yüzeydeki Zn uzaklaştırılmış) çöktürülerek metanol oksidasyonu için yüksek yüzey alanına sahip, elektrokatalitik ve ucuz katalizör oluşturulması hedeflenmiştir. Hazırlanan elektrotların elektrokatalitik etkinlikleri bazik ortamda dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Xia X. H., Liess H. D., Iwasita T., (1997); Pt(111), Pt(110) ve Pt(100) elektrotları üzerinde etanolün adsorpsiyonunu ve oksidasyonunu klasik elektrokimyasal yöntemler ile FTIR spektroskopisi kullanarak açıklamaya çalışmışlardır. Elde edilen spektroskopik bulgulara göre, etanolün elektrooksidasyonunda üç elektrot yüzeyinde çözünür asetaldehit, asetik asit ve karbon dioksit gibi ürünlerin dönüşümünün mevcut olduğunu ve yüzeydeki CO'nın lineer ve köprü şeklinde bağlı olduğunu söylemişlerdir. Pt(110) elektrotta CH ve COH gibi türleri içeren yapıların varlığını gözlemişlerdir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlara göre en yüksek akım değerlerinin Pt(100) sonra Pt(110) en düşük ise Pt(111) elektrot üzerinde oluştuğunu, adsorpsiyon mekanizmasında suyun hız belirleme de önemli bir rol oynadığını söylemişlerdir.

Mueller J. T., Urban P. M., (1998); Alternatif akım impedans yöntemini (AC) kullanarak doğrudan metanollü yakıt pillerini (DMFC) karakterize etmişlerdir. Bu yöntem ile anot ve katot kinetiğini, anot ve katot kütle transferini ve membran iletkenliğinin değerlendirilmesinde kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Elde edilen anot impedans eğrilerinde üç tane basık yarım dairelerin oluştuğunu ve bu yarım dairelerin ohmik proses, metanol elektrooksidasyon kinetiği ve oluşan ürünlerin kütle transferiyle ilişkili olduğunu söylemişlerdir. Katot impedans eğrilerinde ise iki basık yarım dairelerin oluştuğunu, bu yarım dairelerinden ilkinin oksijen indirgenme kinetiğiyle ikinci yarım dairenin havanın akışıyla ilişkili olduğunu söylemişlerdir. AC impedans yöntemi ile yakıt hücrelerini karakterize etmede önemli bir teknik olduğunu vurgulamışlardır.

Morimoto Y., Yeager E. B., (1998); Pürüzlü ve düz yüzeye sahip Pt, PtRu ve PtSn elektrotlar üzerinde metanol elektrooksidasyonunu dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Düz PtRu elektrot üzerinde metanol elektrooksidasyonun düz PtSn elektrota göre daha hızlı gerçekleştiğini söylemişlerdir. Artan tarama sayısı ile PtRu elektrotta akımlar artarken, PtSn elektrot için ilk başlarda artan tarama sayısı ile akımlar artmış, daha sonra düşmüştür. Bunun nedenini ise yapıda bulunan kalayın çözünmesine

bağlamışlardır. Kronoamperometrik sonuçlara göre, zamanın ilk başlarında Pt elektrot daha iyi bir etkinlik gösterirken, ilerleyen zamanlarda PtRu elektrotun etkinliğinin arttığını ve geçen zamanla daha kararlı bir yapı sergilediğini söylemişlerdir. PtSn elektrotun zamanla akım değerlerinin düştüğünü ve Pt elektrotla kıyasla bir miktar daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Heinzel A., Barragan V.M., (1999); Metanollü yakıt pillerinde yakıtın anot bölmesinden katoda sızmasının nedenini ve sızması sonucu yakıt pilinin performansında nasıl bir değişim olacağını araştırmışlardır. Doğrudan metanollü yakıt pillerinde (DMFC) anot ve katot bölmelerini birbirinden ayıran ve anottaki yakıtın katoda geçmesini engelleyen katı polimer elektrolit olan Nafyon membranlarının kullanılmasının önemli olduğunu ve yakıt pilinin performansını arttırmada kullanılabileceğini vurgulamışlardır. Metanol yakıtının derişiminin, ortam sıcaklığın, kullanılan katalizör morfolojilerinin ve nafyon kalınlığının ve ağırlığının pil üzerindeki etkisini ayrıca incelemişlerdir. Bu özelliklerin hücre performansını sınırlamakta ve yakıt hücrelerin verimini azatlığını söylemişlerdir. En uygun nafyon özelliğinin yüksek kalınlıkta ve ağırlıkta olması hücre performansını arttıracaklarını açıklamışlardır.

El-Shafei A.A., (1999); Modifiye nikel hidroksit/camsı karbon elektrot üzerinde 0,1 M NaOH içeren 0,1 M Metanol ortamında metanol oksidasyonunu araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre metanollü ortamda bir oksidasyon piki oluşurken, oluşan bu oksidasyon pikinin elektrot yüzeyindeki OH⁻ iyonları varlığında Ni(OH)₂/NiOOH dönüşümü ile oluştuğunu söylemişlerdir. Metanol oksidasyonunun metanol derişimi, Ni³⁺ derişimi ve tarama hızıyla değiştiğini, artan tarama hızı, Ni³⁺ derişimi ve metanol derişimi ile arttığını belirtmişlerdir. Dönüşümlü voltamogramlarda ileri anodik pik ile geri yöndeki anodik pikin oranı artan tarama hızı ile düşmesi sonucu NiOOH ve metanol arasında yavaş kinetiğin olmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Modifiye elektrotun zamanla kararlılığı kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir. Kronoamperometri sonuçlarına göre zamanın başlangıcında akımlarda bir miktar düşüş olurken, ilerleyen zamanla birlikte akım değerleri stabil kalmıştır.

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.

Carretee L., Friedrich K.A., Stimming U., (2000); Bu çalışma yakıt pillerinin uygulamalarını ve esasına girişi içermektedir. Öncelikle yakıt pillerinin neden gerekli olduğunu, geliştirilmesi gerektiğini ve sosyal yaşama ne gibi katkı sağlayacağını araştırmıştır. Daha sonra yakıt pillerini klasik enerji kaynakları ile kıyaslayarak avantajlarından ve üstünlüğünden bahsetmektedir. Yakıt hücrelerinde meydana gelen ana reaksiyonları ve bu reaksiyonlar ile elektriksel enerjinin nasıl açığa çıktığını ve bu esnada termodinamik ve kinetik olayların nasıl cereyan ettiğini incelemiştir. Son olarak yakıt hücre çeşitlerini ayrı ayrı ele alarak ana bileşenlerinin ne olduğunu açıkladıktan sonra gerçek sistemlere nasıl entegre edilmesi gerektiğini açıklamıştır.

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).

Santos V. P., Filho G. T., (2003); Bu çalışmada osmiyum, tek kristal Pt(100) ve Pt(111) elektrotları yüzeyine hem elektrokimyasal çöktürme hem de aynı anda çöktürme işlemi farklı zamanlarda yapılarak Pt-Os elektrotları hazırlanmıştır.

Hazırlanan elektrotun çöktürme karakteristiği taramalı tünel mikroskobu (STM) kullanılarak araştırılmıştır. STM sonuçlarına göre aynı anda çöktürme prosesinde osmiyum taneciklerinin yapı çapları 5-7 nm civarında olmaktadır. Etanol oksidasyonunun katalitik etki 0,1 M H₂SO₄ ortamında araştırılmıştır. Pt(100)/Os elektrotu düşük potansiyellerde Pt(110)/Os elektrotundan daha yüksek aktivite göstermesine rağmen yüksek potansiyellerde Pt(100)/Os elektrotu daha aktif çıkmıştır. Bu elektrotun katalitik yönünün daha yüksek olduğunu Pt ve Os' un birbiriyle etkileşmesi mekanizması sonucu ile olduğunu savunmuşlardır. Sonuç olarak bu şekilde oluşturulan Pt-Os ikili ya da üçlü elektrotları metanol oksidasyon aktivitesini arttırdığından yakıt hücrelerinde anot olarak kullanılabileceğini önermişlerdir.

Tripkovic A.V., Strbac S., Popovic K.Dj., (2003); Ağırlıkça % 47,5 Pt, % 54 ve 33,5 Pt içeren Pt/Ru elektrotları üzerinde metanol oksidasyon kinetiği üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Voltametrik çalışmalardan önce STM tekniği ile elektrotların yüzeyi karakterize edilmiştir. Metanol oksidasyonu için hazırlanan bu katalizörlerin aktivitesi, CO_{ad} ve OH_{ad} türleriyle yüzey kaplanması arasında hassas bir uyum içinde olması gerektiğini söylemişlerdir. Özellikle yüksek sıcaklıklardaki hızlı kinetik katalizörlerdeki metanol oksidasyonun hızlı bir proseste olduğunu ve bunun sebebinin de çok fazla aktifleştirilmiş olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Sıcaklığın en yüksek etkisi, düşük aktiviteye sahip Pt/Ru elektrotunda olduğunu ve bu elektrotun yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğunu bulmuşlardır. Bunun aksine düşük sıcaklıklarda en etkin elektrot düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu olayın sebebi ise her iki CO_{ad} ve OH_{ad} türlerinin adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir.

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.

He Z., Chen J., Liu D., Zhou H., Kuang Y., (2004); Bu çalışmada karbon nanotüp (CNTs) üzerine elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak nano boyutta Pt-Ru tanecikleri çöktürülerek metanol elektrooksidasyonuna katalitik özellikleri araştırılmıştır. CNT' ler grafit üzerine oluşturulmuş, elde edilen bu karbon malzemesi üzerine de metaller çöktürülmüştür. Pt-Ru/CNT/grafit elektrotların yüzey görüntüleri SEM ve EDX görüntüleri alınarak karakterize edilmiştir. Metanol oksidasyonuna katalitik etki ise dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 1,00 M $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içinde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CNT elektrot üzerinde oksidasyon pikinin oluşmadığı, Pt-Ru çöktürülmüş elektrotlarda bu piklerin oluştuğu söylenmiştir. Pt ve Ru' un farklı miktarda CNT üzerine çöktürülmesi katalitik etkiyi değiştirmektedir. Pt-Ru elektrotunda Ru içeriğinin artırılması oksidasyonu azaltmış, bunun sebebini de Ru içeriğinin artmasıyla ile artan oksijenlerin Pt' ni zehirlemesine dayamıştır. Ayrıca Ru' un oksidasyona karşı duyarsız oluşu nedeniyle içerik içinde artırılması oksidasyonu düşürmüş olabilir. Hazırlanan elektrotların zamanla kararlılık testleri dönüşümlü voltametri tekniğiyle yapılmıştır. 600 döngüye kadar Pt-Ru elektrotların kararlılığı ilk döngüye oranla daha iyi kararlılık göstermiş, bu döngü sayısından sonra bir miktar düşmüştür. Ama yinede Pt elektrot üzerinde yapılan kararlılık testtekenden daha iyi kararlılık gösterdiği gözlenmiştir.

Heli H., Jafarian M., Mahjani M.G., Gobal F., (2004); Bakır elektrot üzerinde bazik ortam içeren metanollü çözeltide metanolün elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Bakırın metanol oksidasyon davranışı dönüşümlü voltametri ve zamanla kararlılığı

kronoamperometri teknikleri ile açıklanmaya çalışılmıştır. Metanol oksidasyona sıcaklığın etkisi ve organik maddenin derişimi ayrıca araştırılmıştır. Yüksek potansiyelerde oluşan Cu^{3+} , metanol molekülleriyle birlikte okside olmaktadır. Bu surette ileri yönlü taramada bir oksidasyon piki vermektedir. Oksidasyon sadece ileri yönlü taramada değil katodik çevrimin başında da oluşmaktadır. Bunun sebebi ara ürünlerin yüzeyden uzaklaşması sonucu yeniden oluşan elektroaktif merkezlerin metanol molekülleri ile doyurulması sonucu metanol yeniden okside olmaktadır. Metanol derişiminin ve sıcaklığın artmasıyla oksidasyon akımlarında artma olduğu belirtilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri $33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup literatür verileriyle karşılaştırılmıştır. Zamanla kararlılık ölçümlerinde çeşitli kinetik parametreler (reaksiyon hız sabiti, redoks türlerinin yüzey kaplanması) hesaplanarak tartışılmıştır.

Abdel Rahim M.A.A., Abdel Hameed R.M.A., Khalil M.W., (2004); 1,00 M KOH içerisinde oda sıcaklığında değişik miktarlarda nikel çöktürülmüş grafit elektrotta metanol oksidasyonunu çalışmışlardır. Grafit elektrotun metanol oksidasyonuna karşı oldukça düşük bir aktiviteye sahip olduğunu, grafit yüzeyine nikel çöktürüldüğünde ise bir oksidasyon piki verdiğini söylemişlerdir. Grafit yüzeyine nikel çöktürmede hem potansiyostatik hem de galvanostatik yöntem kullanılmış olup, galvanostatik yöntemin metanol oksidasyonu katalizlediğini söylemişlerdir. Farklı tekniklerle çöktürülen kaplamaların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) analiz edilmiştir. Metanol oksidasyonu sırasında tarama sayısı arttırıldığında elektrot etkinliğini kaybetmekte ancak hidrojen çıkışının gerçekleştiği katodik bir potansiyel uygun bir süre uygulandığında elektrot etkinliği tekrar artmaktadır. Oksidasyon pik akım yoğunluğu metanol derişimi ile artmakta ancak 0,5 M'dan daha yüksek derişimlerde önemli bir artış olmamaktadır. Buda metanol oksidasyonunun hızının aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Santos A. L., Profeti D., Olivi P., (2005); Bu çalışmada SnO_2 yüzeyine değişik miktarlarda Pt tanecikleri elektrokimyasal çöktürme prosesi ile çöktürülerek metanol oksidasyona etkisi araştırılmıştır. SnO_2 filminin hazırlanmasında polimer hazırlama yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan oksit filmi Pt taneciklerinin yayılması açısından poröz bir yüzeye sahip olduğu için bu özellik istenilen bir yapıdır.

Hazırlanan elektrotların yüzey yapısı XRD ve SEM görüntüleriyle analiz edilmiştir. Oksit makriksi içinde Pt miktarının değiştirilmesi metanol oksidasyonunu etkilemektedir. Altı farklı Pt miktarı oksit yapıya eklenmiş ve en uygun Pt miktarının $600 \mu\text{g cm}^{-2}$ olduğunu belirlenmiştir. Elektrotların zamanla akım değişimleri değişik sıcaklıklarda kronoamperometrik eğriler ile araştırılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla akımlarda artış söz konusu olup buna göre Pt çöktürülmüş elektrotların akım değerleri kendi arasında kıyaslandığında, en yüksek akımlar yine $600 \mu\text{g cm}^{-2}$ Pt çöktürülmüş oksit yapıda elde edilmiştir. Ayrıca bu elektrotun akım değerleri platinize platinden 10 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Sugimoto W., Aoyama K., Kawaguchi T., Murakami Y., Takasu Y., (2005); Destek materyal olarak karbon malzeme üzerine $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ alaşımı oluşturularak 60°C 'de metanol oksidasyon kinetiğini elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak açıklamaya çalışmışlardır. Elde edilen bulguları Pt/C ile karşılaştırmışlardır. Her iki Pt/C ve $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ elektrotlarının metanol oksidasyon kinetiği artan elektrot potansiyeli ile artmıştır. Pt/C üzerinde $0,45 \text{ V}$ ' ta alınan impedans eğrisinde kapasitif bir lup oluşmuştur. $0,50$ ve $0,60 \text{ V}$ ' larda kapasitif lupa ek olarak düşük frekanslarda indüktif davranış gözlenmiştir. Bu özellik $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ elektrotunda da oluşmuştur. İndüktif etki CO_{ad} oluşumu ile ilişkilidir. Elde edilen impedans eğrileri uygun eşdeğer devreler önerilerek fit edilmiştir. Değişik elektrot potansiyellerinde alınan tüm eğrilerde $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ ' un direnç değerleri Pt/C elektrotundan daha düşük olmaktadır. Metanolün dehidrojenasyonunda Ru-OH_{ad} oluşmadığı için metanolün dehidrojenasyon kinetiği $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$ elektrotta, diğer elektrotta kıyasla daha hızlı olmaktadır. Bu da oksidasyon kinetiğini hızlandırmaktadır. Buna göre Pt ve Ru metallerini içeren bir alaşım oluşturulduğunda ikili mekanizma nedeniyle değişen elektronik yapı ve geometrik yapı metanol oksidasyonunu arttırmaktadır.

Demir E., (2005) (Tez Danışmanı: G. Kardaş); Bu çalışmada, yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan metanolün elektrooksidasyonu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreler bazık ortamda araştırılmıştır. Çalışma elektrodu olarak Pt, Ni, (PtNi) nikel kaplanmış platin ve (PtNiZn) nikel-çinko banyosunda nikel kaplanmış platin elektrotlar kullanılmıştır. Kinetik

parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Deneyler farklı sıcaklık, potansiyel tarama hızı ve organik madde derişiminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, kullanılan elektrotlardan PtNiZn' nun, oksidasyonda en yüksek akım ve en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu görülmüştür.

Jafarian M., Moghaddam R.B., Mahjani M.G., F. Gobal, (2006); Atomik oranı 60:40 olacak şekilde hazırlanan Ni-Cu elektrotun metanol oksidasyonu 1,00 NaOH çözeltisinde araştırılmıştır. Metanol elektrooksidasyon özellikleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve zamanla kararlılığı kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle incelenmiştir. Metanol oksidasyonuna sıcaklığın ve metanol derişiminin etkisi çalışılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan ileri ve geri yönlü taramalarda bu elektrot üzerinde nikel elektrotla kıyasla geniş bir oksidasyon pikinin olduğu gözlenmiştir. Artan tarama hızıyla ve metanol derişimiyle oksidasyon akımlarında artış olduğu belirtilmiştir. Oksidasyon prosesinde NiOOH' ler önemli bir rol oynamıştır. Zamanla kararlılık testlerinde, dönüşümlü voltametri tekniğiyle 100 tam döngü alınmış ve her döngüde akımların arttığı görülmüştür. Akımların artması o ortamda elektrotun kararlı olduğu söylenebilir. Aynı zamanda kronoamperometri tekniğiyle çeşitli kinetik parametreler (difüzyon kat sayısı, reaksiyon hız sabiti) hesaplanarak oksidasyon kinetiği hakkında fikir sahibi olunmuştur. Artan sıcaklıkla oksidasyon kinetiği hızlanmış, aktivasyon enerjisi düşmüştür. EIS bulgularına göre, metanol yokken elde edilen direnç değerleri metanol eklenmesiyle düşmüş, metanol derişimin artmasıyla dirençlerde düşme gözlenmiştir. Eğriler fit edilerek uygun eşdeğer devre önerilmiş ve kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

Liu F., Lee J. Y., Zhou W. J., (2006); Pt miktarı sabit olacak şekilde beşli Pt-Ru-Pt-Ru-Pt, Pt-Ni-Pt-Ni-Pt, ve Pt-RuNi-Pt-RuNi-Pt alaşımları elektrokimyasal çöktürme tekniği ile alüminyum oksit üzerine hazırlanmıştır. Alan emisyon spektrokopi ile, oluşturulan alaşımların yarıçapı 210 nm, uzunluğu 1,5 µm olmaktadır. XRD analizlerinde Pt ve Ni fcc kristalik yapısında, Ru hcp kristalik yapısında ve RuNi nikel fcc yapısında olduğu belirlenmiştir. XPS ile alaşım içinde Pt⁰, Pt^{II}, Pt^{IV}, Ru⁰, Ru^{VI}, Ni⁰, and Ni^{II} türlerinin varlığı gözlenmiştir. Bu alaşımların

metanol oksidasyon etkinliğini asitli ortamda oda koşullarında dönüşümlü voltamogramlar ve kronoamperometri eğrileriyle incelemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre yapıdaki Pt-RuNi bölgeleri aşırı gerilimi düşürerek en yüksek metanol oksidasyon etkinliğine ve yüksek CO toleransına sahip olduğu bulunmuştur.

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 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.

Garcı B. L., Captain B., Adams R. D., Hungria A. B., Midgley P. A., Thomas S. J. M., Weidner J. W., (2007); Ağırlıkça % 60 olacak şekilde Pt:Ru 1:2 oranında Pt₂Ru₄(CO)₁₈ malzemesi küme şeklinde hazırlanarak metanol oksidasyonunda katalizör olarak kullanılması ve bu karbon malzemenin etkinliği PtRu/C ile kıyaslanarak araştırılmıştır. Karbonil içeren bimetalik malzemenin hazırlanmasında metilen klorür ile Ketjenblack karbonu kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan malzeden CO' in uzaklaştırılmasıyla da PtRu/C elektrotu elde edilmiştir. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyonu TEM, XPS, STEM ve SEM teknikleriyle yapılmıştır. Metanol oksidasyon özellikleri ise asitli ortamda dönüşümlü voltamogramlar kıyaslanarak akım ve aşırı gerilimler hesaplanmıştır. TEM

sonuçlarına göre bimetalik katalizör taneciklerinin boyutları dar olup, 2-3 nm arasında değişmektedir. Katalizör tanecikleri yüzeyde oldukça homojen şekilde dağılmıştır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre ise CO içeren bimetalik malzemenin akım değerlerinin oldukça yüksek olduğu, sistemdeki aşırı gerimlerin ise 170 mV iken literatürdeki Pt/C elektrotunda ise 250 mV' dir. Bu malzemenin metanol oksidasyonu açısından daha etkin olmasının nedeni CO içerisinde ikili Pt-Ru mekanizmanın değişmesi ve bu mekanizmanında oksidasyonu katalizlediğini söylemişlerdir.

Wu G., Xu B. Q., (2007); Bu çalışmada karbon bazlı destek malzeme olarak çok duvarlı (MWCNT) ile tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)' in doğrudan metanollü yakıt pillerinde (DMFC) kullanıldığında hangisinin daha iyi bir malzeme olduğunu araştırmaktadır. Bu amaçla her iki karbon malzeme üzerinde Pt tanecikleri elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak hem fiziksel hem de elektrokimyasal özellikler araştırılmıştır. Malzemelerin karakterizasyonları XRD, BET ve XPS teknikleriyle yapılmıştır. Metanol oksidasyonuna katalitik etkileri ise dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle açıklanmıştır. Elde edilen bulgulara göre Pt-SWNT/Nafyon malzemesinin daha yüksek CO toleransına ve daha düşük aşırı gerilime sahip olduğunu söylemişlerdir. EIS bulgularında göre karbon malzemeler benzer davranış göstermiş olup impedans eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde doğrusal kısım oluşmuştur. Karbon malzemeleri Pt ile modifiye edildiğinde dirençler oldukça düşmüş, indüktif davranış gözlenmiştir. Pt-SWNT/Nafyon malzemesinde elde edilen direnç değerleri Pt-MWNT/Nafyon malzemesinin dirençlerine oranla daha düşük çıkmıştır. Bu nedenle DMFC' de karbon malzemeler arasında SWCNT kullanıldığında yakıt hücrelerin performansını arttırarak, oksidasyonu hızlandıracağı belirtilmiştir.

Danaeea I., Jafariana M., Forouzandeha F., Gobalb F., Mahjania M.G., (2008); Camsı karbon elektrot üzerine (GC) nikel ve nikel-bakır elektrokimyasal çöktürme tekniği kullanarak çöktürmüşler ve bazik ortamda metanolün oksidasyonunu araştırmışlardır. Hazırlanan elektrotların yüzey karakteristikleri SEM, EDX ve AFM teknikleriyle incelenmiştir. Metanol oksidasyonuna katalitik etiler ise

dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleriyle araştırılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan redoks türlerinin yüzey kaplanması, Laviron eşitliğini kullanarak anodik ve katodik elektron transfer katsayıları ile hız sabiti gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Dönüşümlü voltamogramlara göre oksidasyon akım değeri ikili NiCu/GC elektrotta olduğu ve aşırı gerilimin bu elektrot üzerinde düştüğünü söylemişlerdir. Oksidasyon pikinde olay difüzyon kontrollüdür. Akımların kompozit elektrot üzerinde daha yüksek olması NiCu yapısının boş d-orbitallerinden kaynaklanabileceğini savunmuşlardır. Metanol oksidasyonuna metanol derişimin etkisini çalışmış olup artan metanol derişimiyle akımların arttığını söylemişlerdir. Elektrotların zamanla kararlılık testlerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile 200 döngü alınmış ve elde edilen voltamograma göre 200 döngü sonunda akım değerlerin birbirine oldukça yakın olduğunu ve bu elektrotun zamanla iyi kararlılık gösterdiği saptanmıştır. Zamanla kararlılık testi duble step kronoamperometri tekniğiyle ayrıca araştırılmış ve buradan çeşitli kinetik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen bu bulgulara göre difüzyon katsayısının yüksek oluşu olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

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 kronoamperometri 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.

Singh R.N., Singh A., Anindita (2009); Camsı karbon elektrot (GC) üzerine ikili ve üçlü değişik Pd, MWCN ve değişik Ni oranlarında kompozit kaplamalarını oluşturup bu elektrotların 1,00 M KOH içeren 1,00 M metanollü ortamındaki metanol oksidasyon özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen dönüşümlü

voltamogramlara göre en yüksek oksidasyon akımının ve en geniş elektrokimyasal aktif yüzey alanının Pd:Ni 1:1 olan Pd%1MWCNT%1Ni elektrotta olduğunu bulmuşlardır. Tafel eğrilerinde Tafel eğimlerinin 113 mV dec^{-1} e çok yakın olduğunu ve tüm kaplı elektrotların reaksiyon mekanizmasının birbirine benzediğini belirtmişlerdir. Elektrotların zamanla kararlılık testleri kronoamperometri tekniği ile yapılmış olup, tüm elektrotlarda zamanın başlangıç bölümlerinde akımlarda düşme söz konusu olup daha sonra akımlar değişmez hale gelmiştir. Başlangıç zamanlarında akım değerlerinin düşmesi elektrotların CO zehirlenmesiyle etkinliklerinin düşmesi şeklinde açıklamışlardır.

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 sebebini 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.

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.

Tehrani R.M. A., Abghani S., (2009); Bu çalışmada karbon üzerine hekzagonal kübik yapıya (hcp) sahip nanokristal nikel dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. hcp nanokristal Ni-modifiye C elektrot KOH ortamında metanol oksidasyonuna katalitik etkisi NiOOH' lerin dönüşümüne bağlı olarak incelenmiştir. Bu katalizörün karakterizasyonu XRD, SEM, TEM ve EDX teknikleriyle araştırılmıştır. Farklı şartlarda sentezlenen katalizörün tanecik boyutları sentez şartlarına bağlı olarak değişmekte ve yüzeyde oluşan nikel kristalinin boyutunu değiştirmektedir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlara göre bu elektrot üzerinde başlangıç potansiyellerinde oluşan sulu α -Ni(OH)₂, ileri potansiyellerde daha az su içeren β -Ni(OH)₂ formuna dönüşerek pasifleşmektedir ve yapı üzerinden metanol oksidasyona uğramaktadır. Yüksek tarama hızlarında akım tarama hızıyla artmış ve pik potansiyelinde olayın difüzyon kontrollü olduğu belirtilmiştir. Çöktürme esnasında çöken nikelin partikül boyutu da oksidasyonu etkilemekte ve en uygun tanecik boyutunun 9,7 nm olduğunu söylemişlerdir. Amperometrik bulgulara göre ise metanol derişiminin artmasıyla akımlarda artış meydana gelmiştir. En yüksek derişim olan 0,2 M metanol derişiminde akımlar diğer derişimlere göre daha yüksek çıkmıştır.

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 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.

Pana L., Xua M., Zhang Z., (2010); Bu çalışmada metal oksitler (MO) 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 camısı karbon elektrot (GC) üzerinde oluşturulduktan sonra dönüşümlü voltametri ile araştırılmıştır. NiO ve Co₃O₄ bazık 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., M Z.. Sheng, 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.

Telli E., Solmaz R., Kardaş G., (2011); Bu çalışmada, platin elektrot, alkali çözeltide metanolün elektrooksidasyonda anot materyali olarak kullanmak için nikel çinko banyosunda NiZn tabakasıyla kaplandı (Pt/NiZn). Metanol oksidasyonunda elektrokatalitik ve gözenekli bir elektrot oluşturabilmek için % 30 luk NaOH çözeltisinde elektrot yüzeyindeki çinkolar uzaklaştırılmıştır. Kaplamanın yüzey bileşimi ve yapısı uzaklaştırma işleminden öncesinde ve sonrasında SEM, EDX yöntemleri ile belirlenmiştir. NiZn kaplı platin elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi 1 M NaOH içerisinde CV ve EIS teknikleri ile belirlenmiştir. Çeşitli tarama hızları ve sıcaklıklar çalışılmıştır. Sonuçlar, Pt/NiZn elektrotun metanol oksidasyonu için etkili bir katalizör olduğunu göstermiştir.

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 (MOR) 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 MOR' un arttığını söylemişlerdir.

Hassan H.B., Abdel Hamid Z., (2011); Bu çalışmada karbon elektrot üzerine elektroless metodu kullanılarak Ni-B bir arada 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 zamanının 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., Maragheh M. G., Davarkhah R., Lohrasbi E., Golikand A. N., (2011); Camsı karbon elektrot üzerine Ni-Co dönüşümlü voltametri ile sentezlenmiştir. Hazırlanan elektrota Co içeriği sabit kalacak şekilde değişik

miktarlarda Ni eklenmiştir. Metanol oksidasyonuna katalitik etki bazik ortamda dönüşümlü volmetri 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 elektrota 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.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Elektrolit : 1,00 M KOH

1,00 M KOH + 0,10 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,25 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,50 M CH₃OH

1,00 M KOH + 0,75 M CH₃OH

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

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

Çalışma Elektroları: Grafit (C) (0,283 cm²), platin (Pt), nikel kaplı grafit (C/Ni), kadmiyum kaplı grafit (C/Cd), nikel-kadmiyum kaplı grafit (C/NiCd) ve nikel-kadmiyum-çinko kaplı grafit (C/NiCdZn).

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

Karşı Elektrot : Platin levha (2 cm²)

Nikel Anot : Kaplamalarda anot olarak kullanılmıştır, Sat Cd kaplamalarda Pt anot olarak kullanılmıştır.

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

Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362): Grafit yüzeyinin metaller ile kaplanmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 Electrochemical Analyzer): İmpedans eğrileri, dönüşümlü voltamogramlar ve amperometrik i-t grafiklerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

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

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

Dalga boyu dağılımlı X-Ray Floresans Cihazı (XRF) (PANalytical): C/NiCdZn uzaklaştırılmış ve uzaklaştırılmamış elektrotların yüzeydeki metal oranlarını belirlemede 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.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak grafit elektrotlar çapı 6 mm olan silindirik şekilde grafit çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluklarda kesilip bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotların çözelti ile temas eden yüzey alanı $0,283 \text{ cm}^2$ 'dir. Grafit elektrotların yüzeyleri 320-1200 gritlik zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf sudan geçirilerek bekletilmeden özel olarak hazırlanmış kaplama banyolarına daldırılarak kaplama yapılmıştır. Pt elektrotlar $1 \times 1 \text{ cm}$ boyutlarındaki Pt levhalara Pt teller tutturulduktan sonra sadece Pt levha dışarıda kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek hazırlanmıştır.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Hazırlanan elektrotların 1,00 M KOH ve değişik metanol derişimlerde metanol çözeltileri içeren 1,00 M KOH çözeltileri içerisinde metanol oksidasyonuna katalitik etkisi araştırılmıştır. Çözeltiler analitik saflıkta kimyasalların (Merck) destile su ile seyreltilmeleri ile hazırlanmıştır.

3.2.3. Elektrotların Yüzeyinin Kaplanması

Elektrotların kaplanmasında kullanılan banyo bileşimleri aşağıda verilmiştir.

Nikel banyosu: % 30 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 1,25 H_3BO_3 ,

pH= 3,5 (Ni^{2+} 'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Kadmiyum banyosu: % 27,38 $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, % 0,846 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, % 1,25 H_3BO_3 ,

pH= 2,5 (Cd^{2+} 'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Nikel-Kadmiyum banyosu: Nikel kaplama banyosuna farklı mol oranlarında [Cd^{2+}] iyonlarını içeren kadmiyumun tuzları ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, CdCl_2) ilave edilerek hazırlanmıştır ($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cd}^{2+}] = 10:1, 10:0,5, 10:0,1, 10:0,05$). Hazırlanan banyolar için pH değerleri 3,0-2,5 aralığında olmaktadır. Kaplamalarda Ni anot, grafit katot olarak kullanılmıştır.

Nikel-Kadmiyum-Çinko banyosu: Kaplama banyoları nikel-kadmiyum kaplama banyosuna çinkonun sülfat ve klorür tuzları farklı mol oranlarında karıştırılarak toplam hacim 100 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. ($\text{Ni}^{2+}:\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+} = 10:0,1:1, 10:0,1:0,5, 10:0,1:0,1$ ve $10:0,1:0,05$). Hazırlanan banyolar için pH değerleri 3,66-3,48 aralığında olmaktadır. Kaplamalarda Ni anot grafit katot olarak kullanılmıştır.

Kaplamalar, Princeton Applied Research Model 362 Poansiyostat&Galvanostat cihazı kullanılarak elektroliz sistemine sabit akım yoğunluğu uygulayarak yapılmıştır. Bu amaçla çalışma elektrotları katot, nikel anot (saf kadmiyum kaplamada Pt anot) ve $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$ (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Nikel kaplamalarda kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir.

Grafit elektrotların yüzeyi değişik akım yoğunluklarında ve farklı kalınlıklarda nikel kaplanmış (C/Ni) ve metanol oksidasyonu için uygun kaplama koşulları belirlenmiştir (100 mA cm^{-2} , 30 μm). Nikel-kadmiyum kompozit kaplamalar için en uygun banyo bileşimi, en uygun kaplama süresi ve en uygun akım yoğunluğu belirlenmiştir (10:0,1, 15 dakika, 80 mA cm^{-2}). Çinko içeren üçlü kaplamalar alkali çözelti ile muamele edilerek yüzeydeki aktif çinko metali çözülerek uzaklaştırılmış ve böylece gözenekli elektrotlar elde edilmiştir. Çinko

içeriği yüksek kaplamalar öncelikle gaz çıkışı yavaşlayana kadar daha seyreltik NaOH çözeltisi (1,00 M) ile muamele edilmiş ve gaz çıkışı yavaşladıktan sonra 24 saat % 30'luk NaOH içerisinde tutularak maksimum oranda Zn uzaklaştırılmıştır (gaz çıkışı tamamen duruncaya kadar). Elektrotlar daha sonra % 30'luk NaOH çözeltisinden çıkarılmış ve saf suda iyice yıkandıktan sonra 1,00 M KOH çözeltisine daldırılarak kaplı elektrotun yüzeyi iki elektrot tekniği ile doğru akım kaynağından 100 mA cm^{-2} sabit katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş ve elektrokimyasal ölçümler için kararlı ve tekrarlanabilirliği yüksek kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Ayrıca gözeneklerde birikmiş korozyon ürünleri uzaklaştırılarak temizlenmiştir. Elektrotun yüzeyi temizlendikten sonra bekletilmeden 1,00 M KOH ve 1,00 M KOH içeren metanol çözeltilerine daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

3.2.4. Elektrotların Karakterizasyonu

Yüzeyi metal kaplanmış grafit elektrotlar dönüşümlü voltametri, SEM, EDX ve AFM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Değişik metal oranlarında hazırlanan C/NiCdZn elektrotlarının Zn içeriği EDX analizlerinde çok düşük çıkmıştır. Bu nedenle daha hassas olan Dalga boyu dağılımlı X-ışını Floresans (XRF) tekniği ile yüzeydeki metal bileşimleri belirlenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrotu kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar 1,00 M KOH çözeltisinde hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri aralığında değişik aralıklarda, değişik tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹), değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) ve değişik metanol derişimlerinde (0,10; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00 M) elde edilmiştir. SEM görüntüleri Carl Zeiss Evo 440 SEM cihazı ve AFM görüntüleri veeco cihazı ile alınmıştır. Grafit yüzeyinde kaplamalar oluşturulduktan sonra kaplamanın bulunduğu yüzeyden yaklaşık 2 mm kalınlığında kesilerek EDX ve XRF analizleri yapılmıştır.

3.2.5. Metanol Oksidasyonu

Çalışma elektrotlarının metanol oksidasyonuna etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve zamanla kararlılık testleri kronoamperometrik 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^- (3,0 M KCl) referans elektrot kullanılmıştır. EIS ölçümleri metanolün yükseltgendiği belli potansiyellerde 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında sisteme 5 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Metanolün yükseltgendiği potansiyeller sisteme uygulanarak akımın zamanla (I-t) değişimi belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Toplumların artan enerji talebi, dünya genelinde yeni enerji dönüştürme yoluna ve enerji depolama sistemlerini araştırmaya itmiştir. Bu nedenle yakın gelecekte yakıt pilleri veya şarj edilebilir bataryalar birçok sektörde kullanılabilecektir. Araçların fosil yakıtla çalışan termal motorlarına çevreci bir alternatif olabilirler. Yakıt pillerinde anot reaksiyonunu oluşturan oksidasyon reaksiyonu elektrokimyada bir anahtar role sahiptir. Bu nedenle oksidasyon kinetiği için kullanılan katalizörler son derece önemlidir.

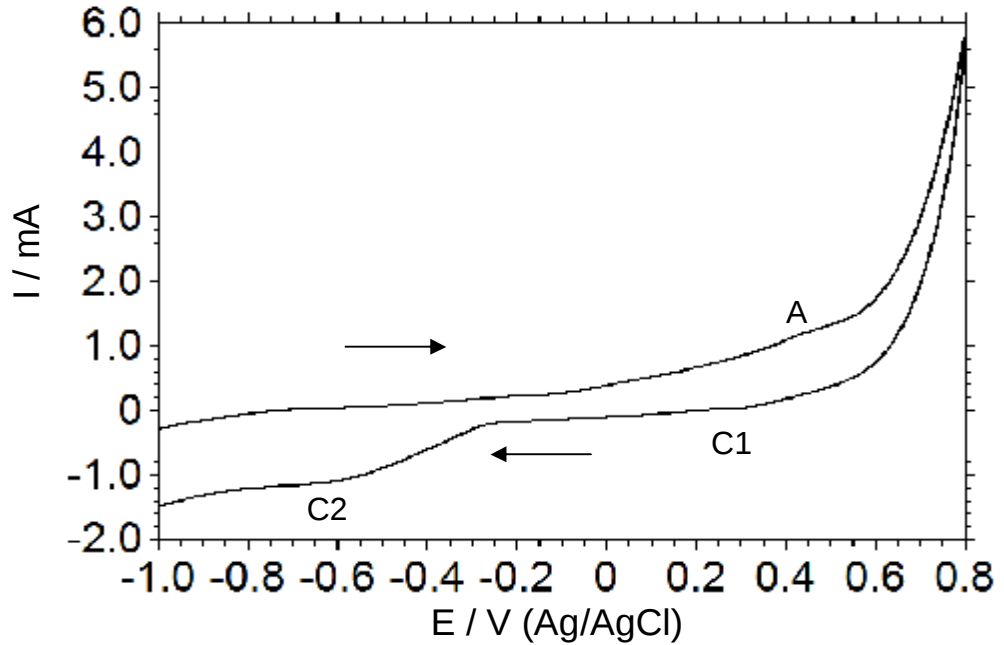
Elektrokataliz de, adsorpsiyon ve geniş yüzey alanı oldukça önemlidir. Karbon kaynaklı malzemeler sahip olduğu eşsiz yapısı, elektronik, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle son yıllarda üzerinde çalışma yapılan malzemelerin başında gelmektedir (Garcia ve ark, 2010, Kumashiro ve ark, 2007, Li ve ark, 2008, Biris ve ark, 2008). Karbon kaynaklı malzemelere, grafit, karbon nano tüp, camısı karbon elektrot, karbon keçe, grafit toz, karbon nano fiber, karbon siyahı, karbon seramik elektrot ve mezoporöz karbon örnek verilebilir. Bu gibi malzemelerin oksidasyonda kullanılması sonucu maliyetin düşeceği belirtilmektedir (Razmi ve ark, 2008). Karbon kaynaklı malzemelerin tercih edilmesinin nedeni, hafif, iletkenliğinin yüksek, geniş ve gözenekli yüzey alanına sahip, kimyasal reaksiyonlara karşı inaktif ve adsorpsiyonun kolay olması olarak verilebilir (Antolini ve ark, 2005, Spinace ve ark, 2008). Bunun yanında normal sıcaklıklarda kararlı ve kimyasal bozunmaya karşı dirençlidir. Yakıt pillerinde elektrot ve akım toplayıcı olarak kullanılan grafitin özellikleri yapısı üzerine birçok çalışmalar yapılmaktadır (Salimi ve ark. 2005, Sheng ve ark, 2007). Grafit tozu kullanılarak hazırlanan elektrotlar biyosensör çalışmaları başta olmak üzere, elektrooksidasyon, elektroredüksiyon ve elektrokimyasal kapasitör çalışmalarında kullanılmaktadır (Maduraiveeran ve ark, 2007). Karbon kompozit malzemeler ve grafit üzerine nano partiküller ile hazırlanan elektrotlarda metanol oksidasyonu araştırılmaktadır (Cho ve ark, 2004, Tang ve ark, 2004). Katalizör desteği olarak yüzeyine çöktürülen katalizörle kolayca uyum sağlayarak kararlı bir yapıya sahiptir. Çeşitli metal alaşımlarının geniş yüzey alanlı

grafit ile kombinasyonu sonucu katalitik aktivitenin artmasını sağlayarak aşırı gerilimin düşmesine olanak sağlamaktadır.

4.1. Elektrotların Karakterizasyonu

4.1.1. Grafit Elektrotun 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu

Grafit elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1’de verilmiştir.

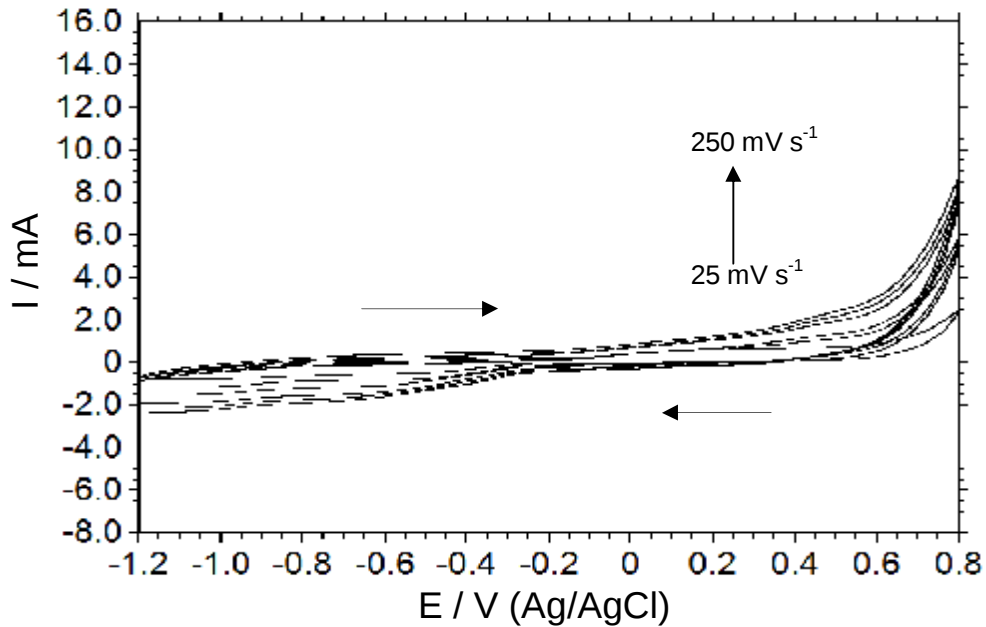


Şekil 4.1. Grafit elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.1 incelendiğinde ileri yönde tarama sırasında $0,444 \text{ V}$ ' da (A) anodik pik, geri yönde taramada ise $0,306 \text{ V}$ (C1) ve $-0,641 \text{ V}$ ' da (C2) olmak üzere 2 adet katodik pik oluşmaktadır. Anodik yönde taramada $0,444 \text{ V}$ ta oluşan oksidasyon pikinden itibaren $\sim 0,700 \text{ V}$ 'ta gerçekleşen akım artışı oksijen gazı çıkışı ile ilgilidir. İleri yönde ve ters taramada elde edilen oksidasyon (A) ve indirgenme (C1 ve C2) pik akım değerleri sırasıyla 1,21, 3,41 ve -1,14 mA dir. Eğride oluşan piklere karşılık gelen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (Pourbaix, 1966).



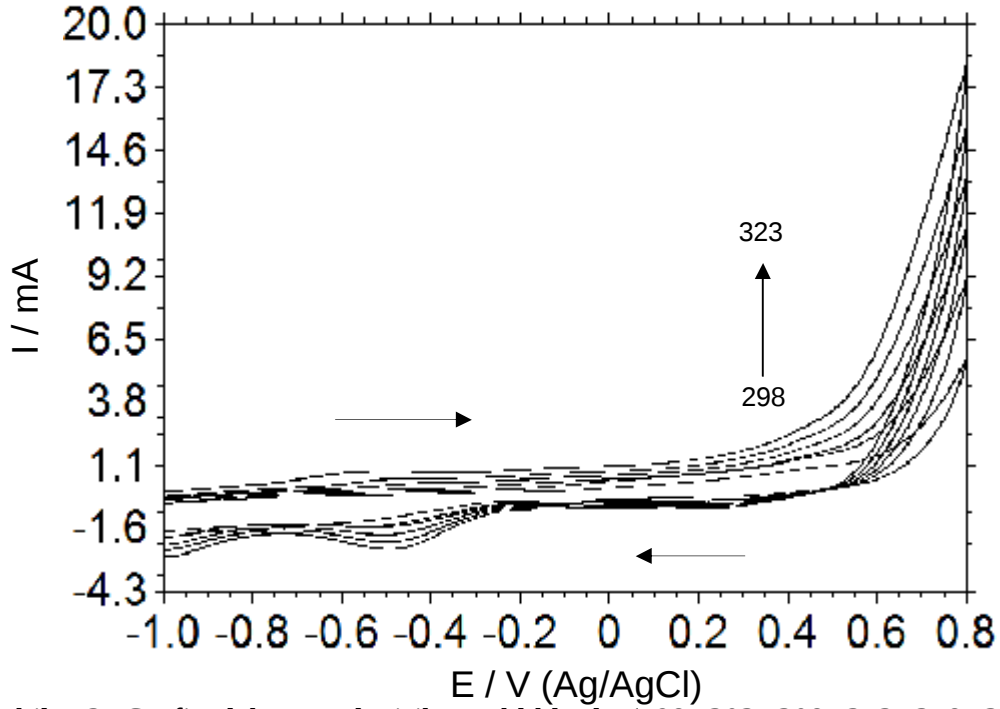
Anodik yönlü tarama sırasında karbon bazik ortamda karbon dioksit, geri dönüşte ise oluşan karbon dioksit karbon monoksit ve karbana indirgenmektedir (Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3) .



Şekil 4.2. Grafit elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 $mV s^{-1}$) 298 K' de elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Grafitin 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 Şekil 4.2'de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre tarama hızının artması ile anodik ve katodik pik potansiyeli kaymakta ve pik akımları artmaktadır. Pik potansiyellerinin kaymasının nedeni tarama hızıyla elektron transferi hızlanarak IR düşüşü daha fazla meydana geldiği içindir (Abdel Rahim ve ark, 2004).

Şekil 4.3’de grafitin değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre sabit tarama hızında sıcaklığın artması ile akım artmaktadır.



Şekil 4.3. Grafit elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

4.1.2. C Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu

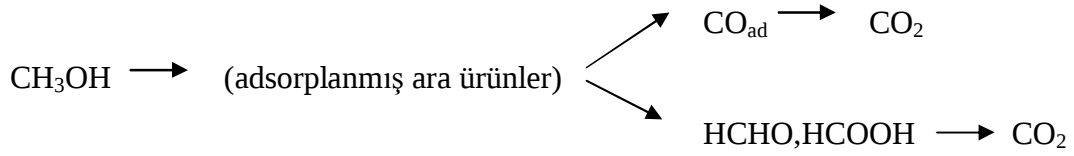
Yüksek enerji dönüşümü sağlayan yakıt pilleri günümüz teknolojilerinde önemli bir araştırma alanını oluşturmaktadır (Vielstich ve ark, 2005, Breiter 1969, Tripkovic ve ark, 2001). Metanollü yakıt pillerinde uygulanması açısından araştırmalar daha çok, metanol oksidasyon kinetiği ve katalitik etkiye sahip elektrot geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Tripkovic ve ark, 2003, Matsuoka ve ark, 2005, Matthew ve ark, 2006). Metanol gibi küçük organik moleküllerin oksidasyonu elektrokimyasal teknikleri geliştirmek açısından çok çalışılan konulardandır (Petrii ve ark, 1965, Bagotzki ve ark, 1967, 1977). Metanollü yakıt pillerinde metanol oksidasyonu için katalizör geliştirilmesi yoğun olarak çalışılmaktadır (Tripkovic ve

ark, 1998, Manoharan ve ark, 2001, Janssen ve ark, 1977). Yakıt pillerinde kullanılan katalizörler daha çok Pt olmuştur. Platinin soy olması ve elektrokimyasal tepkimelerde etkin olması yakıt pillerinde kullanılma sebebidir. (Steele ve ark, 2001). Ancak endüstriyel uygulamalar için platinin pahalı olması ve yüzeyinde CO gibi güçlü adsorbe türlerin oluşması metanol oksidasyonunda sorun oluşturmaktadır (Tripkovic ve ark, 1998). Birçok araştırmacılar platini diğer metaller ile alaşım oluşturarak (Pt-Ru, Pt-Pd gibi) katalitik etkinliği arttırmış ve CO zehirlenmesini önleyebilmişlerdir (Wang ve ark, 2007; Tian ve ark, 2007, Park ve ark, 2007). Metanollü yakıt pilleri için iyi bir anodik katalizör olarak görülen Pt-Ru, Pt-Pd alaşımları fiyatlarının pahalı olması nedeniyle ticari amaçlı uygulamalarda maliyeti yüksek olmaktadır. Bu nedenle daha ucuz malzemeler oluşturmak için, Pt ile Ni gibi metaller ile alaşımlar oluşturulmuştur (Chen Meng ve ark, 2008). Ni organik sentez ve suyun elektrolizinde anodik ve katodik reaksiyonların her ikisi içinde elektrokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Wen ve ark, 1994, Casadei ve ark, 1998). Aynı zamanda nikelin platin ile alaşımı (Pt-Ni) CO zehirlenmesini azalttığı belirtilmektedir (Samant ve ark, 2005). Asidik ortamda elektrot kinetiğinin düşük olması ve elektrot olarak soy metallerin kullanılması en büyük dezavantajları oluşturmaktadır (Abdel Rahim ve ark, 2004). Parsons ve Van der Noot yakıt pillerinde organik moleküllerin oksidasyonunun bazik ortamda yapılabileceğini önermeleri ile çalışmalar bazik ortama kaymıştır. Bazik elektrolit kullanımı, metanol oksidasyonunda polarizasyon karakteristiklerinin iyileşmesi yanında, ucuz soy olmayan metal katalizör kullanımına da imkan vermektedir. Ayrıca bazik ortamda meydana gelen CO zehirlenmesi çok az olmaktadır (Danaee ve ark, 2008, 2009, 2010). Bazik ortamda en büyük sorunu oluşturan karbonat çökmesini önleyecek membranlar geliştirilmektedir (Wang ve ark, 2003).

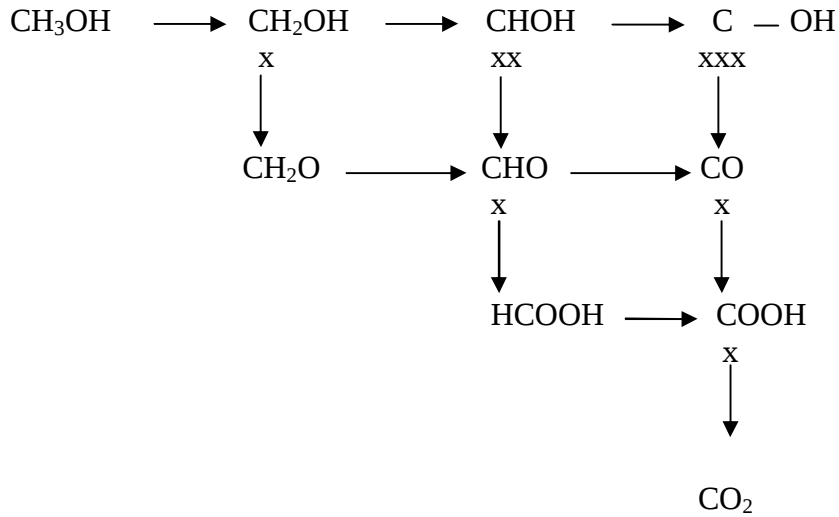
Anotta metanol oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

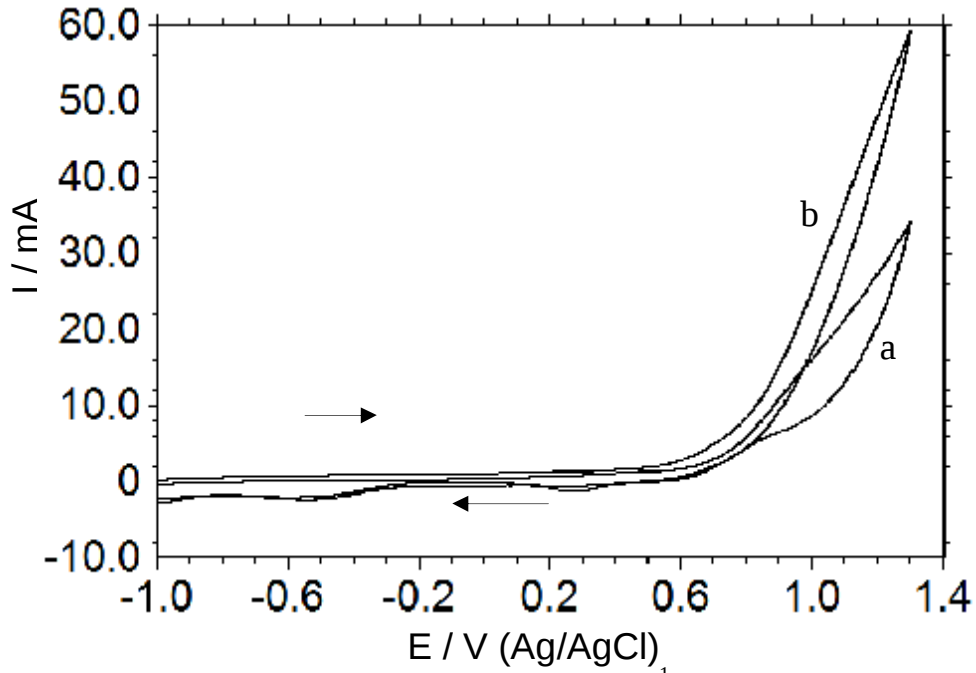


Breither ve arkadaşlarına göre bu tepkime birkaç yoldan gerçekleşebilir (Breither ve ark, 1969).



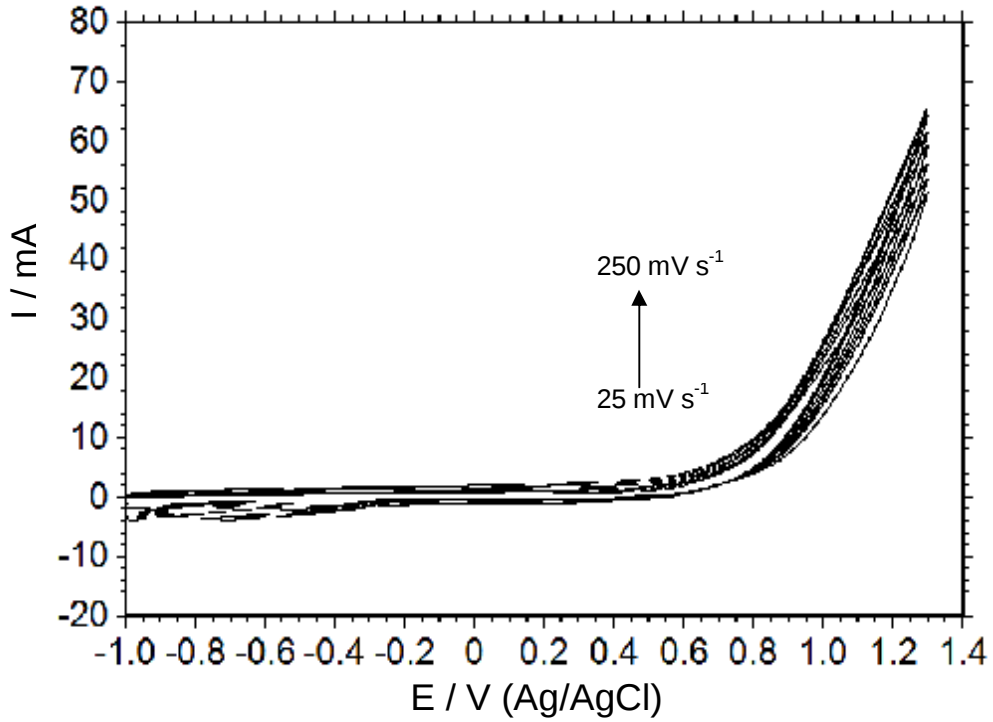
Metanolün oksidasyonu için temel şema aşağıda gösterilmiştir (Pastor ve ark, 1988). x Pt-C bağlarını temsil etmektedir.





Şekil 4.4. Grafit elektrotta 298 K' de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a: 1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.

1,00 M KOH çözeltisinde, 1,00 M Metanol içermeyen(a) ve içeren(b) ortamlarda grafit elektrodun 298 K'de 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.4'te verilmektedir. Grafit elektrotta metanol oksidasyonu için anodik bir pikin oluşmadığı ancak akımın metanol içermeyen ortama kıyasla (Şekil 4.4. a ve b) $\sim 0,600 \text{ V}$ 'tan itibaren arttığı görülmektedir. Şekil 4.4.b' de oluşan akım artışı metanolün oksidasyonunu göstermektedir (Yong-Ping ve ark. 2007).



Şekil 4.5. Grafit elektrotta 298 K'de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.5'de 298 K'de C elektrotun 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen eğrileri görülmektedir. Çalışılan derişimde tarama hızının arttırılması metanol oksidasyon akımını arttırmıştır.

Bir kimyasal reaksiyonda genel hız bağıntısı aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\text{Hız} = k.C^m \quad (4.5)$$

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

Elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$I = n F V \quad (4.6)$$

n: transfer edilen elektron sayısı

F: Faraday sabiti

V: kimyasal reaksiyon hızı

$$V = k C^m \quad (4.7)$$

k: reaksiyon hız sabiti

4.6 ve 4.7 numaralı denklemler birleştirilirse;

$$I = n F k C^m \quad \text{elde edilir} \quad (4.8)$$

$$\text{Ve akım } I = n F k (C) e^{-\alpha n F \eta / RT} \quad (4.9)$$

şeklinde yazılabilir.

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

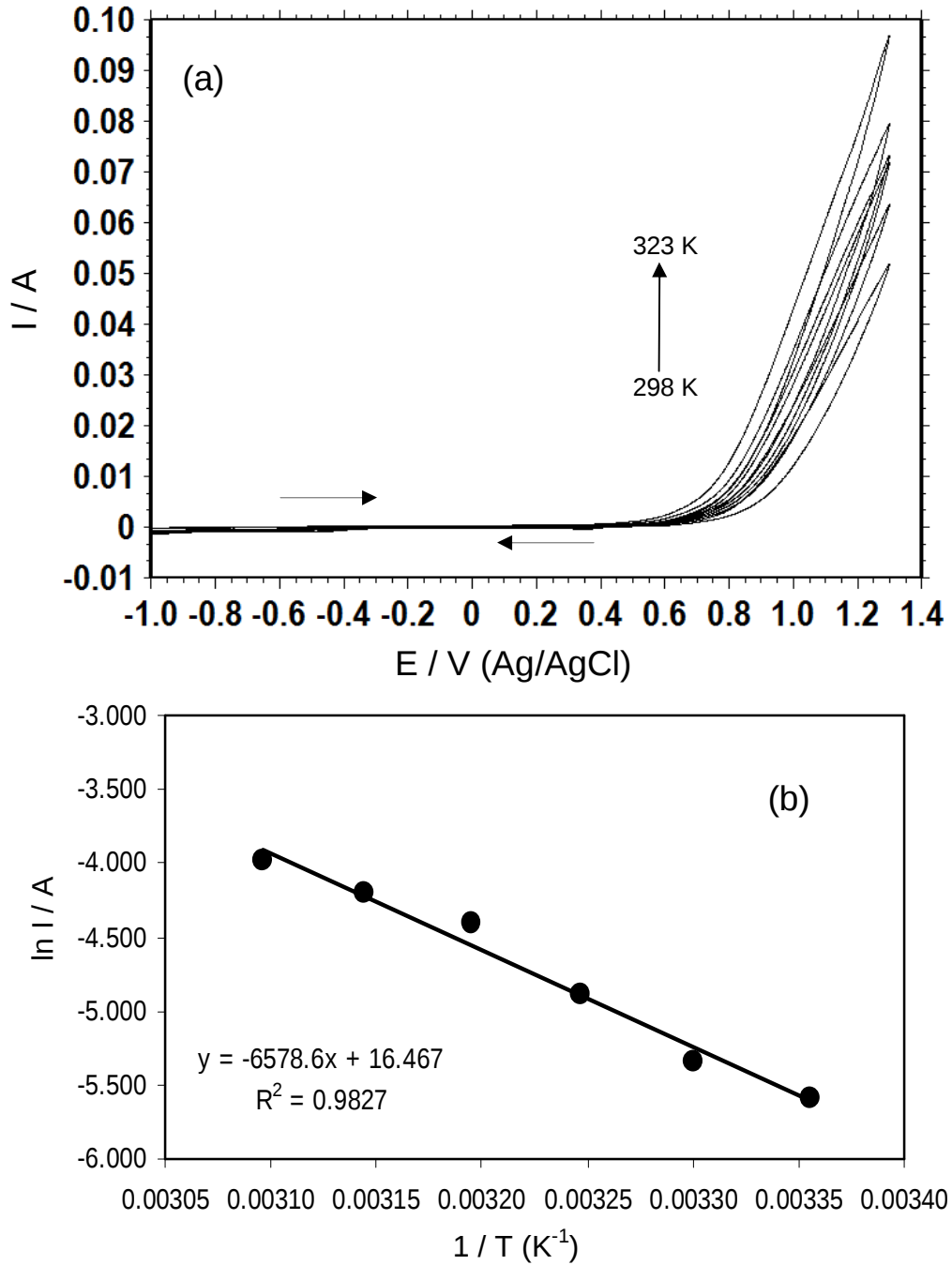
$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (4.10)$$

Denklem 4.10 logaritmik formda yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4.11)$$

4.9 ve 4.11 numaralı denklemler birleştirilirse elektrokimyasal bir reaksiyon için akım, aktivasyon enerjisi, sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren denklem elde edilir.

$$\ln i = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.12)$$

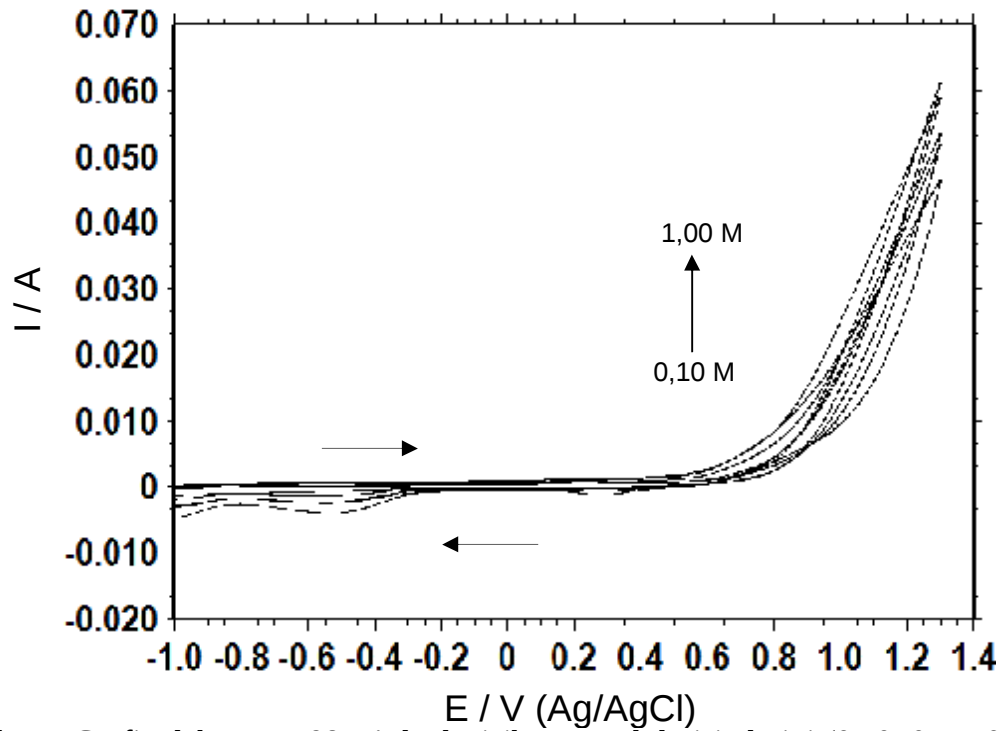


Şekil 4.6. Grafit elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K), 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), 0,76 V'ta ki akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).

Grafit elektrot üzerinde metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.6.a'da gösterilmektedir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde sıcaklık arttıkça anodik ve katodik akım değerlerinin arttığı görülmüştür. Sıcaklığın

artması metanol oksidasyon akımlarını arttırırken grafitin indirgenme ve yükseltgenme akımlarını da arttırmıştır. Eşitlik 4.12’ deki Arrhenius bağıntısı uyarınca metanolün farklı ortam sıcaklığında elde edilen yükseltgenme reaksiyonlarına (metanol oksidasyonunun olduğu potansiyelde, 0,76 V) ait aktivasyon enerjisi $54,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Grafit elektrotta 298 K’ de değişik metanol derişimlerini (0,10; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00 M) içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.7’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi metanol derişiminin değişmesi ile bir metanol oksidasyon piki oluşmamaktadır. Metanol derişiminin artmasıyla birlikte oksidasyon akımlarında artış görülmüştür.



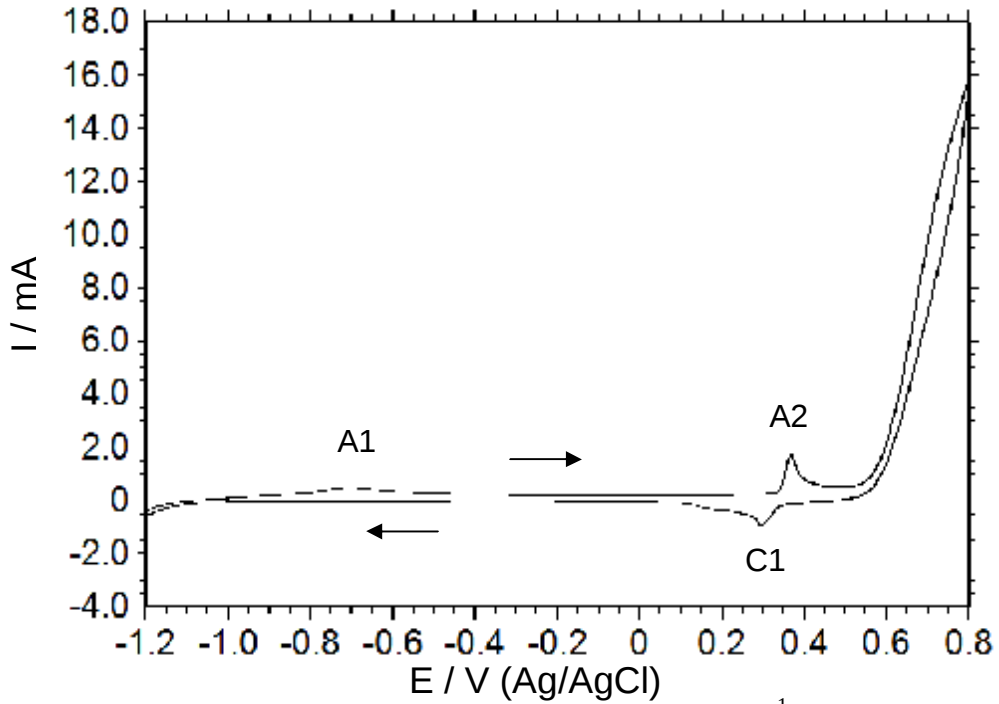
Şekil 4.7. Grafit elektrotta 298 K’ de değişik metanol derişimlerini (0,10, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Çizelge 4.1. Grafit elektrotta değişik metanol derişimlerinde metanol oksidasyonu için voltamogramlardan 0,76 V' ta hesaplanan aktivasyon enerjileri değeri.

C (M)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Ea (kJ mol ⁻¹)	69,19	64,14	60,16	57,88	54,69

Çizelge 4.1'de grafit elektrotta 0,76 V' ta farklı metanol derişimler için hesaplanan aktivasyon enerjileri verilmiştir. Derişimin artması ile Ea değerleri azalmıştır.

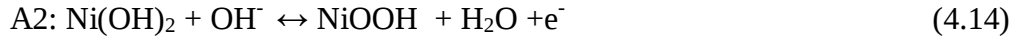
4.1.3. Nikel Kaplı Grafit Elektrotun (C/Ni) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu



Şekil 4.8. C/Ni elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.

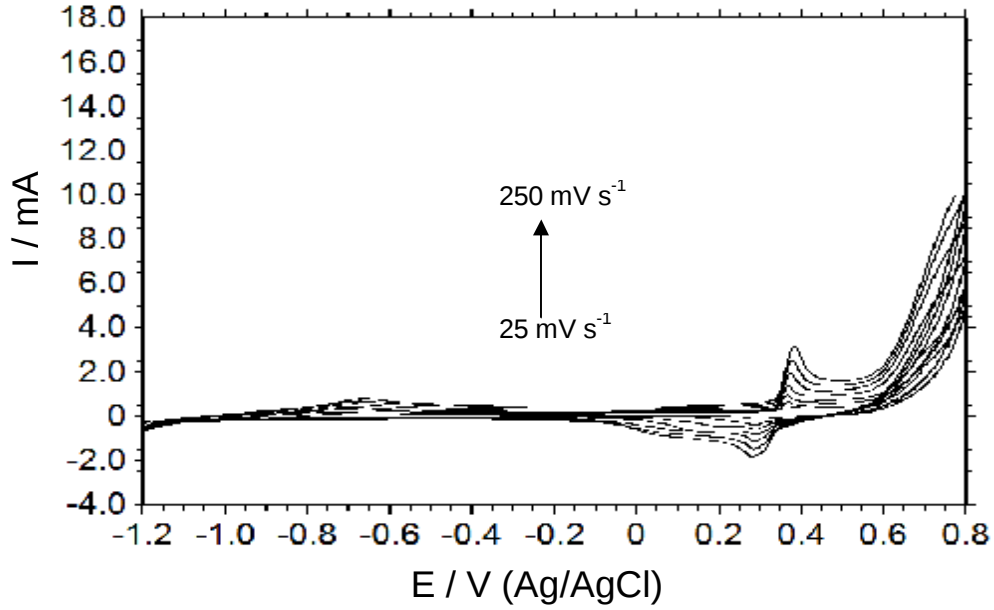
Nikel kaplı grafit elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.8'de verilmektedir. Şekil 4.8 incelendiğinde ileri yönlü taramada biri -0,704 V (A1) ve diğeri 0,369 V'ta (A2) iki

anodik pikin oluştuğu görülmektedir. A1 piki Ni/Ni^{2+} dönüşümüne karşılık gelmektedir (Seghioer ve ark, 1998, Weininger ve ark, 1963). -0,60 V ile 0,30 V potansiyel aralığında $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 'nin $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 'ye dönüşümü gerçekleşmektedir (Vukovic ve ark, 1994). 0,369 V ta görülen pik (A2) ise $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ (Ni(OH)_2 'nin NiOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir (Fleischmann ve ark, 1971, Vukovic ve ark, 1994, Enea 1990). Yaklaşık 0,550 V'tan itibaren görülen akım artışı ise oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır. Geri yönlü tarama sırasında 0,298 V' ta oluşan pik $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir (Vukovic ve ark, 1994). Yaklaşık -1,18 V' ta hidrojen çıkışı görülmektedir.



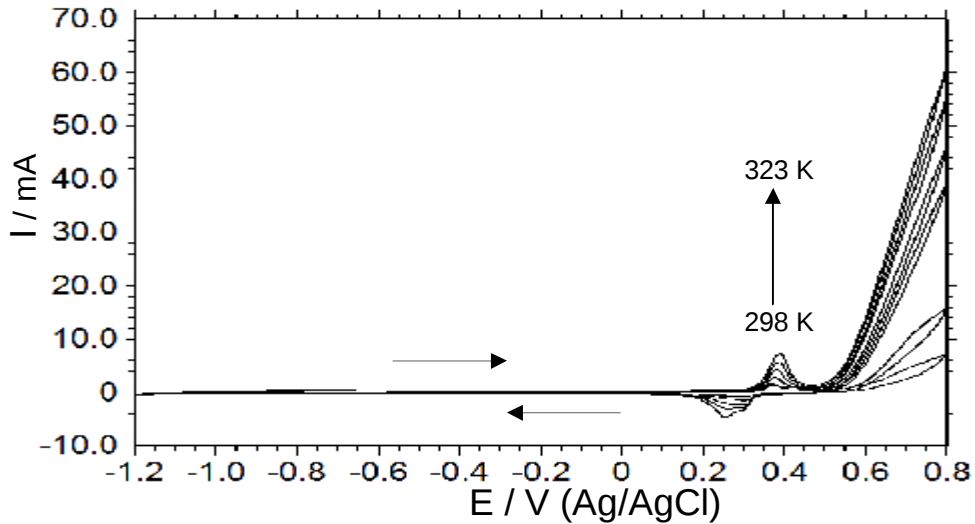
Şekil 4.8' de görüldüğü gibi nikelde ait redoks çifti yüzeyde oluşurken, grafitte ait herhangi bir pik görülmemektedir. Grafit yüzeyinde oluşturulan nikel filmi yüzeyi iyi bir şekilde kapatmaktadır.

C/Ni elektrotta 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.9' da verilmektedir. Tarama hızının artması ile nikelin redoks çiftine ait piklerin akım değerleri artmaktadır. Bununla beraber redoks çiftine ait anodik pik potansiyelleri daha pozitif değerlere kayarken, katodik potansiyeller ise negatife kaymıştır. Potansiyellerdeki bu kaymalar sistemdeki IR düşüşünün varlığını göstermektedir (Abdel Rahim ve ark, 2004).



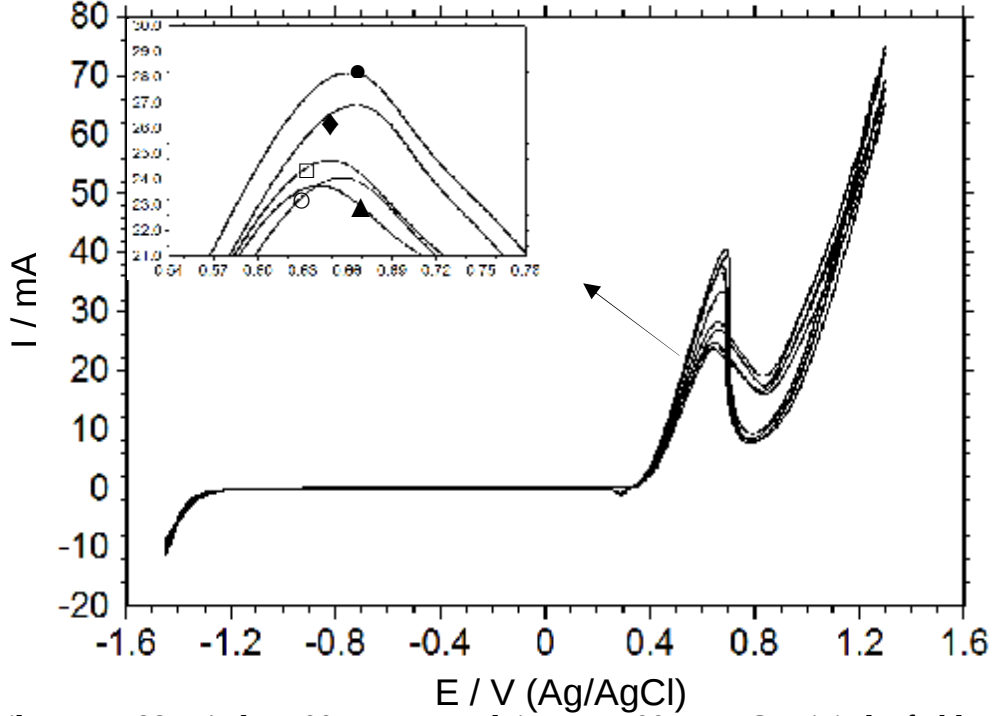
Şekil 4.9. C/Ni elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.10'da nikel kaplı grafit elektrotun 1,00 M KOH ortamında değişik sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Sıcaklığın artması elektron transferini hızlandırarak akımların artmasına neden olmuştur. Birçok kimyasal ve elektrokimyasal tepkime sıcaklığın artmasıyla hızlanmaktadır.



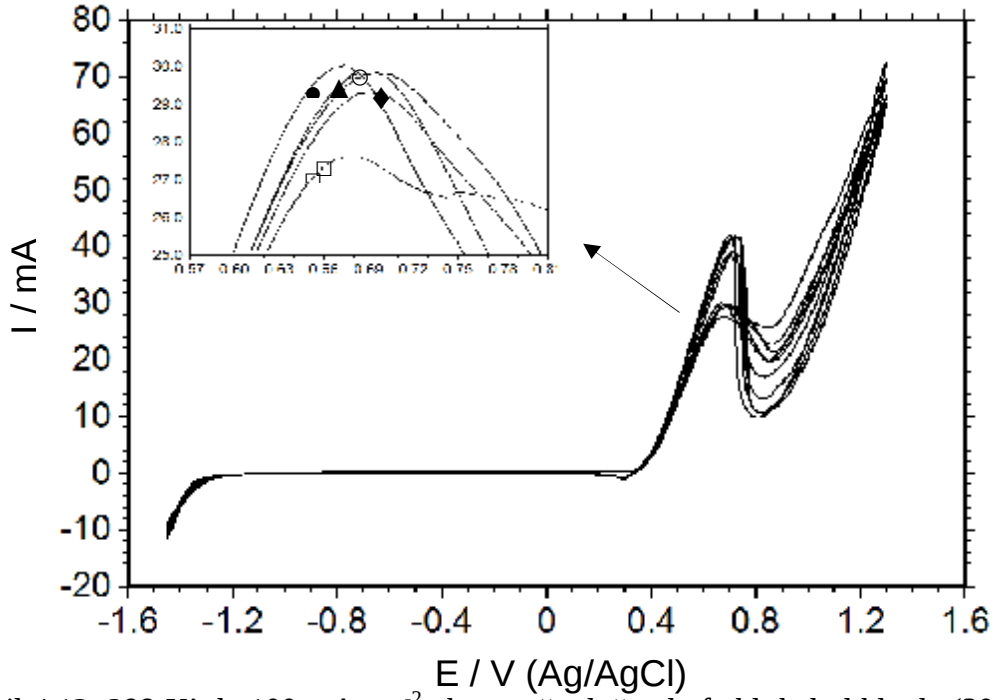
Şekil 4.10. C/Ni elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K), 1,00 M KOH ortamda 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

4.1.4. C/Ni Elektrotta Metanol Elektrooksiasyonu



Şekil 4.11. 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde farklı akım yoğunluklarında kaplanmış (100 (●), 130 (□), 70 (▲), 50 (○) ve 30 (◆) mA cm⁻²) C/Ni elektrotların dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.11'de 20 µm nikel kaplı grafit elektrotta değişik akım yoğunluklarında oluşturulan nikel kaplama akım yoğunluğunun metanol oksiasyonuna etkisi verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi oksiasyonun en yüksek olduğu kaplama akım yoğunluğu 100 mA cm⁻²'dir. Bu akım yoğunluğunun altında ve üstünde pik akımları azalmaktadır. Genelde çok yüksek akım yoğunluğu ile kaplama yapıldığında kaplama prosesini hızlandırdığından dolayı oksiasyon düşmüş olabilir (Abdel Rahim ve ark, 2004). Bunun yanında yüksek akım yoğunluklarında hidrojen indirgenmesine bağlı olarak H₂ çıkışı olabilmektedir. Metanol oksiasyon pik akım değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. Çizelge 4.2' de akım değerleri kıyaslandığında en yüksek akım 100 mA cm⁻² akım yoğunluğunda nikel kaplı grafitte oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre nikel kaplama akım yoğunluğu metanol oksiasyonu üzerine etkili olmaktadır.



Şekil 4.12. 298 K' de 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda farklı kalınlıklarda (30 (●), 50 (□), 70 (▲), 80 (○) ve 90 (◆) mikron) kaplanmış C/Ni elektrotların 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içinde dönüşümlü voltamogramları.

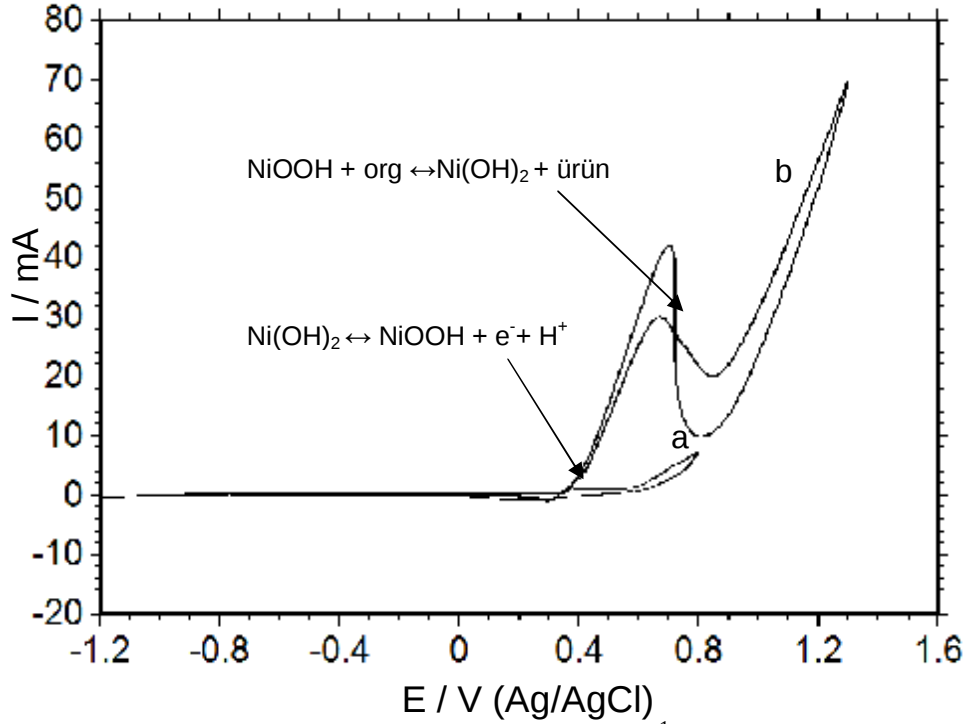
Çizelge 4.2. Değişik kaplama koşullarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda oluşan pik potansiyelleri ve akımları.

Kaplama Koşulları		$E_{\text{pik}} / \text{V (Ag/AgCl)}$	$I_{\text{pik}} / \text{mA}$
20 μm	30 mA cm^{-2}	0,666	26,94
	50 mA cm^{-2}	0,657	24,04
	70 mA cm^{-2}	0,642	23,75
	100 mA cm^{-2}	0,661	28,20
	130 mA cm^{-2}	0,649	24,70
100 mA cm^{-2}	30 μm	0,672	30,02
	50 μm	0,678	27,65
	70 μm	0,696	29,84
	80 μm	0,689	29,89
	90 μm	0,692	29,31

Metanol oksidasyonu için en uygun kaplama akım yoğunluğu belirlendikten sonra grafit, farklı kalınlıklarda nikel kaplanmış ve en uygun nikel kaplama kalınlığı belirlenmiştir. Farklı kalınlıklarda nikel kaplanmış grafit elektrotlarda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.12'de verilmektedir. Elde edilen şekle göre nikel kaplama

kalınlığı 20 µm den 30 µm ye çıkarıldığında oksidasyon artmış, bu kalınlıktan itibaren oksidasyon azalmıştır. Kaplama akım yoğunluğunun yanında kalınlık oksidasyonu etkilemektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça oksidasyonun azalmasının nedeni yüzeyde porözitenin azalmasına bu da aktif bölgelerin kapanmasına neden olduğundan dolayıdır. Çok kalın kaplamada yüzeyde elektron transferi direncinin arttığı belirtilmektedir. (Taraszewska ve ark, 1994). Ayrıca çok fazla kalınlıkta NiOOH' i katalizleyen NiO' lerin ortamda az olması ve bu oluşan pasif filmin aktif bölgeleri kapatarak zayıf iletkenlik sağlaması olabilir. Bunun dışında çok kalın yüzeylerde oluşan film tabakası zamanla mekanik özelliğini yitirebilmektedir (Vaze ve ark, 1997).

Metanol molekülleri nikel metali üzerinde pH' nın yüksek olduğu ortamda aynı Pt ve Cu metalleri üzerinde olduğu gibi okside olmakta, ileri ve geri yönde olmak üzere toplam iki tane oksidasyon piki vermektedir. Bu etkiyi şekil 4.13'de açıkça görmekteyiz. 1,00 M KOH çözeltisine 1,00 M Metanol eklendiği zaman nikel kaplı grafitte anodik yönde bir oksidasyon piki oluşmaktadır (Şekil 4.13.b). Oluşan bu oksidasyon piki, metanolsüz ortamda elde edilen nikel kaplı grafit elektrota (Şekil 4.13.a) göre sadece oksijen çıkışını daha pozitif potansiyellere kaydırmakta ve oksidasyon reaksiyonu, oksijen çıkışına göre daha baskın şekilde düşük potansiyellerde gerçekleşmektedir (Abdel Rahim ve ark, 2004). Yaklaşık 0,672 V'ta nikel yüzeyinde NiOOH' ler olup, metanol oksitlenerek NiOOH' ten Ni(OH)₂ formuna dönüşmektedir (Fleischmann ve ark, 1971 ve S. Berchmans ve ark, 1995). İlerleyen potansiyellerde NiOOH miktarına bağlı olarak oksidasyon azalmakta ve yerini oksijen çıkışına bırakmaktadır. Geri dönüşteki Ni³⁺/Ni²⁺ pik akımı metanolsüz ortamda elde edilen pik akımından biraz daha büyüktür. Bunun nedeni ise, çalışılan ortamda nikel oksitlerin farklı morfolojide olmaları ile açıklanabilir (Abdel Rahim ve ark, 2004).

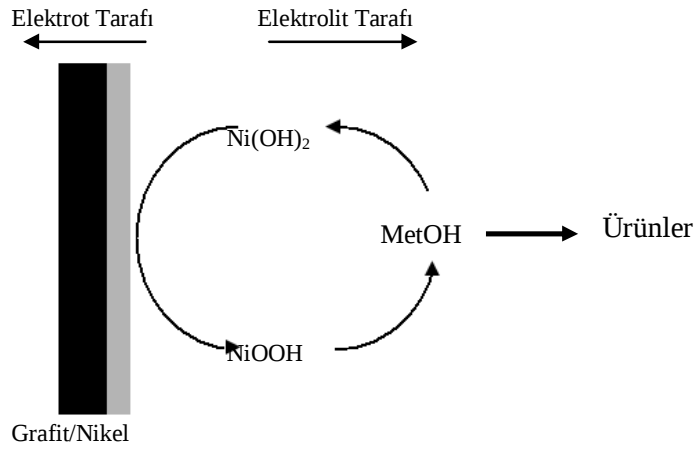


Şekil 4.13. C/Ni elektrotta 298 K’ de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.

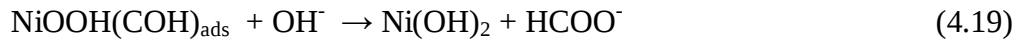
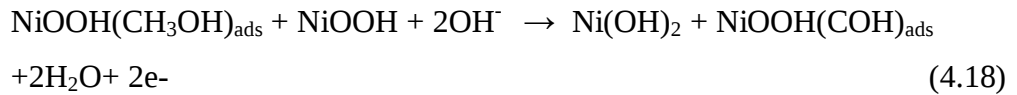
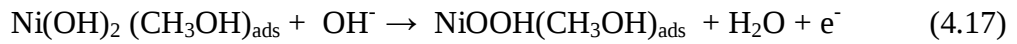
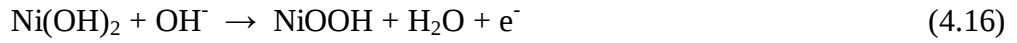
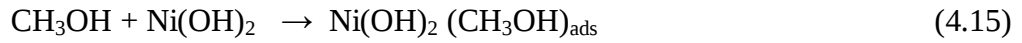
Literatürde alkollerin oksidasyonu için farklı hipotezler vardır. Fleischmann ve ark. (1971, 1972) göre alkolün oksidasyon mekanizmasında NiOOH’ ler elektrokatalizör olarak görev görür. Bu hipotezi Vertes ve ark. (1974) da desteklemektedir. Roslonek ve ark, (1994) göre ise, nikel filmi içinde metanol molekülleri nikel oksihidroksit filmine nüfuz ederek OH⁻ iyonları varlığında oksidasyona uğramaktadır. Oksidasyon sadece ileri yönde değil aynı zamanda katodik çevrimin başında da oluşmaktadır. Bunun nedeni aktif merkezleri kapatan ara ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu ile metanol adsorpsiyonu artmakta ve oksidasyon yeniden oluşmakta buna bağlı olarak akım tekrar artmaktadır (Roslonek ve ark, 1994).

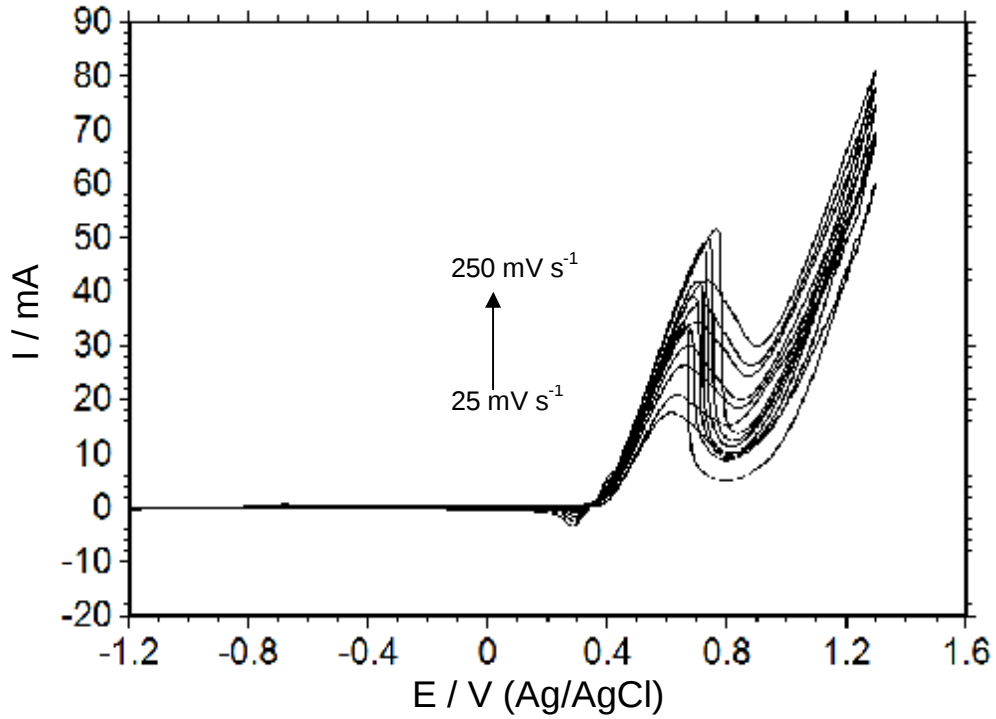
Nikel kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyon mekanizması Şekil 4.14’de ve meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Golikand ve ark, 2005). Şekil 4.14 ve reaksiyonlar incelendiğinde metanol oksidasyonu nikel kaplı grafit elektrot üzerinde bazik ortamda öncelikle Ni(OH)₂/NiOOH (Ni²⁺/Ni³⁺) dönüşümü gerçekleşmekte ve metanol molekülleri bir katalizör görevi gören NiOOH (Ni³⁺)

yüzeyine adsorbe olarak oksidasyon, son basamakta format anyonu oluşuncaya kadar devam etmektedir. Burada oksidasyon OH^- iyonları ile sağlanır (Khalil ve ark, 2005). Oksidasyon basamaklarında H_2O molekülleri çıktığından dolayı tepkime aynı zamanda dehidrojenasyon (su çıkışı) tepkimesidir. Hız belirleyici basamak bu tepkimedir (Taotluang ve ark, 2010).



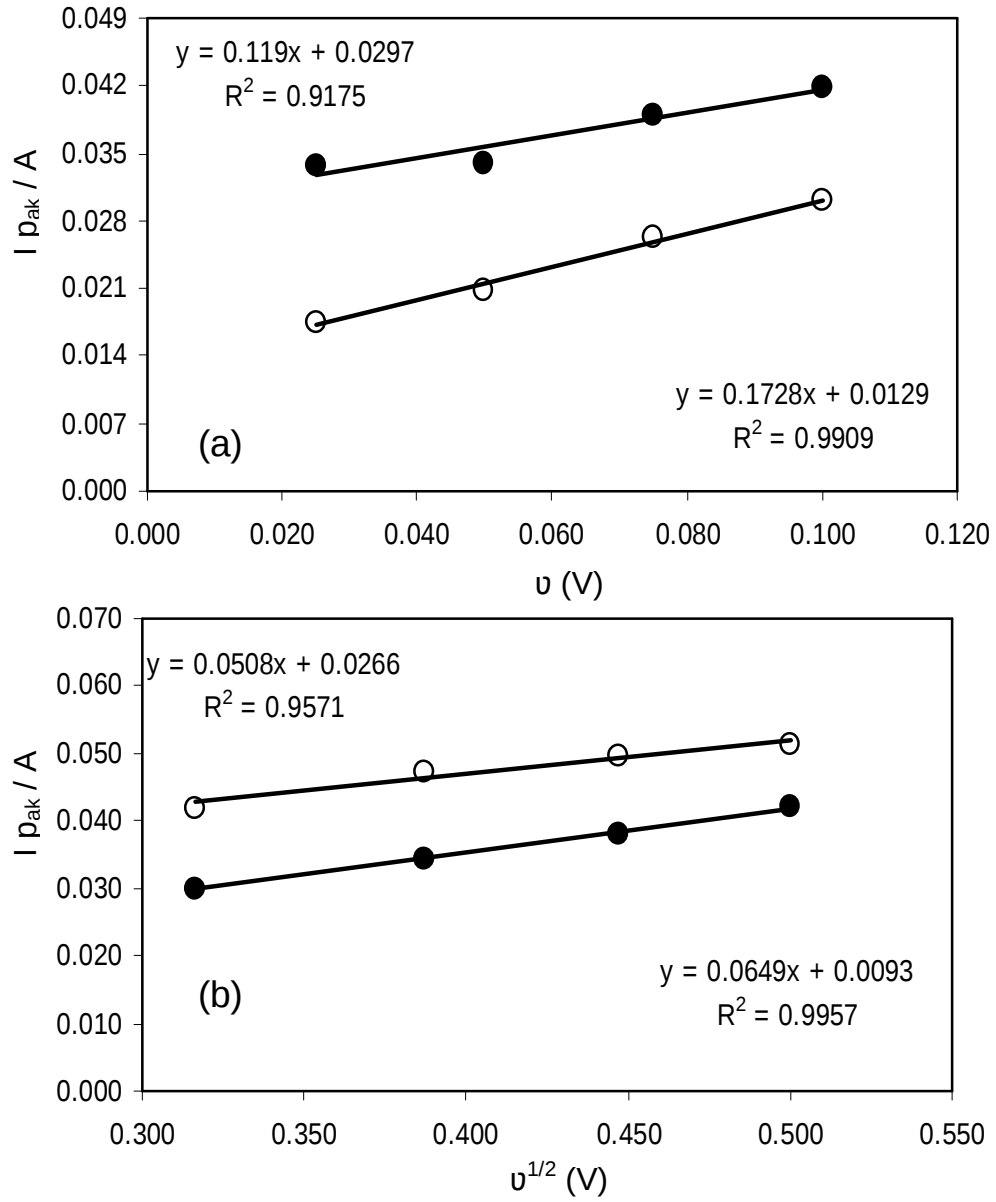
Şekil 4.14. Grafit/Nikel elektrot üzerinde metanolün katalitik oksidasyonu.





Şekil 4.15. C/Ni elektrotta 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

C/Ni elektrotta 298 K'de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15' de verilmektedir. Elde edilen eğrilerde tarama hızının artması ile nikel aitt redoks çiftine ait piklerin akım değeri artmaktadır. Aynı zamanda metanol oksidasyonuna karşılık gelen pikin akım değeri de artmakta ve pik potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymaktadır. Tarama hızının artması ile, Ni^{3+} ve metanol moleküllerinin arasındaki yer değiştirme daha hızlı olmaktadır. Yer değiştirme esnasında metanol moleküllerinin yüzeyde oksidasyonu gecikerek oksidasyon daha pozitif potansiyelde gerçekleşir (Habibi ve ark, 2011). Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olmaktadır. Bu nedenle metanol oksidasyon hızı artmaktadır. Tarama hızının artmasıyla akım değerlerinin artması olayın difüzyon kontrollü olduğunu gösterir.

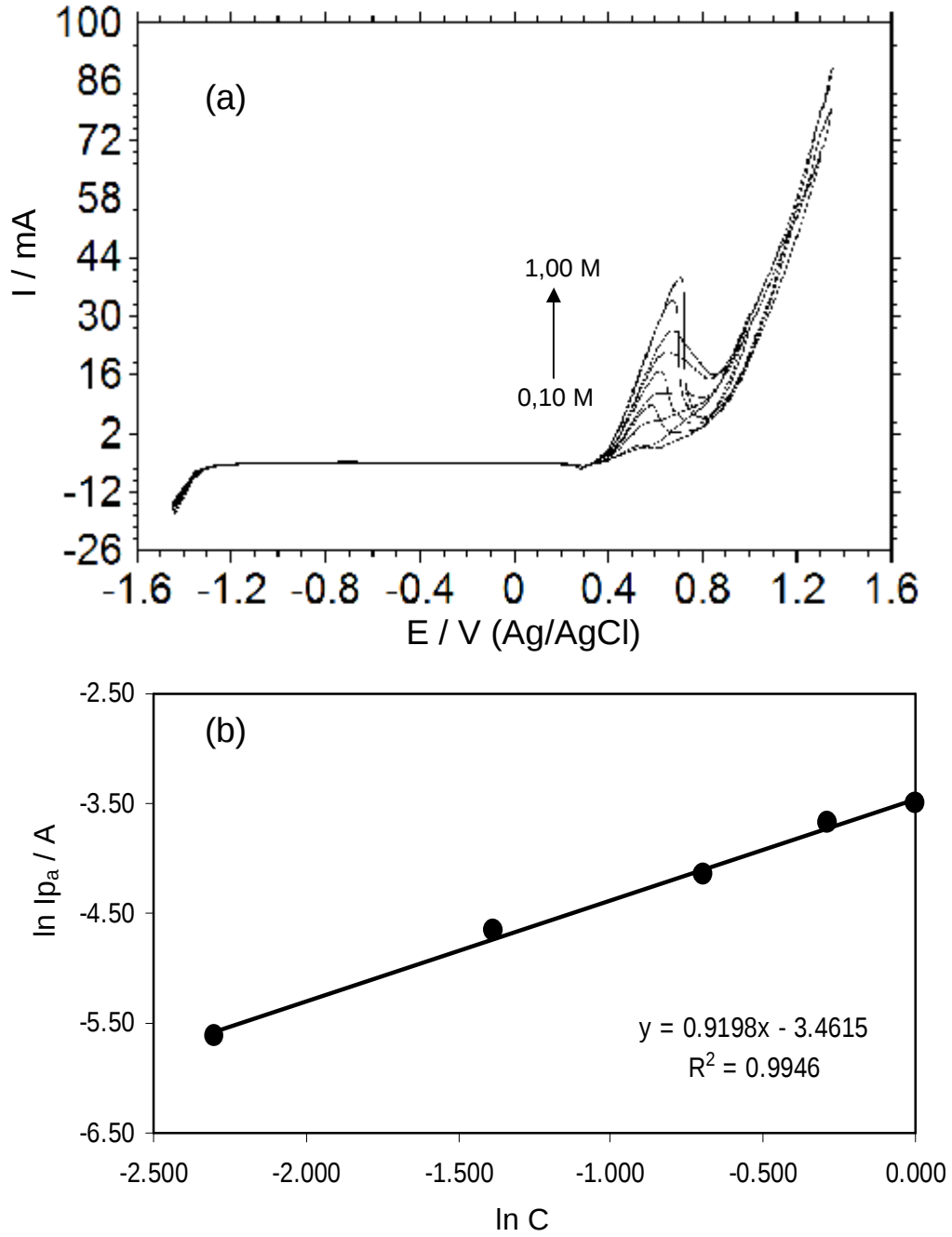


Şekil 4.16. C/Ni elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (a), yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (b).

Şekil 4.16.a' da anodik ve katodik akımların 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 Faulkner, 2001).

$$I_p = \left(\frac{n^2 F^2 \Gamma A}{4RT} \right) n \quad (4.20)$$

Eşitlik 4.20’de n: transfer edilen elektron sayısı, F: Faraday sabiti (~96500 C mol⁻¹), R: ideal gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), A: elektrot yüzey alanı ve T ise sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Şekil 4.16.a’daki doğrunun eğiminden, Γ , Eşitlik 4.20’den $1,83 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi Şekil 4.16.b’de görülmektedir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. C/Ni elektrotta 298 K' de farklı derişimlerdeki metanol içeren (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M) 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (b).

C/Ni elektrotta 298 K' de farklı derişimlerdeki metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

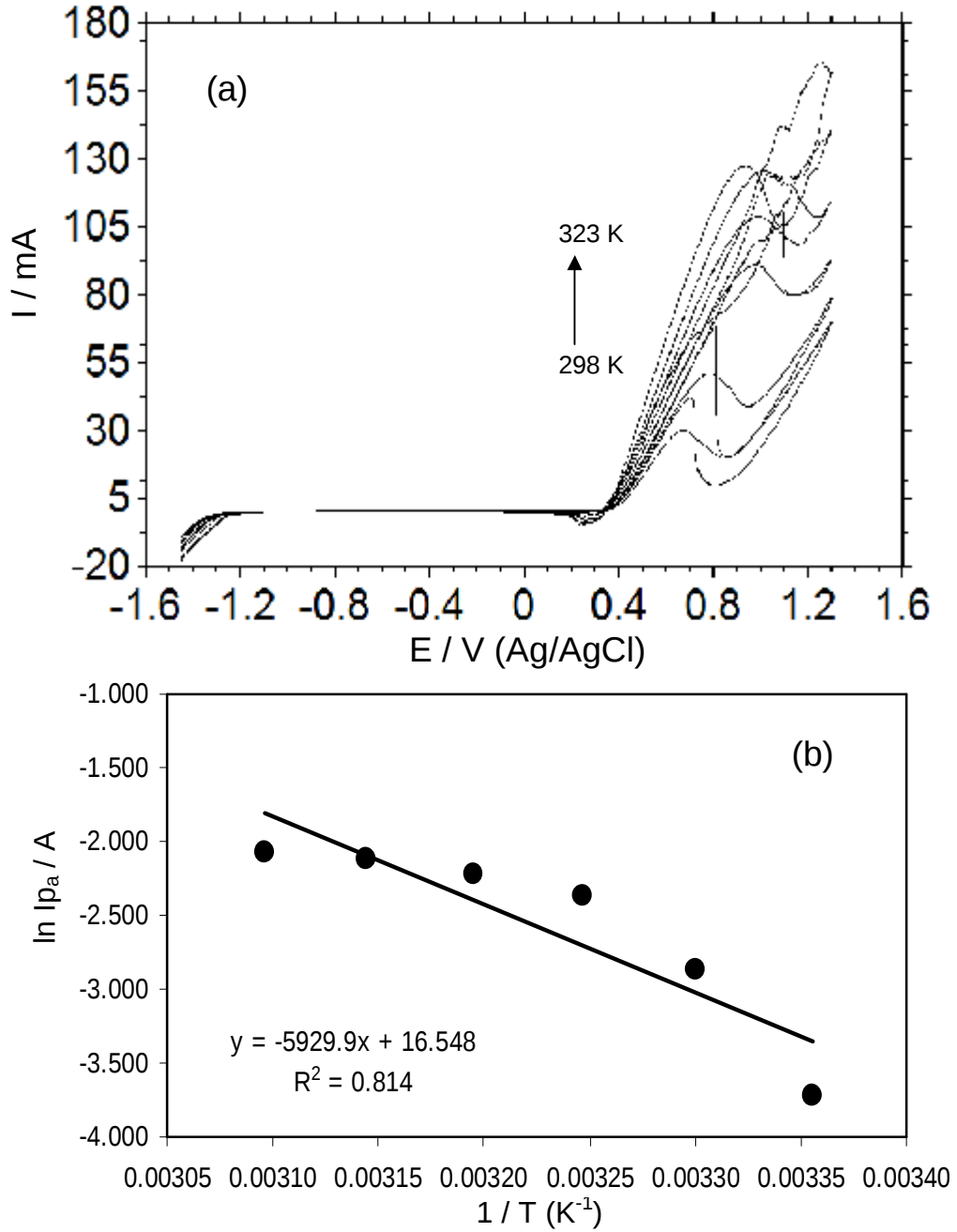
Şekil 4.17.a’da verilmiştir. Derişimin artması pik akımının artmasına oksidasyon pik potansiyelinin ise pozitif değerlere doğru kaymasına neden olmuştur. Oksidasyon pik akımlarındaki artış aktif merkezlerin daha fazla metanol molekülleri tarafından doyurulmasından kaynaklanmaktadır (Raoof ve ark, 2010). Oksidasyon pik potansiyelinin pozitifeye kayması ise elektrotlar üzerindeki aktif merkezlerin daha fazla molekül ile paylaşılması ile açıklanabilir. Şekil 4.17.b’de ise Eşitlik 4.22’ye göre pik akımının doğal logaritması ile derişimlerin doğal logaritması grafiğe geçirilmiştir.

$$Oran \equiv I = kC^n \quad (4.21)$$

$$\ln I = \ln k + n \ln C \quad (4.22)$$

I: metanol oksidasyonu pik akımı, k: reaksiyon hız sabiti, C: metanol çözeltisinin derişimi ve n: reaksiyon derecesidir. Buna göre doğrunun kaymasından, C/Ni elektrot için metanol oksidasyon reaksiyonu hız sabiti değeri 0,031 olarak hesaplanmıştır.

Nikel kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerleri artmaktadır. Sıcaklığın artması oksidasyonu katalizlemektedir. En yüksek 323 K sıcaklıkta çalışılmıştır. Metanolün kaynama sıcaklığı göz önüne alınarak (64,5 °C) daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Metanolün C/Ni elektrot üzerindeki aktivasyon enerjisi 49,29 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. C/Ni elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).

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

C (M)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Epik (V)	0,544	0,624	0,636	0,650	0,672
Ipik (mA)	3,54	9,78	15,87	25,38	30,06
Γ (mol cm ⁻²)	$7,78 \times 10^{-11}$	$2,70 \times 10^{-10}$	$3,12 \times 10^{-10}$	$5,99 \times 10^{-10}$	$6,83 \times 10^{-10}$
Ea (kJ mol ⁻¹)	61,31	60,34	59,49	51,64	49,29

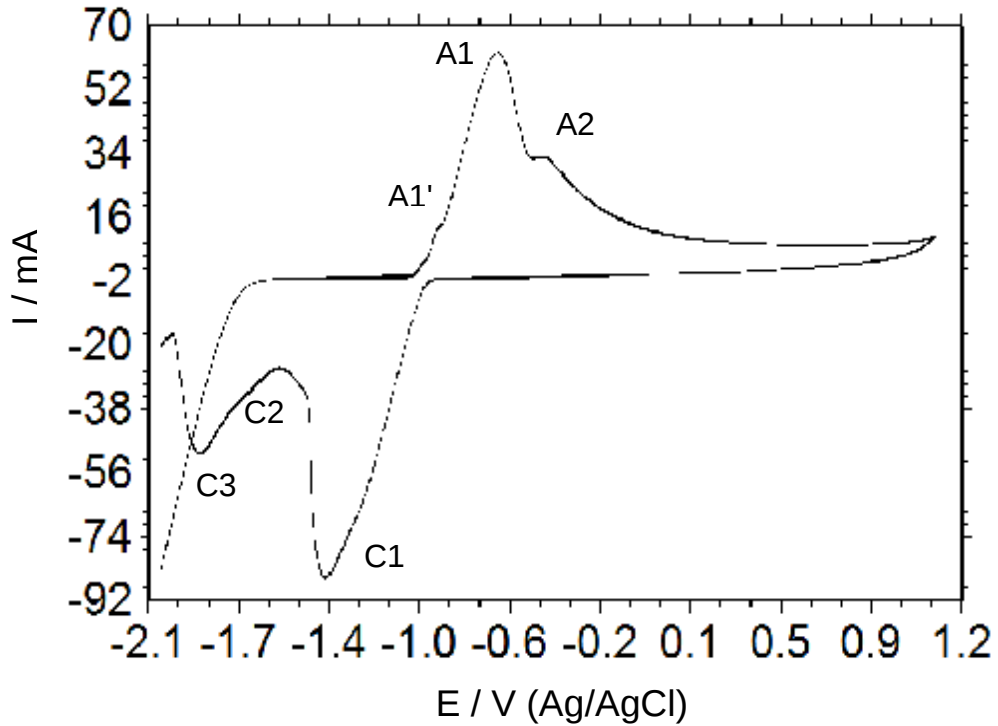
C/Ni elektrotta farklı derişimler için dönüşümlü voltamogramlarda hesaplanan parametreler Çizelge 4.3’de verilmektedir. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi derişimle azalmıştır. Bununla birlikte derişim ile metanol oksidasyon akımları artmış ve pik potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymıştır. Γ değerleri derişimle artmasının nedeni yüzeye daha fazla aktif türler gelerek yüzey kaplanmasının artmasına ve oksidasyon akımlarının artmasına neden olmaktadır.

4.1.5. Kadmiyum Kaplı Grafit Elektrotun (C/Cd) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu

Kadmiyum metali ticari amaçlar için yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Kadmiyum ve ürünleri öncelikle değişik metallerle kaplanmasında ve korozyona karşı koruma sağlama da kullanılmaktadır. Yaygın olarak düşük donma noktası alaşım oluşturma da, lehimleme de ve düşük kadmiyum içeren bakır alaşımlarında kullanılmaktadır. Kadmiyum ayrıca plastikler, pigmentler ve polivinil klorür için stearik asit tuzu dengeleyici olarak kullanılmaktadır. Cd metali, özellikle Ni-Cd sarj edilebilir pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Elinder 2009, Armenta ve ark, 2007). Kadmiyumun pasifleşmesi sonucu elde edilen ürünler genelde CdO/Cd(OH)₂ olup, Cd(OH)₂, β -Cd(OH)₂ ve γ -Cd(OH)₂ formunda bulunur. Pil içerisinde kadmiyum negatif kutbu, nikel ise pozitif kutbu oluşturur.

Kadmiyum elektrotun elektrokimyasal davranışını anlamak için grafit elektrot kadmiyum ile kaplanmış ve 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile

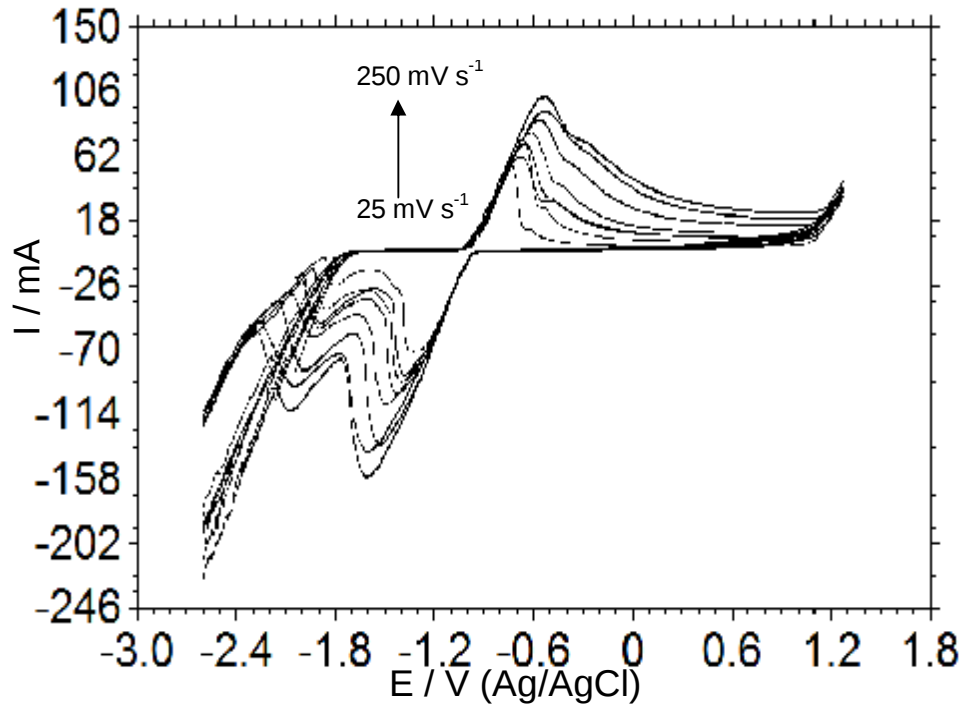
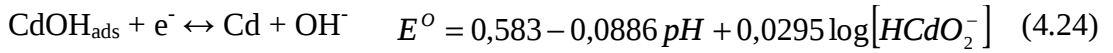
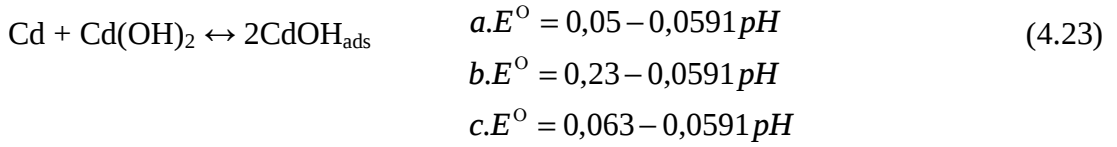
dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Elde edilen voltamogram, Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. C/Cd elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Bazık ortamda kadmiyum elektrot oldukça kompleks bir davranış göstermektedir. -1,70 V' a kadar hidrojen çıkışı gözlenmektedir. İleri potansiyellerde iki anodik ve üç tane de katodik pikin olduğu görülmektedir. A1' piki çözünür kadmiyum ve CdO, Cd(OH)₂ gibi türlerin dönüşümüne karşılık gelmektedir (Okinaka 1985). Oksidasyon mekanizması sırasında çözünme/çökme katı yüzeyde aynı anda gerçekleşmektedir. Burada en önemli etken çözelti derişimidir. Çözelti derişimi değıştikçe pik ayrımları daha net oluşmaktadır. Literatürde kadmiyumun elektrokimyasal davranışını belirleme de en uygun ortamın 1,00 M KOH ya da NaOH olduğu söylenmektedir (Simic ve ark, 1998). -0,49 V' daki ikinci anodik pik anodik tabakanın değışimi ya da metal içinde oksidasyonun devam ettiğine karşılık gelmektedir. Bu pik daha çok tarama hızına bağlıdır. Tarama hızının artmasıyla şiddeti zayıflamaktadır. Geri dönüşte -1,39 V' taki C1 piki CdO ve Cd(OH)₂' in

indirgenmesine karşılık gelmektedir (Barnard 1981, Saidman ve ark, 1987). 30-40 mV ileride zayıf C2 piki görülmektedir. Bu pik CdO' in indirgenmesine karşılık gelmektedir. -1,89 V' ta ki C3 piki ise farklı miktarda su içeren Cd(OH)₂ indirgenmesine karşılık gelmektedir. İleri potansiyellerde hidrojen çıkışı olmaktadır. Aşağıda meydana gelen reaksiyonlar verilmiştir.

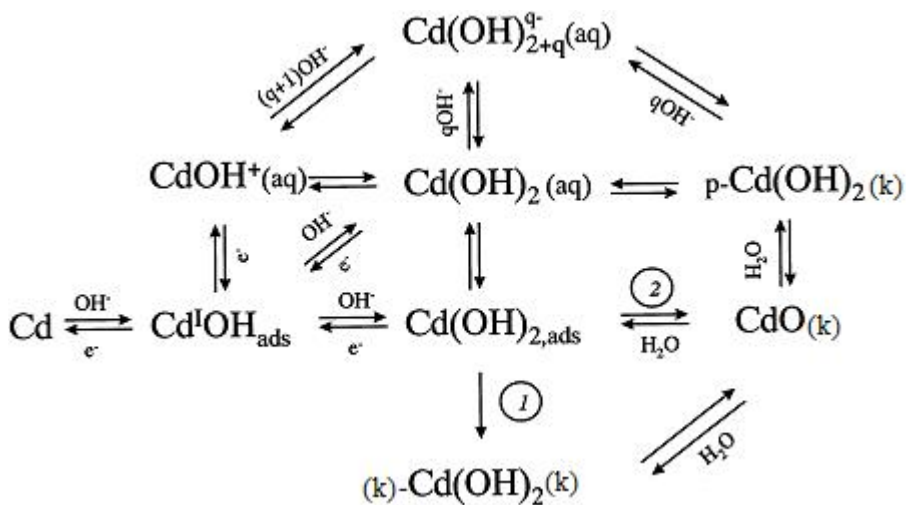


Şekil 4.20. C/Cd elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

C/Cd elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.20' de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre tarama hızının artması ile anodik pik potansiyeli daha pozitif, katodik pik

potansiyelleri de daha negatif potansiyellere kaymakta ve pik akımları artmaktadır. Bunun nedeni yavaş reaksiyon kinetiği ile ilişkilidir (Simic ve ark, 1999). Tarama hızının artmasıyla Şekil 4.19' de gösterilen A2 pik şiddeti etkisini kaybetmektedir. Bunun sebebi ise oluşan hidroksit tabakası yüzeyi kapatarak oksidasyonu engellemektedir. Buna karşılık tarama hızı ile A1 pikinin şiddeti artmıştır. Bunun nedeni ise hidroksit tabaka ile kapanmayan bölgelerin oksidasyonu ile açıklanabilir (Simic ve ark, 1998).

Kadmiyumun bazik ortamdaki genel olarak oksidasyon mekanizması Şekil 4.21’ de gösterilmektedir. Bu şekil, hidroksit form ile çökeltme ve katı yüzey arasındaki farkı göstermektedir. OH^- öncelikle metal yüzeyine difüze olarak önce CdO , sonra da $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ’ e dönüşmektedir. s- $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ’ in dönüşümü katı faz içinde iyonların transferini içerip yavaş ilerleyen bir prosestir (reaksiyon 4.23). p- $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ’ in dönüşümü hidroliz ile meydana gelmektedir. Hidroksit çözeltisinde dengede her iki $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ yapısı bulunur. Çözelti doygunluğa ulaştığı zaman çökeltme başlar. CdO dönüşümünde (reaksiyon 4.24) ise dehidrogenasyon olmaktadır (su çıkışı). Bazik ortamda CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ’ e dönüştüğü için CdO voltamogramlarda gözükmemekte ve kadmiyum hidroksit tabakasının altında bulunmaktadır. Bu nedenle CdO katı faz içine transfer olmaktadır. Reaksiyon 4.23 kısmen potansiyele bağlıdır ama reaksiyon 4.24 doğrudan potansiyele bağlıdır.

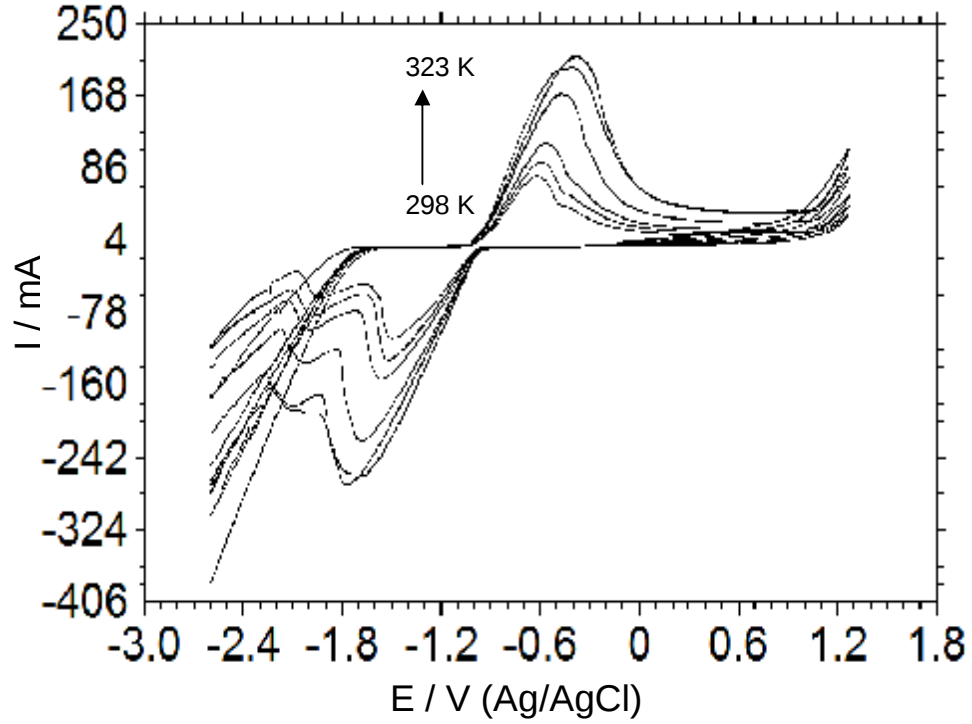


Şekil 4.21. C/Cd elektrotun bazık ortamdaki genel oksidasyon mekanizması (Simic ve ark, 1998).

Bazik ortamda negatif potansiyellerde CdO daha sonra γ -Cd(OH)₂, çok daha negatif potansiyellerde ise β -Cd(OH)₂ bulunur (Simic ve ark, 1999). Çünkü bu iki ürünün çözünürlüğü β -Cd(OH)₂' inden daha büyüktür. Cd türlerinin indirgenme sırası, CdO, γ -Cd(OH)₂ ve β -Cd(OH)₂ şeklindedir. Dolayısıyla indirgenme reaksiyonları metal yüzeyinde oksidasyon sonucu oluşan ürünlerin çözünürlüğüne bağlıdır. Kadmiyum metalinin iç kısımlarında daha çok CdO vardır. Bu yapının elektriksel iletkenliği hemen hemen metalinkisine yakındır, çünkü iç kısımlarda oksijen yoktur ve metal ile doğrudan temas halindedir. Dış kısımlara gidildikçe elektriksel iletkenlik düşer. Ayrıca karbon da elektriksel iletkenliğe katkı da bulunabilir.

Ni-Cd pillerinde düşük çözünürlüğe sahip β -Cd(OH)₂ fazı daha fazla miktarda vardır. Cd(OH)₂' ler hidroksil iyonlarını tükettiği için, pil performansı düşük baz derişimleri ile ilgilidir. Bunun yanında pillerde baz derişimin düşük olması istenir çünkü şarj sırasında porlar içine düşük derişimli baz çözeltisi konur.

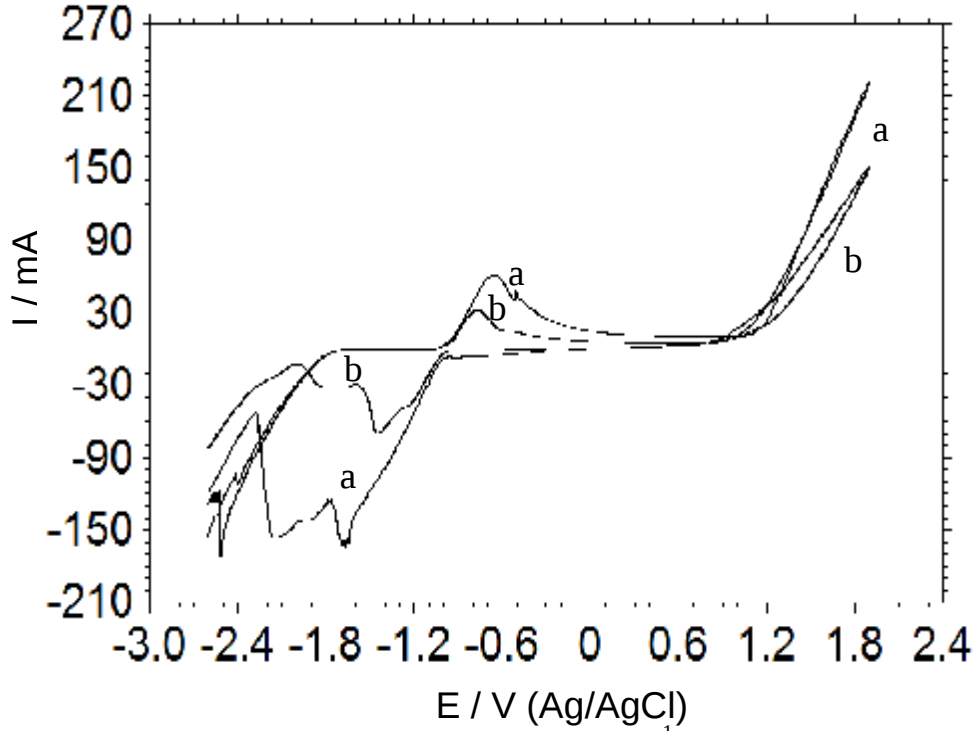
C/Cd elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.22'de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre 100 mV s⁻¹ tarama hızında sıcaklığın artması ile pik akımı artarken anodik pik potansiyelleri pozitif, katodik pik potansiyelleri de negatife kaymıştır.



Şekil 4.22. C/Cd elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

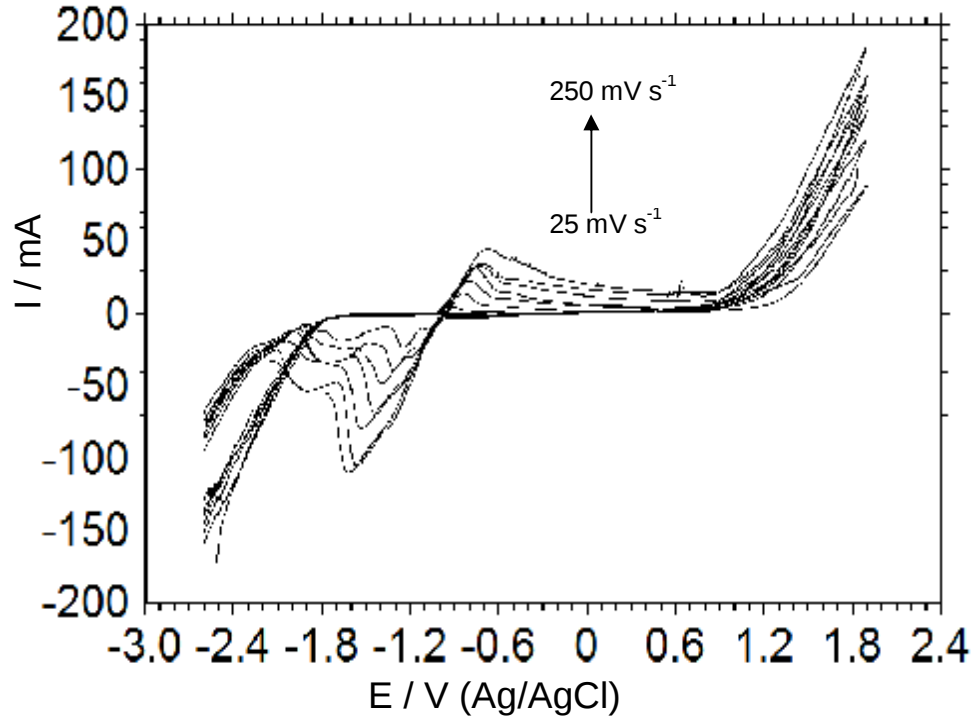
4.1.6. C/Cd Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu

Kadmiyum kaplı grafit elektrotta 298 K'de 1,00 M Metanol içeren ve içermeyen 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.23' de verilmektedir. Grafit elektrotta metanol oksidasyonu için anodik bir pikin oluşmadığı ancak akımın arttığını görmekteyiz. Bu da metanolün oksidasyonunu göstermektedir. İleri potansiyellerde oksidasyon reaksiyonu yerini oksijen gazı çıkışına bırakmaktadır. Literatürde kadmiyum elektrot üzerinde daha önceden metanol oksidasyonu çalışılmamıştır.



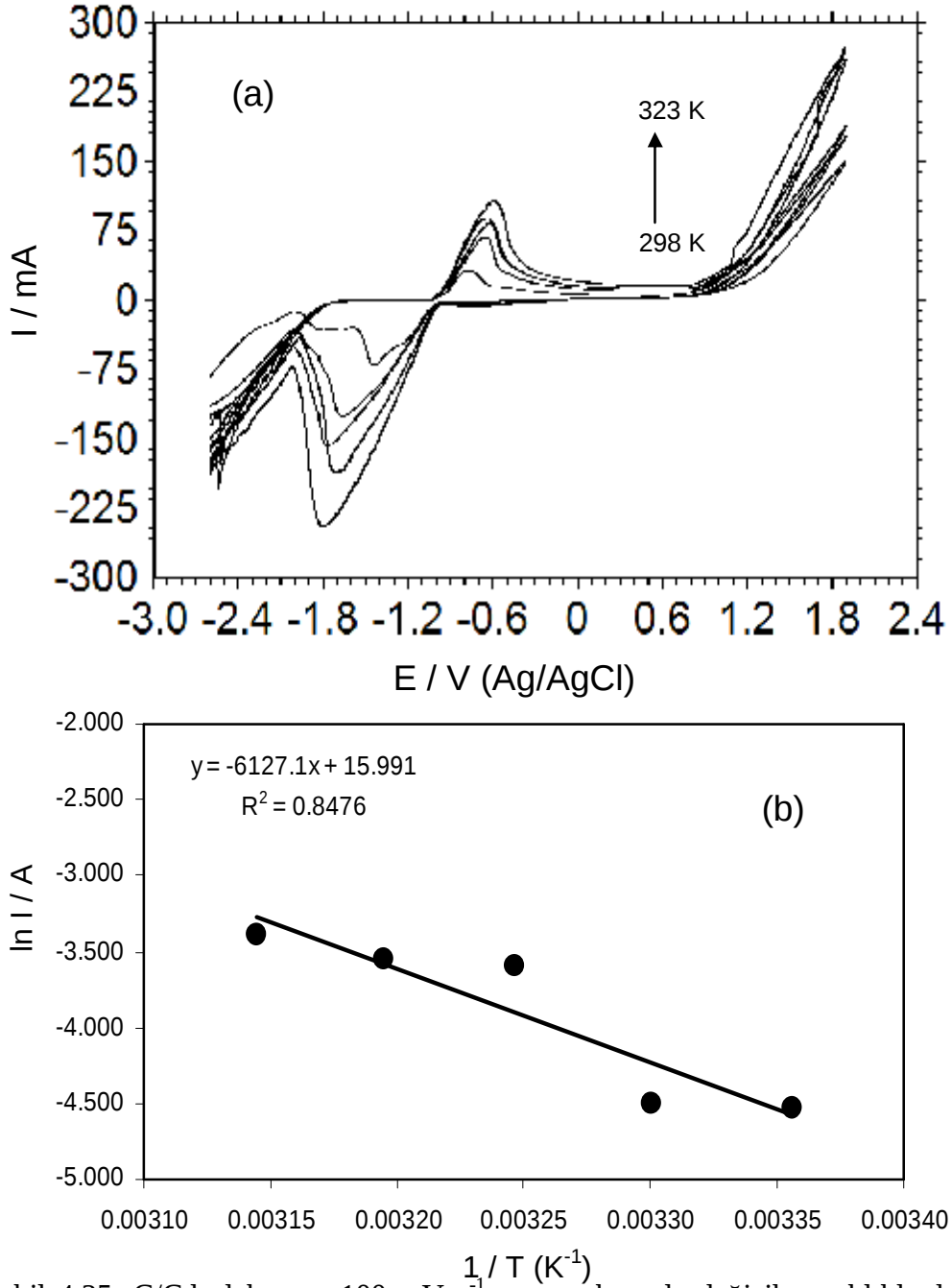
Şekil 4.23. C/Cd elektrotta 298 K' de 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00M KOH + 1,00 M Metanol.

C/Cd elektrotun 298 K'de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.24'de görülmektedir. 1,00 M Metanol içeren çözeltide tarama hızının artması metanol oksidasyon akımını arttırarak oksidasyon potansiyellerinin daha pozitif kaymasına neden olmuştur. Çalışılan ortamda 298 K' de her hangi bir oksidasyon piki gözükmemektedir.



Şekil 4.24. C/Cd elektrotta 298 K’de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamında değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

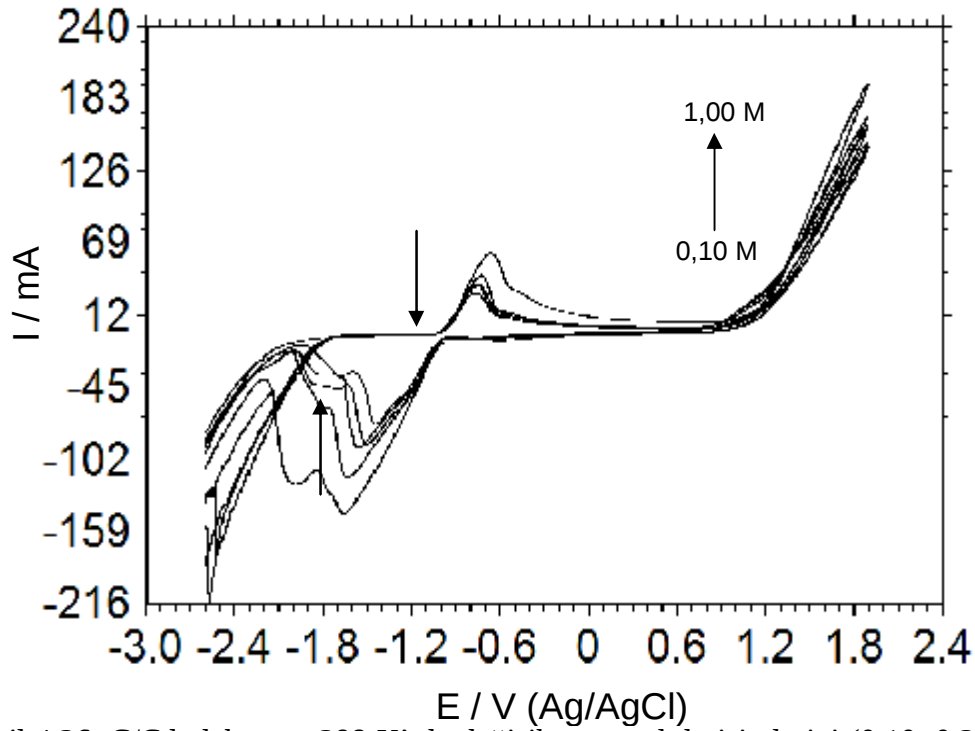
C/Cd elektrotun metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.25’de verilmiştir. Eğri incelendiğinde sıcaklığın artması ile metanol oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Arrhenius eşitliği kullanılarak (Eşitlik 4.12) 1,00 M Metanol için 0,76 V’ taki aktivasyon enerjisi $50,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.25. C/Cd elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızında değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318 K), 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).

Şekil 4.26 C/Cd elektrotta farklı metanol derişimlerinde 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen voltamogramlar verilmektedir. Derişimin artması ile metanol oksidasyon akımlarının arttığı Şekil 4.26' da görülmektedir. Redoks çiftine ait pik

akımlarının düşmesinin nedeni bazik ortama eklenen metanol kadmiyumun oksitlenmesini engellemektedir.



Şekil 4.26. C/Cd elektrotta 298 K’ de değişik metanol derişimlerini (0,10, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00 M) içeren 1,00 M KOH içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

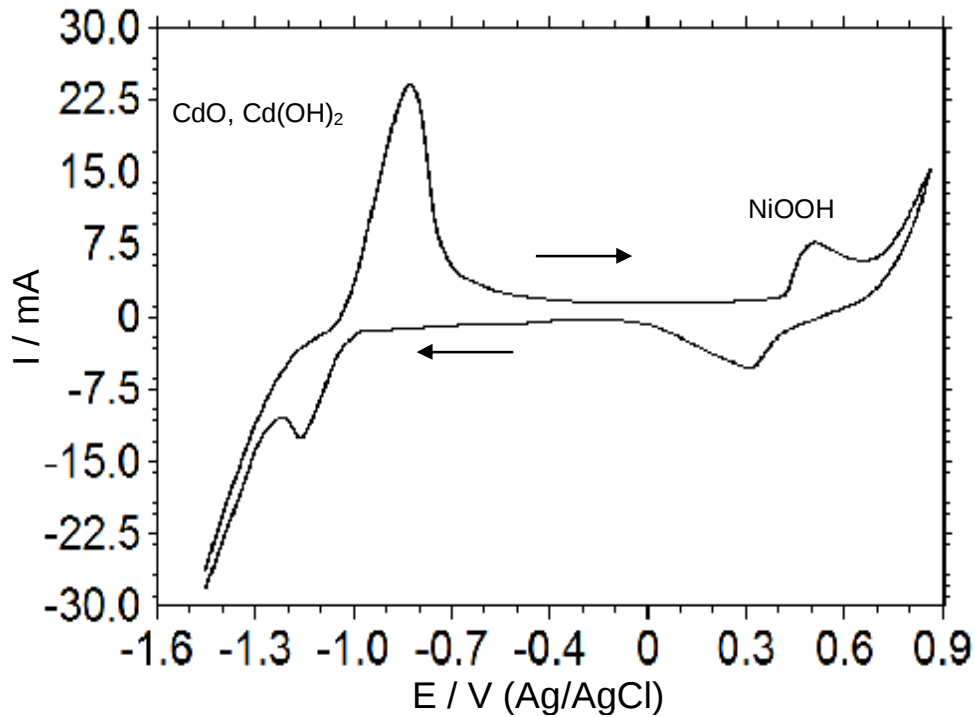
Çizelge 4.4’de C/Cd elektrotta farklı metanol derişimleri için 0,76 V’ ta hesaplanan aktivasyon enerjileri görülmektedir. Derişimin artmasıyla aktivasyon enerjisi değerleri azalmıştır. Bunun sebebi yüksek metanol derişimlerinde oksidasyonun daha hızlı olduğu ile açıklanabilir. Ayrıca derişimin artmasıyla birlikte daha fazla metanol molekülü yüzeyde oksidasyona uğrayacağından dolayı aktivasyon enerjileri düşmüştür.

Çizelge 4.4. C/Cd elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan 0,76 V’ ta hesaplanan aktivasyon enerjileri değeri.

C (M)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Ea (kJ mol ⁻¹)	65,36	63,41	59,87	53,0	50,94

4.1.7. Nikel-Kadmiyum Kaplı Grafit Elektrotun (C/NiCd) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu

Nikel ve kadmiyum bir arada çöktürülerek elektrokimyasal davranışları 1,00 M KOH ortamında araştırılmıştır. C/NiCd (10:0,1) elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH ortamında dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.27' de görülmektedir.

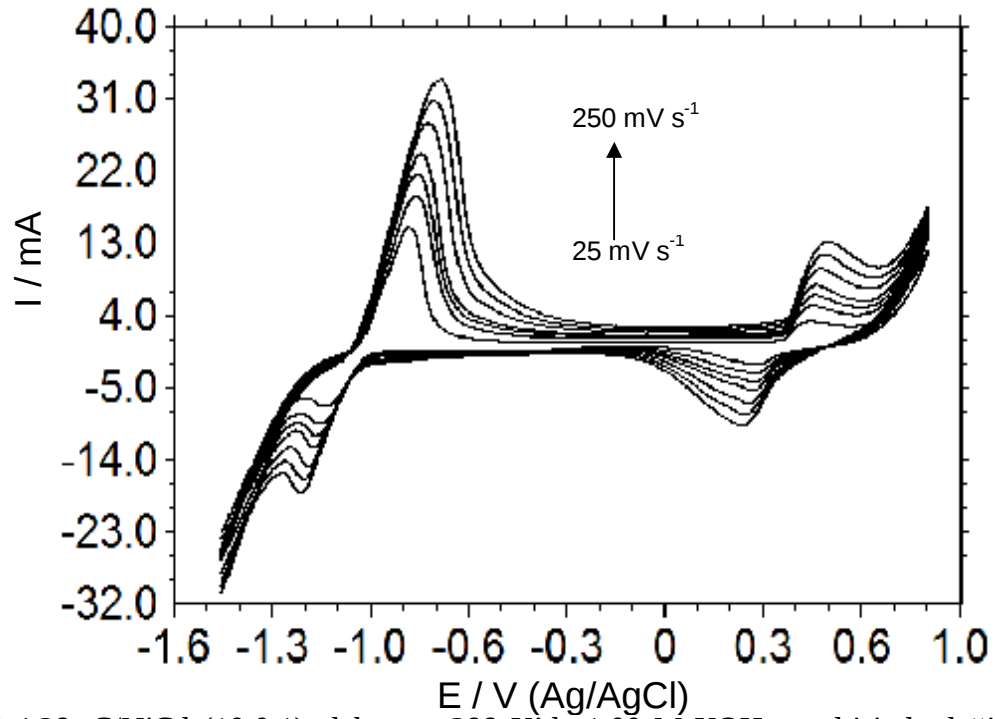


Şekil 4.27. C/NiCd (10:0,1) elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekilde görüldüğü gibi bazik ortamda Cd' a ait A1', A1 piki ile A2 pikleri gözlenmezken, ~ -0,814 V' ta geniş bir pik oluşmaktadır. Bu pik CdO, Cd(OH)₂ gibi türlerin dönüşümüne karşılık gelmektedir. -0,50 ile 0,33 V potansiyel aralığında α-Ni(OH)₂'nin β-Ni(OH)₂'ye dönüşümü gerçekleşmektedir (Pourbaix, 1966). 0,441 V' ta görülen pik ise Ni²⁺/Ni³⁺ (Ni(OH)₂'nin NiOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir (Pourbaix, 1966). -0,700 V dolayında Ni/Ni^{II} dönüşümüne karşılık gelen nikelde ait ilk anodik pik, bu bölgede daha baskın olan CdO, Cd(OH)₂ türleri nedeniyle örtülmüştür. Ters yönde tarama sırasında 0,26 V potansiyelde oluşan pik ise Ni³⁺/Ni²⁺ dönüşümüne karşılık gelmektedir. Daha negatif potansiyelde Cd

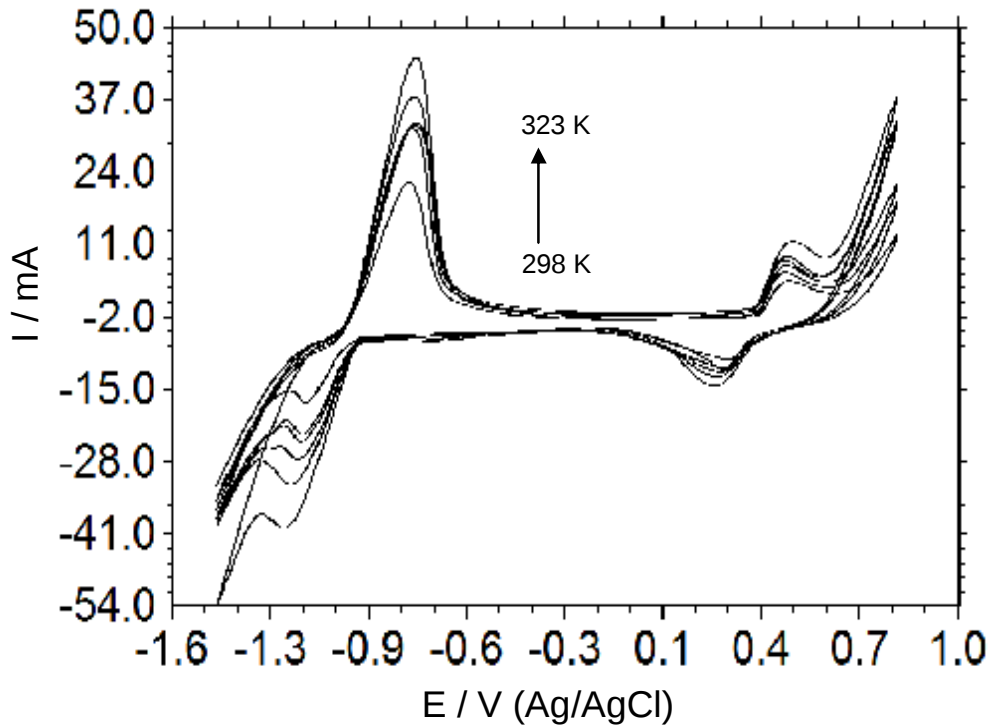
elektrotunda oluşan üç katodik pik, yerini -1,146 V' ta tek pik olan CdO ve Cd(OH)₂' in indirgenmesine bırakmıştır. Negatif potansiyellerde ise hidrojen çıkışı görülmektedir.

C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25-250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.28'de görülmektedir. Tarama hızının artması ile nikelin ve kadmiyumun redoks çiftine ait piklerin akım değeri artmaktadır. Tarama hızının artışına paralel olarak anodik pik potansiyeller pozitifte, katodik pik potansiyelleri ise negatife kaymıştır.



Şekil 4.28. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K'de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

C/NiCd (10:0,1) elektrotun farklı sıcaklıklarda 100 mV s⁻¹ tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.29'da verilmektedir. Sıcaklığın artması reaksiyonu hızlandırmaktadır. Sıcaklık artışına paralel olarak pik akımları da artmaktadır.

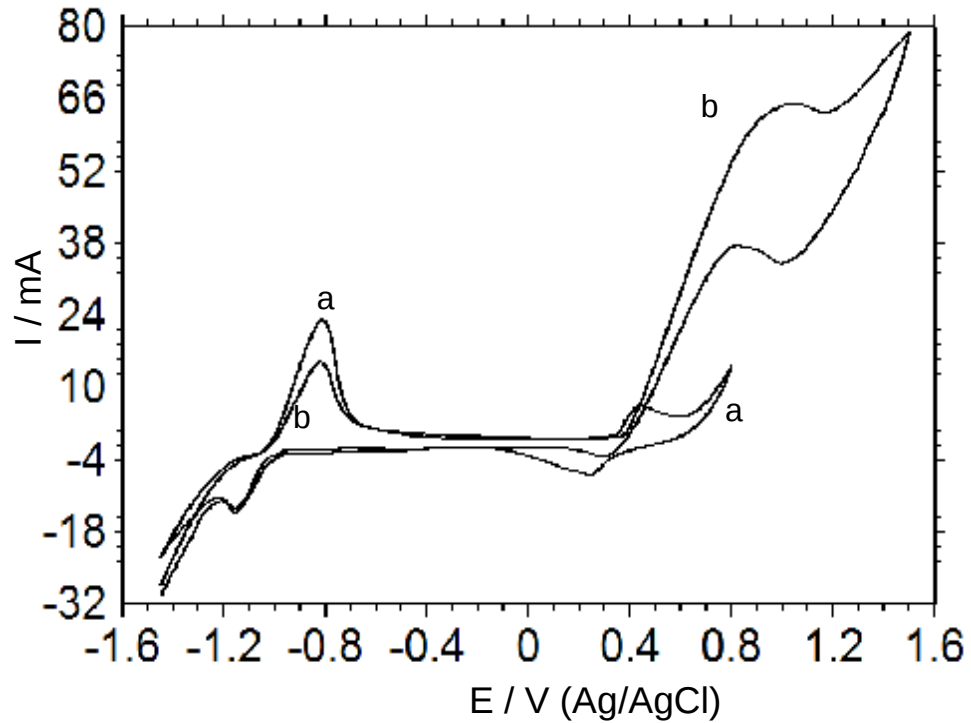


Şekil 4.29. C/NiCd (10:0,1) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

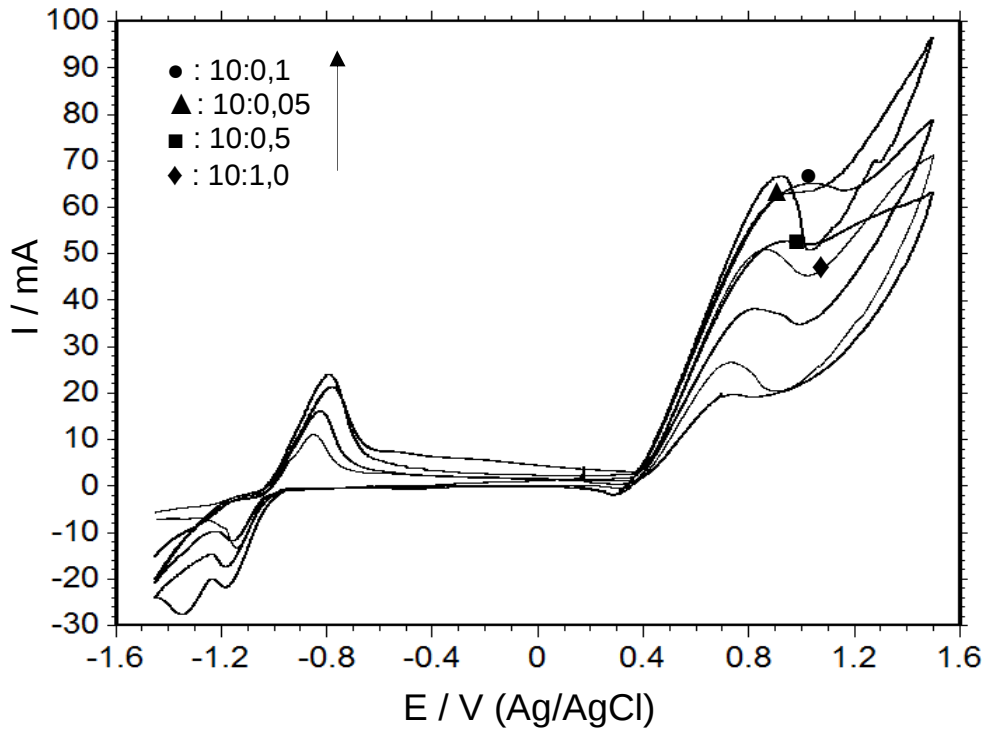
4.1.8. C/NiCd Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonunda yüksek etkinlikli elektrokatalizör olarak kullanılan elektrot materyallerinin önemi açıktır. Yakıt pillerinin ticari uygulamalarının en önemli sorunlarından bir tanesi de sistemde kullanılan elektrot malzemelerinin ve sistemdeki aşırı gerilimlerin yüksek oluşudur (Burstein ve ark, 1997). Bu nedenle yakıt hücrelerinde önemli derecede güç yoğunluğundaki artış ve yakıttan tasarruf elektrokatalizör olarak kullanılan elektrot malzemelerinin modifiye edilişi ile elde edilebilir (Arico ve ark, 2000, Dohle ve ark, 2000, Baldauf ve ark, 2001). Soy olmayan ve Pt gibi metallerden daha ucuz olan nikel, yüzey oksidasyon özelliği nedeniyle, çok yönlü katalitik malzeme olarak kullanılır. Yakıt pillerinde bir çok elektrot nikel içermekte olup bunlar katalizör olarak kullanıldığında anot performansını arttırmıştır (Cheng ve ark, 2011, Danaee ve ark, 2008, Nagashree ve ark, 2010). Bu sebeple çalışmamızda daha önce kullanılmamış olan kadmiyum metali, nikel ile birlikte çöktürülerek metanol oksidasyon özellikleri araştırılmıştır.

C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.30 verilmektedir. Şekil 4.30. a'da sadece nikelin redoks çiftine ait anodik ve katodik pikler mevcuttur. Şekil 4.30.b'de ise nikelin oksidasyon piki ((Ni(OH)₂/NiOOH) metanolün oksidasyon piki tarafından gölgelenmiştir. Metanol molekülleri NiOOH yapısı oluşumu eşliğinde oksidasyona uğramaktadır. Ters taramada metanol oksidasyonu devam etmiştir. 0,290 V 'ta nikel oksihidroksitin indirgenme piki ile tarama devam etmiştir. Daha negatif potansiyellerde hidrojen çıkışı görülmektedir.



Şekil 4.30. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.



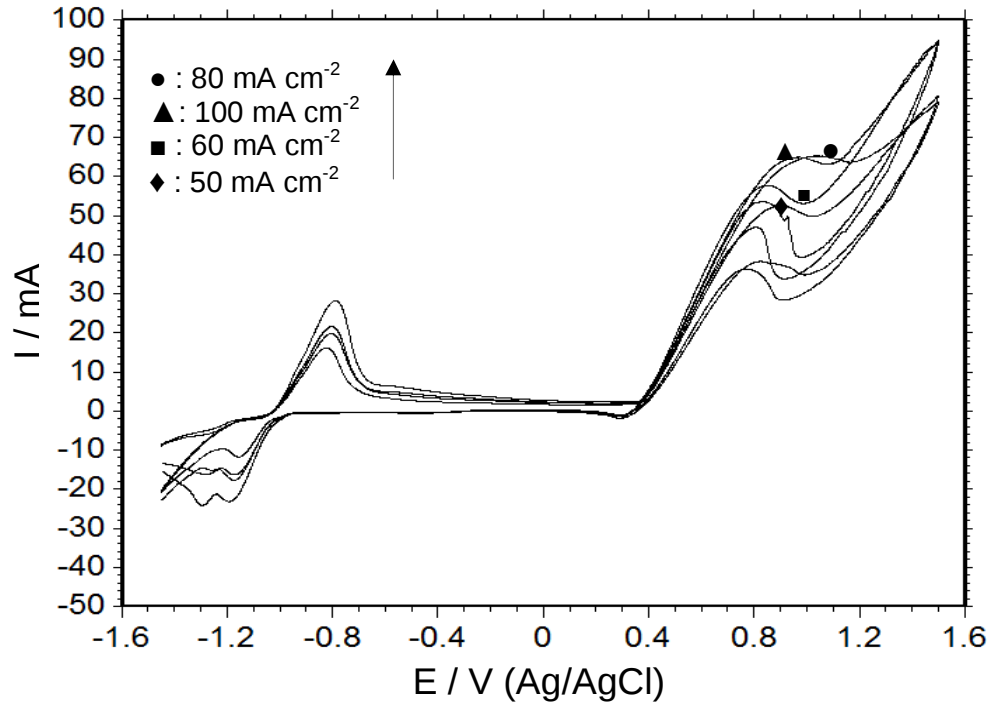
Şekil 4.31. C/NiCd elektrotta 298 K’ de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Cd^{2+} , nin elektrooksidasyon üzerine etkisi.

Metanol oksidasyonu yüzeyde oluşturulan kaplamanın cinsine, kaplama şartlarına vb. etkilere bağlıdır. Bu nedenle Şekil 4.31’ de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonu üzerine kaplama koşulları belirlenmiştir. Banyo içerisinde Ni^{2+} iyonlarının molü sabit kalacak şekilde farklı mol oranlarında Cd^{2+} iyonlarını içeren Cd tuzları eklenmiş ve sisteme sabit 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğu 15 dk boyunca uygulanarak elektrotlar hazırlanmıştır. Değişik oranlarda (10:1,0; 10:0,5; 10:0,1, 10:0,05) hazırlanan NiCd elektrotların 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.31’ de verilmektedir. Şekil 4.31’de görüldüğü gibi banyo içerisindeki Cd^{2+} iyonlarının mol oranı genel olarak düştükçe metanol oksidasyon akımının arttığı gözlenmiştir. Metanol oksidasyonu bakımından en uygun mol oranları 10 mol Ni^{2+} ve 0,1 mol Cd^{2+} iyonlarını içeren banyoda hazırlanan elektrot olmuştur. Metanol oksidasyon pik akım değerleri sırasıyla NiCd kaplı elektrotlarda 10:1,0, 10:0,5, 10,05, 10:0,1 oranlarında artmaktadır. d orbitalleri boş veya az dolmuş geçiş metalleri d orbitalleri daha fazla dolmuş geçiş metalleri ile alaşım yapıldığında sinerjistik etki ile yüksek

katalitik özelliğe sahip elektrotlar elde edilebilmektedir (Rosalbino ve ark, 2005). Sinerjistik etkileri de dahil olmak üzere farklı metallerle alaşım oluşturarak aktif elementlerin elektronik yapısını değiştirmek mümkündür. Buna göre nikel kadmiyum ile birlikte çöktürüldüğünde nikelin yüksek katalitik özelliği ve sinerjistik etkiden dolayı elektrotun metanol oksidasyon reaksiyonu için etkinliği artmaktadır. Liang ve ark, 2010 yılında yaptığı çalışmada farklı Mo içeren Pt-MoOx katalizörlerini hazırlamış ve katalizör içeriğindeki Mo' in miktarının metanol oksidasyonuna etkisini araştırmışlardır. Buna göre Mo miktarının katalizör içerisinde azaltılması katalitik etkiyi arttırmıştır. Bunun yanında yüksek etkinliği Pt ve MoOx' nin birbiriyle etkileşmesi sonucu değişen elektronik etkileşim (sinerjistik etki) ve spesifik yüzey alanın artması ile açıklamıştır. Xingwen Yu ve ark, 2011 yılında yaptıkları çalışmada C/PtBi elektrotu üzerinde formik asit oksidasyonunu araştırmışlardır. Buna göre kaplama içerisindeki Bi miktarının oksidasyonu etkilediğini ve ikili kaplama sonucu elektronik etki oksidasyonu değiştirdiğini söylemişlerdir. Yüksek Bi miktarlarında, Bi aktif bölgeleri kapatarak CO zehirlenmesine neden olduğu için oksidasyonun düşmesine neden olduğunu söylemişlerdir. Bu sebeple yüzeyde oluşturulan kaplamalarda değişen elektronik yapı oksidasyonu etkilemektedir. Bauer ve ark, 2007 yılında yaptığı çalışmada PtRu ve PtRuMo elektrotlarda metanol oksidasyonunu araştırmışlar ve elde edilen sonuçlara göre üçlü kaplamanın metanol oksidasyonunu hızlandırdığını bulmuşlardır. Bu etkiyi de yüzeyde bulunan Mo' in OH_{ads} türlerinin yüzeyde ki dönüşümünü kolaylaştırdığını ileri sürerek oksidasyonun buna bağlı olarak arttığını açıklamışlardır. Bunun yanında CO_{ads} in aktivasyon engelini düşürerek oksidasyonun arttığı belirtilmektedir. Yukarıda açıklanan etkilere bağlı olarak kaplama içeriğindeki Cd miktarının azaltılması metanol oksidasyonunu artırmıştır. Buna karşın yüksek Cd miktarlarında aktivitenin düşmesi Cd metalinin metanole karşı daha az etkin olmasından kaynaklanabilir. Çünkü daha önceki C/Cd elektrotta elde edilen sonuçlara göre metanollü ortamda Cd metali üzerinde grafit gibi herhangi bir oksidasyon piki oluşmamıştır. Ayrıca Cd nin mol oranının artması yüzeyde elektrokatalitik bölgeleri kapatarak oksidasyonun düşmesine neden

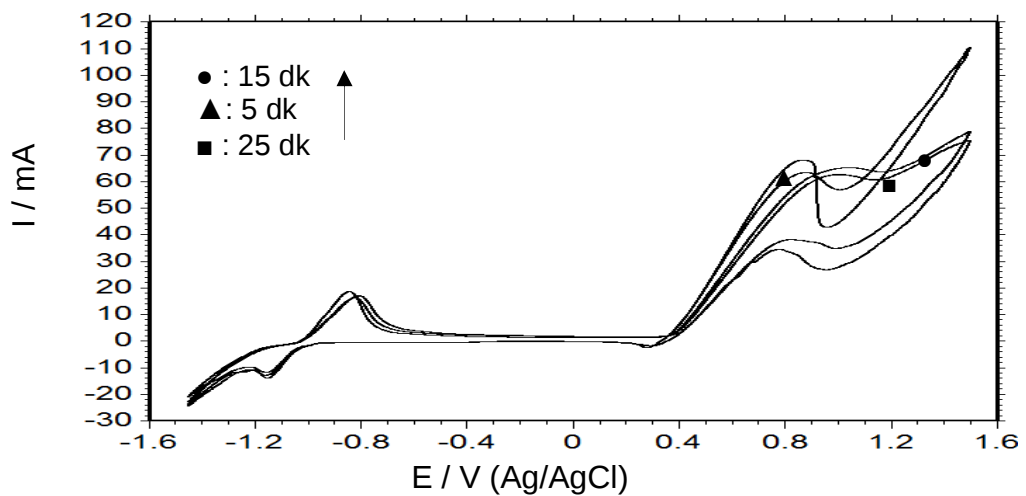
olmuştur. Cd miktarının kaplama içersinde artırılmasıyla dönüşümlü voltamogramlara göre Cd'un pik şiddeti de artmaktadır.

Metal kaplamalarda kaplama akım yoğunluğu kaplamaların özelliklerini değiştirmektedir (Ferreira ve ark, 1988, Simpraga ve ark, 1997). Metanol oksidasyonu üzerine kaplama akım yoğunluğunun etkisi 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamında araştırılmış ve Şekil 4.32' de verilmiştir. Galvanostatik teknikle yüksek akım yoğunluklarında kaplama yapıldığı zaman kaplama prosesi hızlanarak yüzeyde daha büyük nikel kristalleri oluşmakta ve nikel film kalınlığı daha fazla olmaktadır. Bu nedenle bu etki metanol oksidasyonunu düşürebilmektedir (Abdel Rahim ve ark, 2004). Elde edilen voltamogramlara göre en uygun kaplama akım yoğunluğu 80 mA cm^{-2} ' dir. Bu akım yoğunluğunun üstünde ve altında oksidasyon pik akımı düşmektedir. Bu arada Cd' un en yüksek karakteristik oksidasyon piki (CdO ve Cd(OH)_2), 60 mA cm^{-2} ' akım yoğunluğunda yapılan kaplamada elde edilirken en düşük ise 80 mA cm^{-2} ' deki kaplamada elde edilmiştir.

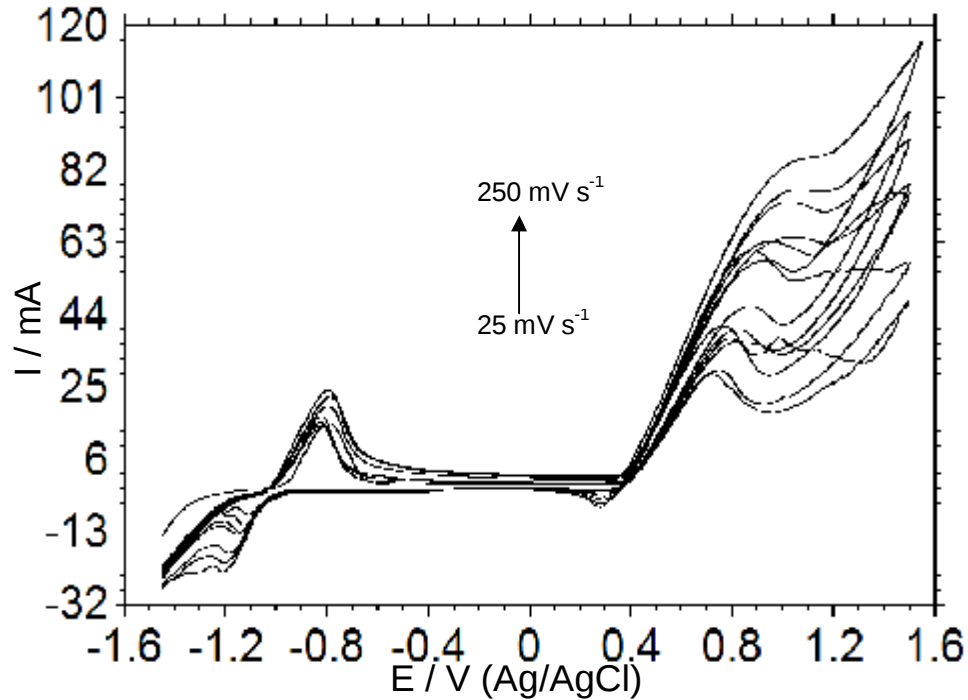


Şekil 4.32. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamında 100 mV s^{-1} tarama hızında metanol elektrooksidasyonu üzerine, farklı kaplama akım yoğunluklarının etkisi.

Kaplama esnasında uygulanan akım yoğunluğu ve banyo çözeltisindeki iyonların mol oranı metanol oksidasyonunu etkilediği gibi uygulanan süre de doğrudan etkinliği etkileyebilmektedir. Bu nedenle sisteme 5, 15 ve 25 dk en uygun akım yoğunluğu olan 80 mA cm^{-2} uygulanmış ve metanol oksidasyon açısından en uygun kaplama süresi belirlenmiştir. 80 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda farklı sürelerde (5, 15, 25 dk) grafit yüzeyi NiCd ile kaplanarak 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonu üzerine kaplama süresinin etkisi araştırılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.33' de verilmektedir. Şekil de görüldüğü gibi metanol oksidasyon pik akımının en yüksek olduğu kaplama süresi 15 dk kaplama yapılan elektrotta elde edilmiştir. Bu sürenin üstünde ve altında oksidasyon pik akımları düşmektedir. Cd' un karakteristik oksidasyon piki incelenecek olursa, en yüksek akım değeri sırasıyla 15, sonra 5 sonra da 25 dk kaplanmış elektrotlarda elde edilmiştir. Kaplama süresi değiştirildikçe indirgenme hızına bağlı olarak yüzeydeki metallerin miktarları da değişmektedir. Bu sonuçlara göre ikili NiCd kaplama şartlarının belirlemek için, kaplama süresi, akım yoğunluğu ve farklı mol miktarlarında Cd^{2+} iyonları banyoya eklenmiş ve en uygun kaplama şartları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en uygun kaplama şartları 15 dk, 80 mA cm^{-2} akım yoğunluğu sisteme uygulanarak 10 mol Ni^{2+} ve 0,1 mol Cd^{2+} iyonlarını içeren banyoda hazırlanan elektrot olmuştur.

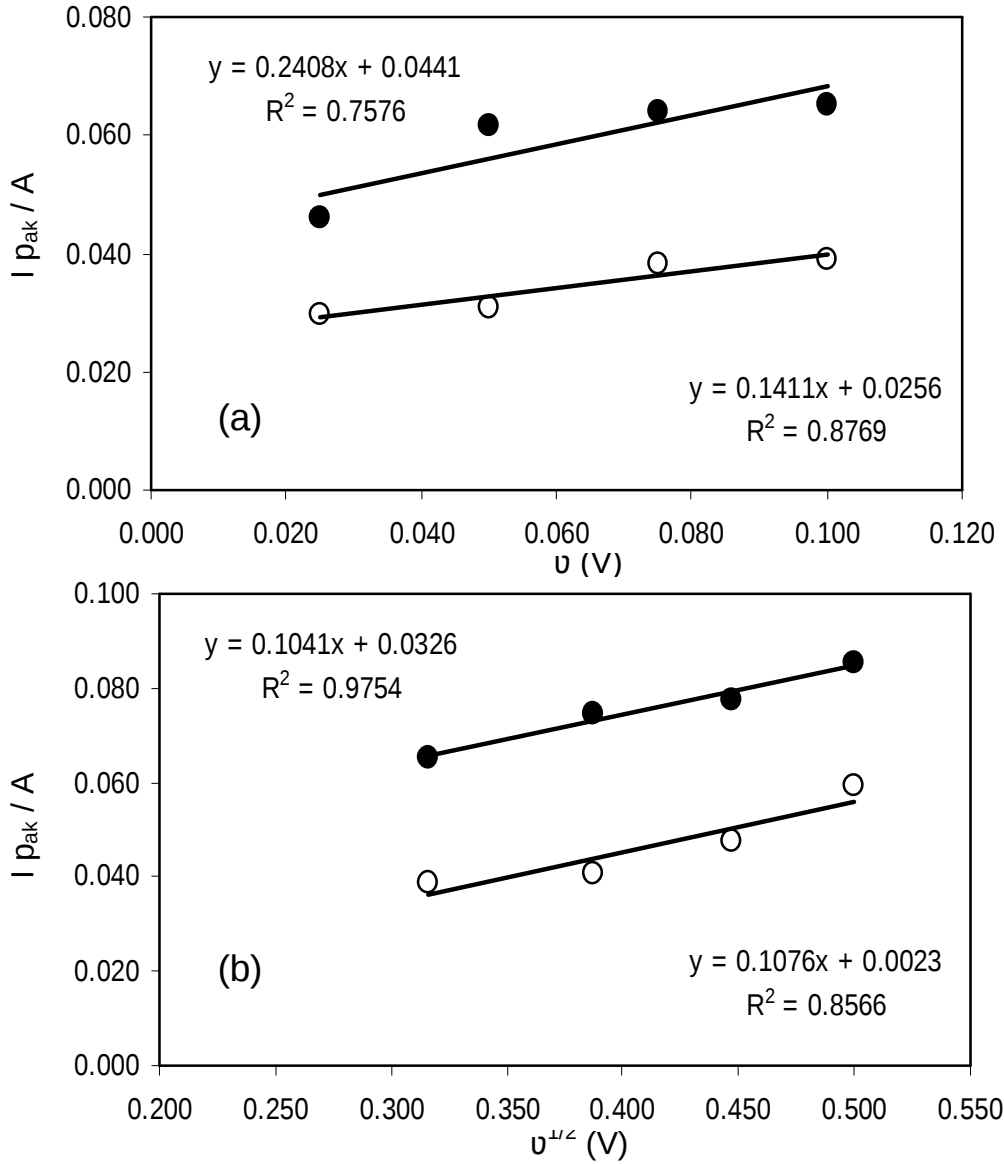


Şekil 4.33. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında metanol elektrooksidasyonu üzerine farklı kaplama sürelerinin etkisi.

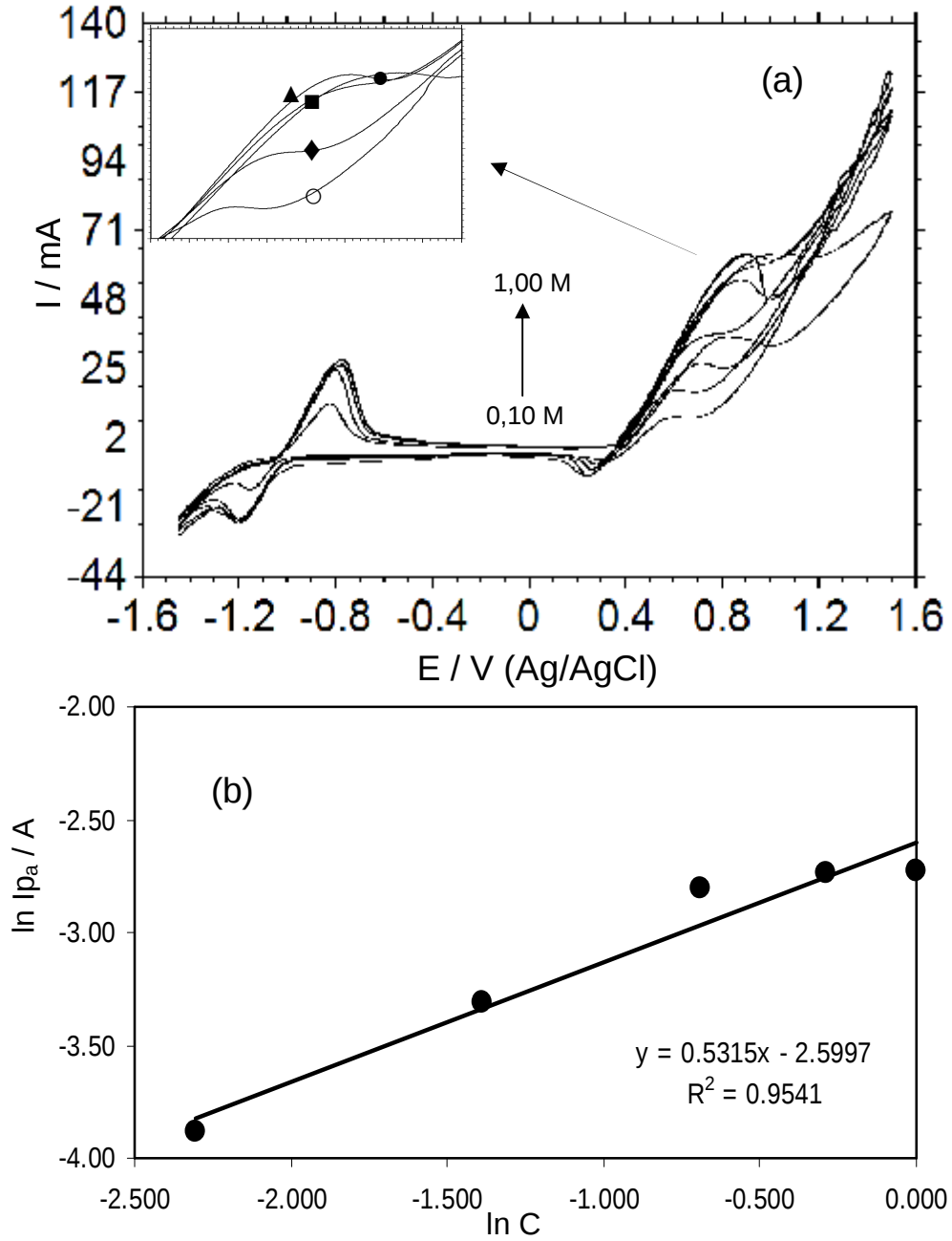


Şekil 4.34. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.34' de verilmektedir. Elde edilen eğrilerde tarama hızının artması ile nikel a ait redoks çiftine ait piklerin akım değeri artmaktadır. Aynı zamanda metanol oksidasyonuna karşılık gelen pikin akım değerleri de artmakta ve oksidasyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymaktadır. Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olmaktadır. Bu nedenle metanol oksidasyon hızı artmaktadır. Şekil 4.35.a' da 298 K de anodik ve katodik pik akımlarının düşük tarama hızlarına karşı olan grafiği verilmiştir. Değişimin doğrusal olması yüzeydeki redoks çiftinin elektrokimyasal aktivitesini göstermektedir. Şekil 4.35.a' daki doğrunun eğiminden, Γ değeri, Eşitlik 4.20 kullanılarak $9,06 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.35.b' de ise, anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarının kareköküne karşı olan değişimi grafiğe geçirilmiştir. Bu eğrinin doğrusallığı olayın difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir.



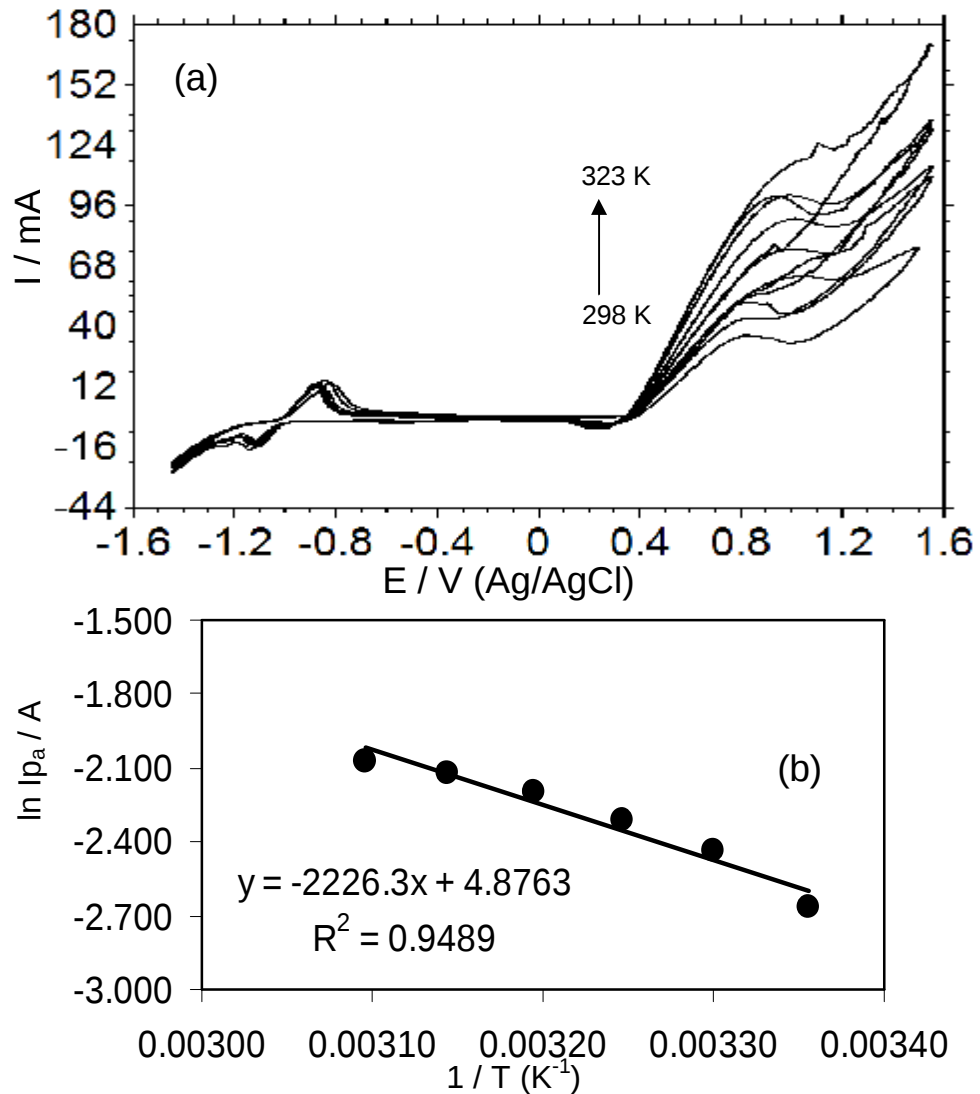
Şekil 4.35. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (a), yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (b).



Şekil 4.36. C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K’de farklı derişimlerde metanol ($\circ$:0,10; $\blacklozenge$:0,25; $\blacksquare$:0,50; $\blacktriangle$:0,75; $\bullet$:1,00 M) + 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 $mV s^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (b).

C/NiCd (10:0,1) elektrotta 298 K’ de farklı metanol derişimlerini içeren 1,00 M KOH içinde 100 $mV s^{-1}$ elde edilen voltamogramlar Şekil 4.36.a’da verilmektedir. Derişimin artmasına bağlı olarak metanol oksidasyon pik akımları artmakta ve pik

potansiyelleri pozitif kaymaktadır. Metanol derişiminin artmasıyla pik akımlarının artması yüzeye adsorplanan metanol moleküllerinin artan sayısı ile ilişkilidir. Şekil 4.36.b’de metanol derişimlerinin doğal logaritması ile metanol oksidasyon pik akımlarının doğal logaritmasına karşı elde edilen eğri görülmektedir. Eğri hemen hemen doğrusallık göstermekte ve kinetik olarak reaksiyon hız sabiti eşitliğine uymaktadır. Buna göre C/NiCd (10:0,1) elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,074 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37. C/NiCd (10:0,1) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).

C/NiCd (10:0,1) elektrotun farklı sıcaklıklarda 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.37’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile metanol oksidasyon pik akım değerleri artmaktadır. Sıcaklığın artması reaksiyon kinetiğini arttırarak oksidasyonu hızlandırmaktadır. Arrhenius eşitliği kullanılarak (Eşitlik 4.12) 1,00 M Metanol için aktivasyon enerjisi $18,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerinin bu elektrot üzerinde oldukça düşük olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjisinin düşük olması oksidasyon reaksiyonu için gerekli olan enerjinin düşük olması anlamına gelir ve düşük aktivasyon enerjisinde oksidasyon sağlanabilmektedir.

Çizelge 4.5. C/NiCd (10:0,1) elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreler.

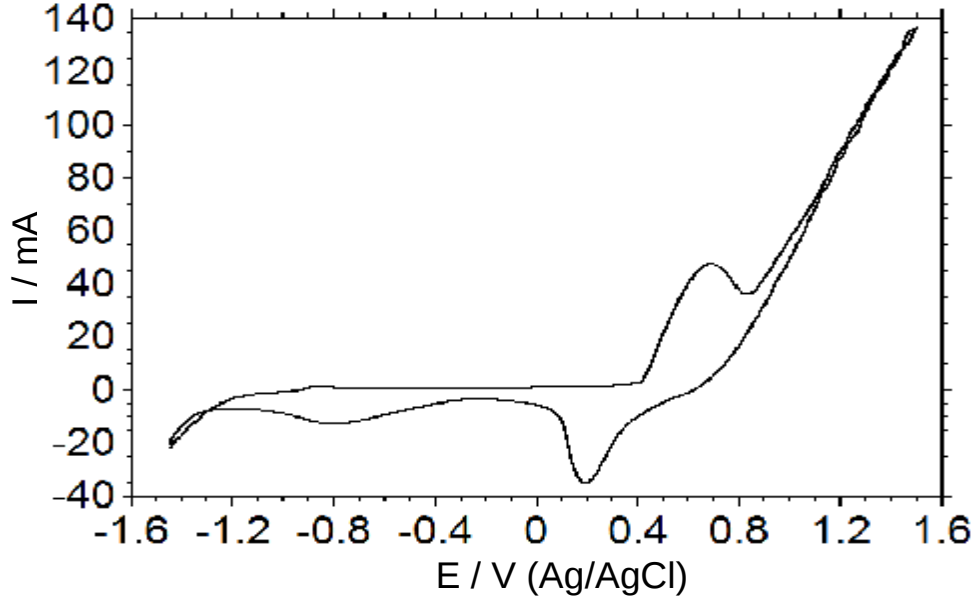
C (M)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Epik (V)	0,616	0,739	0,905	0,916	0,971
Ipik (mA)	20,51	38,50	60,45	64,62	64,95
Γ (mol cm^{-2})	$3,53 \times 10^{-10}$	$3,86 \times 10^{-10}$	$3,97 \times 10^{-10}$	$7,49 \times 10^{-10}$	$9,06 \times 10^{-10}$
Ea (kJ mol^{-1})	21,72	21,11	20,48	20,14	18,51

Çizelge 4.5’de C/NiCd (10:0,1) elektrotta farklı derişimler için dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen veriler verilmektedir. Derişimin artması metanol oksidasyon pik akımlarını arttırırken, pik potansiyellerde daha pozitif değerlere kaymıştır. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değerleri derişimle azalmıştır.

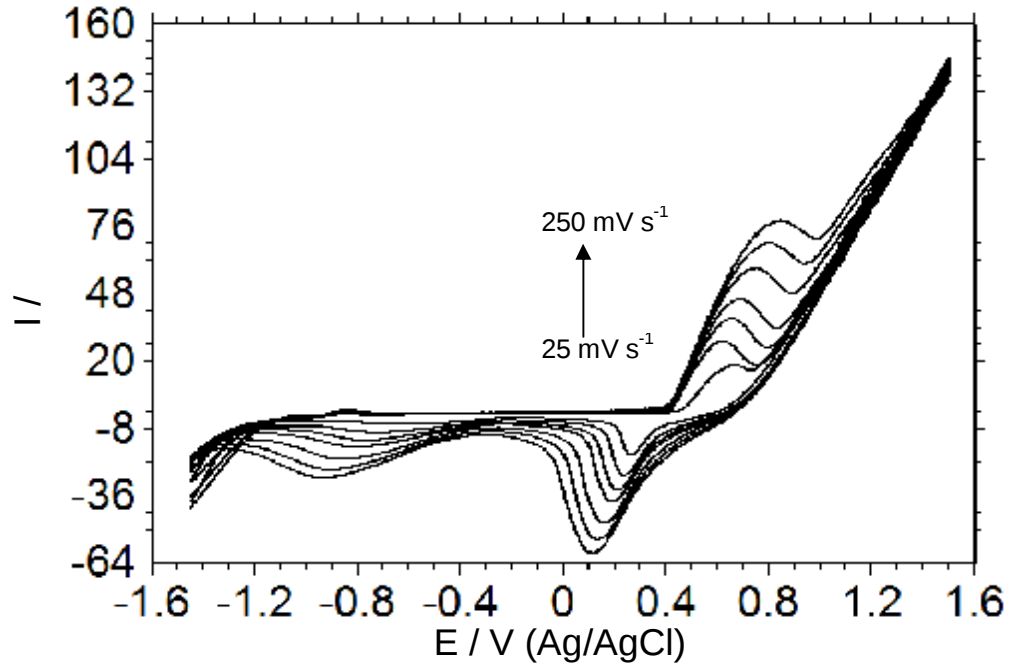
4.1.9. Nikel-Kadmiyum-Çinko Kaplı Grafit Elektrotun (C/NiCdZn) 1,00 M KOH İçerisindeki Karakterizasyonu

C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K ’de 1,00 M KOH içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.38’ de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nikel, kadmiyum ve çinko bir arada kaplandıktan sonra aktif çinko metali yüzeyden uzaklaştırıldığında dönüşümlü voltamogramda nikelde ait

pikler daha baskın bir şekilde oluşurken kadmiyumun pikleri oldukça zayıf oluşmaktadır. Ayrıca nikelin oksidasyon ve redüksiyon pik akım değerleri artarken pikler genişlemiştir.

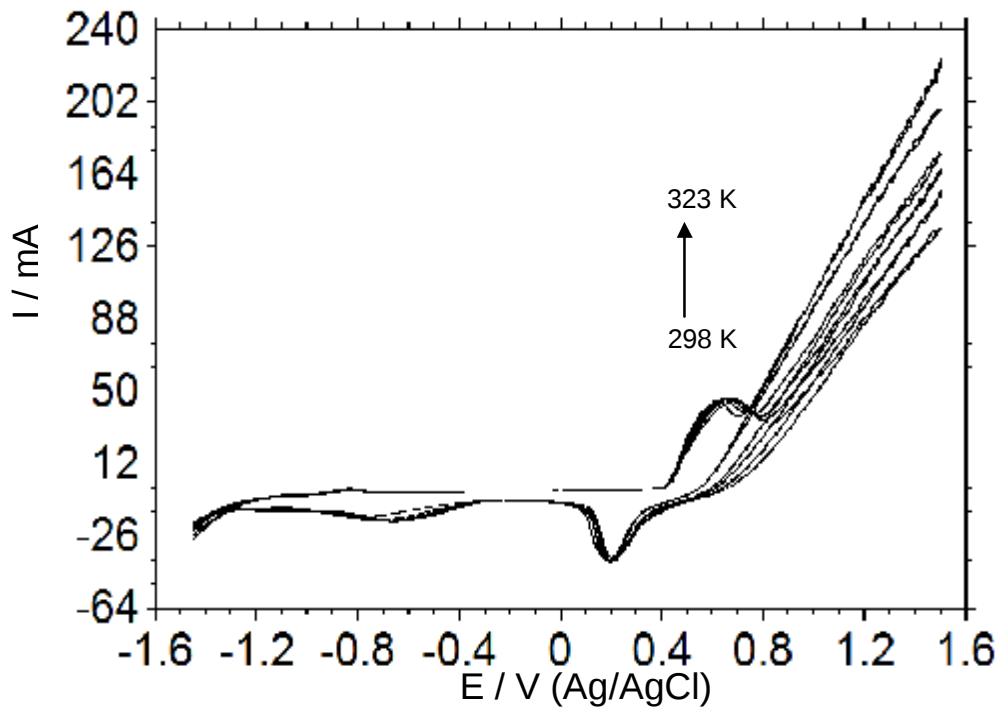


Şekil 4.38. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı.



Şekil 4.39. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında ($25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 \text{ mV s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında ($25\text{-}250\text{ mV s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.39’da verilmektedir. Tarama hızının artması ile metallerin redoks çiftine ait piklerin akım değeri artarken, redoks çiftine karşılık gelen pikler pozitif ve negatife kaymıştır. Yüksek tarama hızlarında elektron transferinin kolaylaşması sonucu akımlarda artış olurken, piklerdeki kayma ise akımlardaki artış nedeniyle IR düşüşünün fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



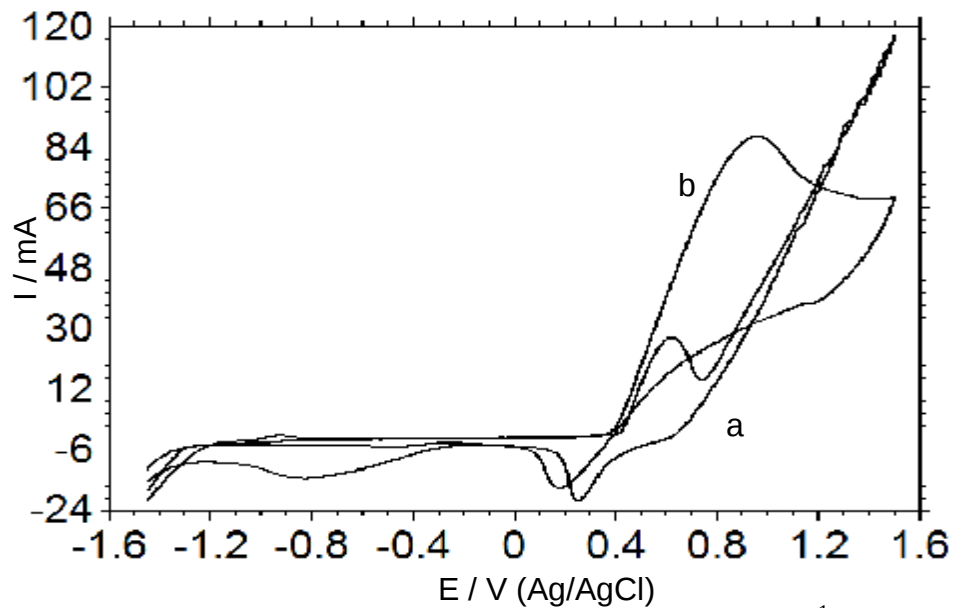
Şekil 4.40. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun farklı sıcaklıklarda 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.40’da görülmektedir. Sıcaklığın artışı oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının kinetiğini arttırmakta ve elektron transferini hızlandırarak akımların artışına neden olmaktadır.

4.1.10. C/NiCdZn Elektrotta Metanol Elektrooksidasyonu

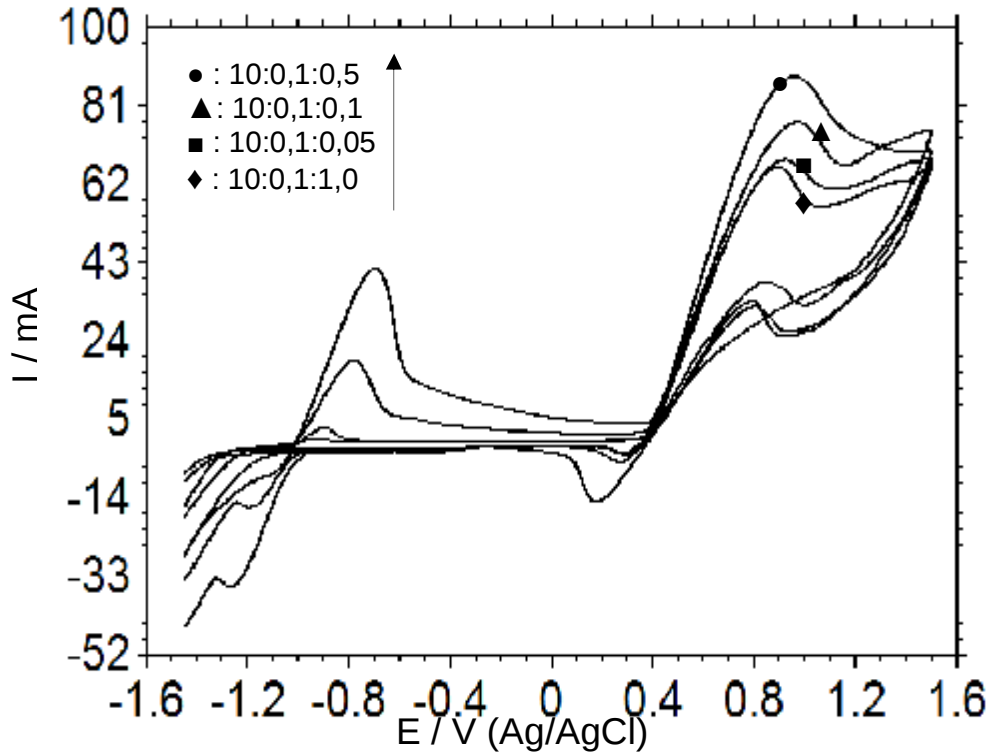
Yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğin elektrokatalitik etkinliği arttırmada etkili olduğu belirtilmektedir. Yüksek katalitik etkinliğe sahip geçiş metalleri çinko ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metali çözülerek yüzeyden uzaklaştırıldığında daha gözenekli elektrotlar elde edilerek elektrotun yüzey alanını artırmaktadır. Elektrotların gözenekli bir yapıda oluşu ve yüzey alanı artırılmış elektrotların sahip olduğu aktif merkezlerin sayısı da böylelikle artmaktadır. Bu amaçla bu tez çalışmasında metanol oksidasyonuna karşı katalitik etkinliği yüksek olan NiCd ikili kaplamalara, katalitik etkinlik üzerine etkili olan poröziteyi arttırmak için çinko metali değişik mol oranlarında ilave edildi ve bu şekilde hazırlanan NiCdZn üçlü elektrotlar NaOH ile muamele edilerek daha aktif çinko metali yüzeyden uzaklaştırılmış ve böylece yüzey alanı artırılmış gözenekli elektrotlar elde edilmiştir.

Çinko uzaklaştırılmış C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K' de 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltileri içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.41' de verilmektedir.



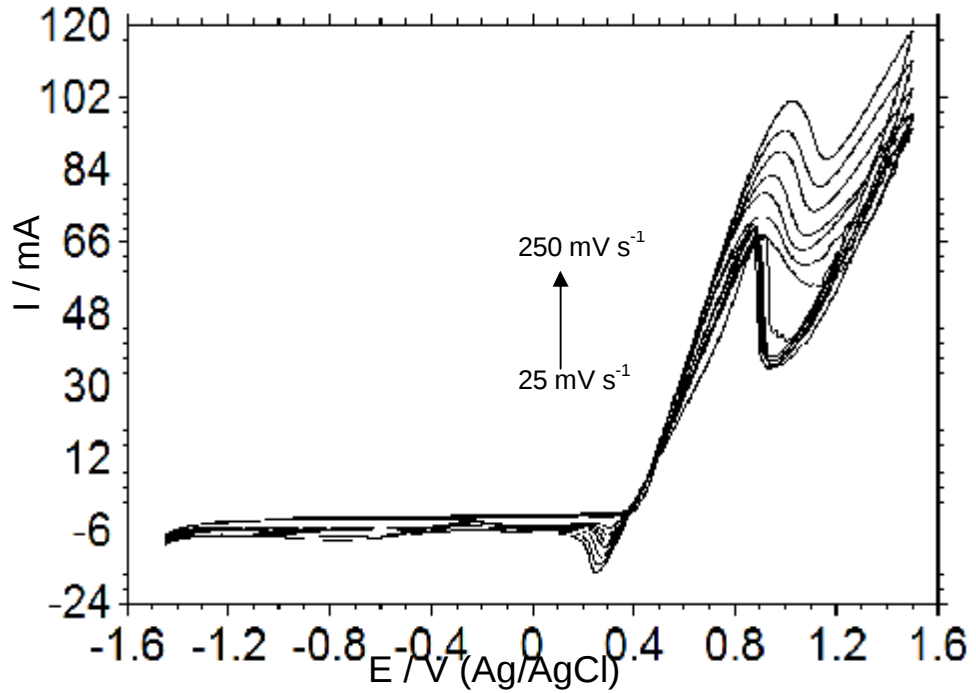
Şekil 4.41. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a:1,00 M KOH, b: 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH.

Şekil 4.41.a’da 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen voltamogramda nikel ve kadmiyumun redoks çiftine ait anodik ve katodik pikler oluşmaktadır. Şekil 4.41.b’de metanol içeren ortamda, 0,941 V’ta bir metanol oksidasyon piki görülmektedir. Elde edilen oksidasyon piki oldukça geniş olup akım değerleri oldukça büyüktür. Metanolsüz ortamda elde edilen eğri ile metanollü ortamda elde edilen eğriler kıyaslandığında, metanolsüz ortamda $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ dönüşümüne karşılık gelen pik, metanol oksidasyonu ile gerçekleşmektedir. Baskın bir şekilde meydana gelen metanol oksidasyonu aynı anda meydana gelen $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ dönüşümüne karşılık gelen piki gölgelemektedir. Geri dönüşte NiOOH ’ ten kaynaklanan indirgenme pikleri her iki ortamda açıkça görülmekte olup, bu pikin şiddeti metanolsüz ortamda daha baskındır. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta metanol oksidasyon akım değerlerinin büyük olması sinerjistik etkinin yanında elektrotların gözenekli olmaları ile açıklanabilir. Literatürde ikili Ni ve Zn bir arada kaplandıktan sonra yüzeydeki çinko metali uzaklaştırılarak elektrotlar gözenekli hale getirilmiştir. Hazırlanan elektrotların metanol oksidasyonu için etkin oldukları belirlenmiş ve bu elektrotların yüksek katalitik etkinlikleri elektrotların gözenekli hale getirilerek yüzey alanlarının arttırılması ile açıklanmıştır (Telli ve ark, 2011).



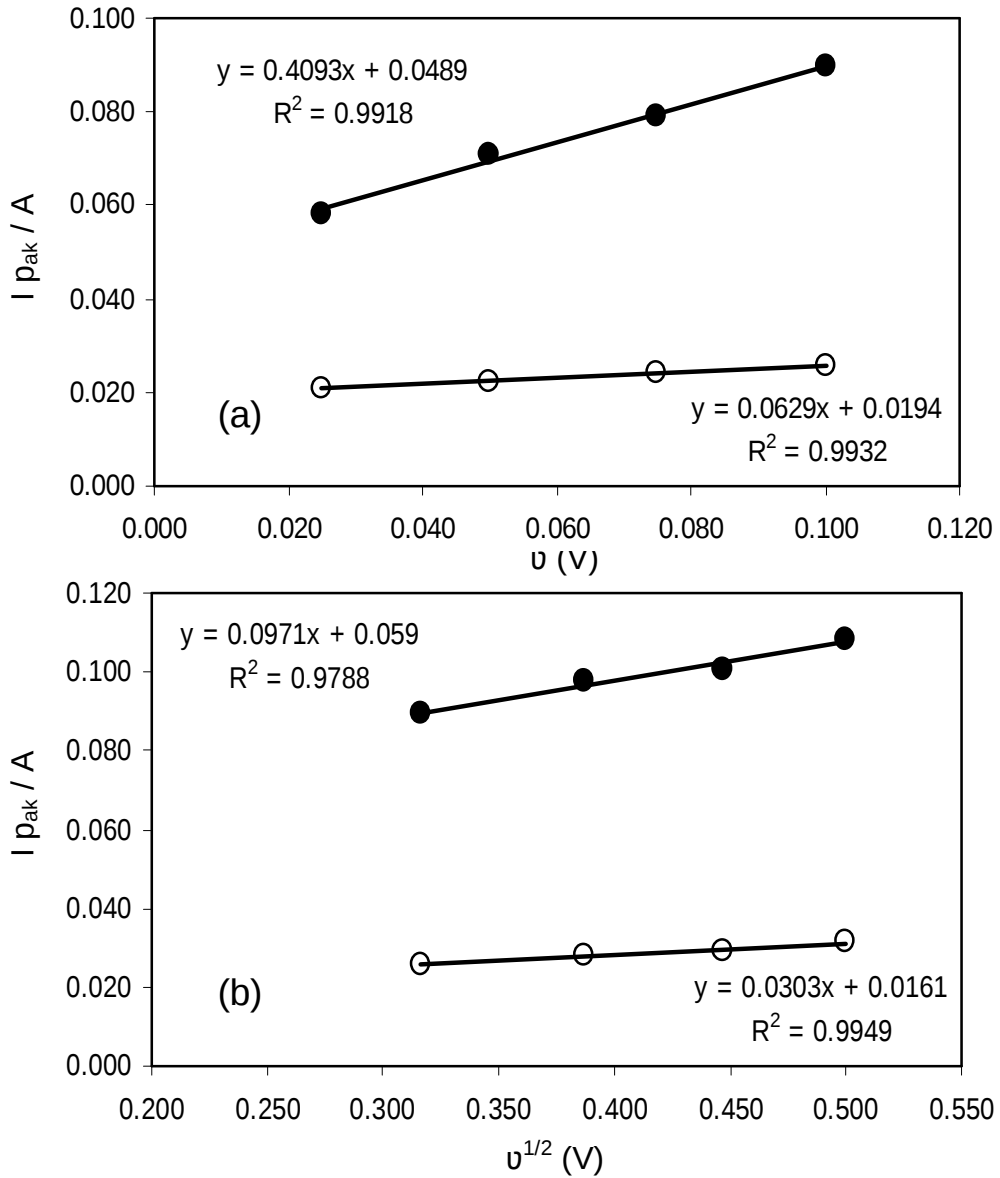
Şekil 4.42. C/NiCdZn elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında banyo çözeltisindeki farklı mol oranlardaki Zn²⁺, nin metanol elektrooksidasyonu üzerine etkisi.

Metanol oksidasyonu için NiCdZn kaplamada en uygun çinko miktarını belirlemek amacıyla NiCd içeren banyoya Ni²⁺ ve Cd²⁺ mol miktarı sabit tutularak değişen mol oranlarında çinko ilavesi yapılmıştır. NaOH çözeltisinde Zn uzaklaştırılarak metanol oksidasyonu bakımından en uygun çinko miktarı belirlenmiştir. Çinko uzaklaştırılmış elektrotların 1,00 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.42'de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlar kendi arasında kıyaslandığında, metanol oksidasyon akımları 66 mA ile 88 mA arasında değişmektedir. Oluşturulan üçlü kompozit elektrotların çinko içeriği arttıkça akımların düştüğünü söyleyebiliriz. En düşük metanol oksidasyon akımı çinko içeriği fazla olan 10:0,1:1,0 banyoda yapılan kaplamada elde edilirken, en yüksek akım ise 10:0,1:0,5 içeren banyoda hazırlanan elektrotta olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre hazırlanan elektrotlar arasında çinko miktarının değişimi kaplamanın elektrokatalitik etkinliği değiştirmektedir.



Şekil 4.43. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

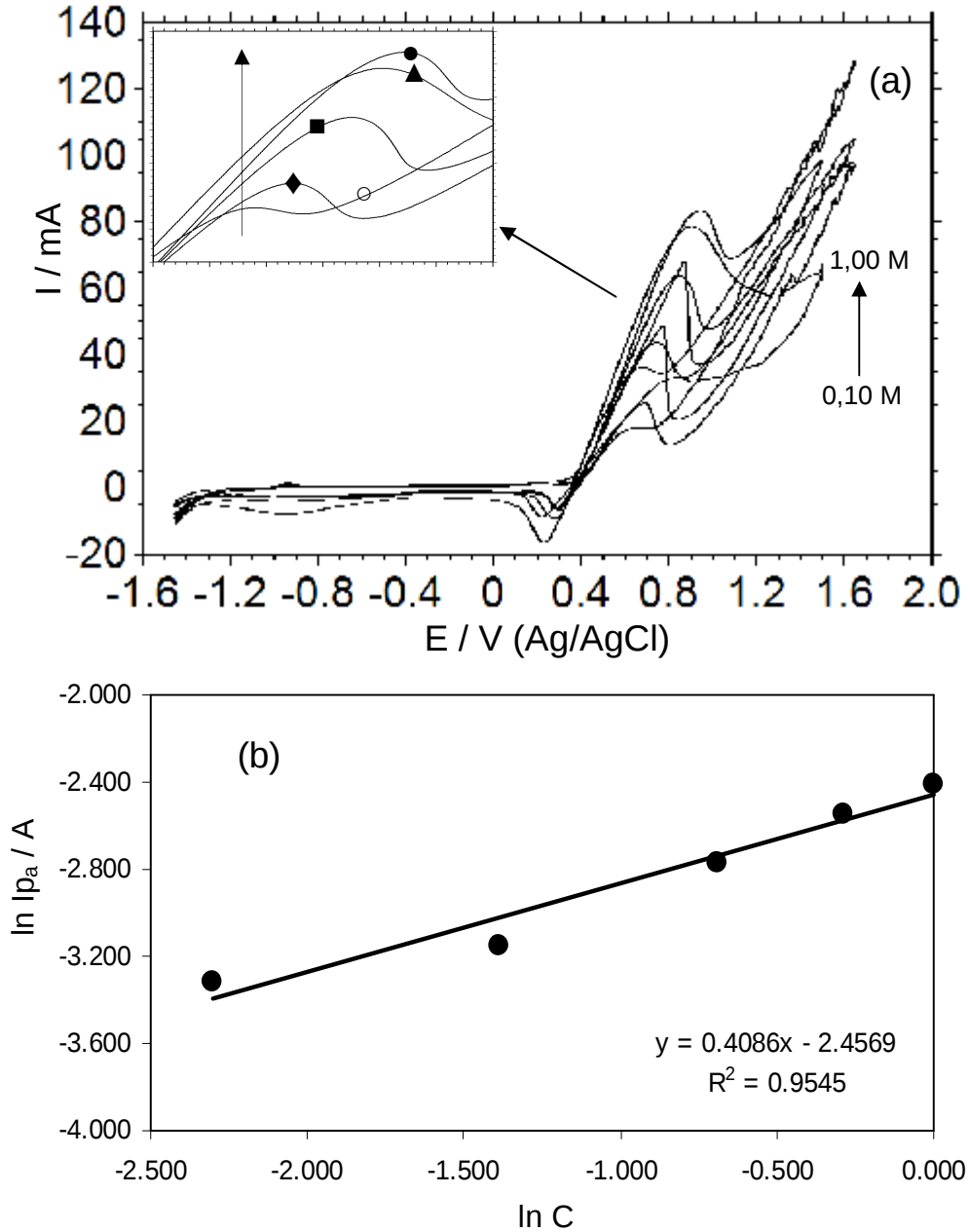
C/NiCdZn e(10:0,1:0,5) lektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.43' de verilmektedir. Tarama hızının artması ile eğrilerdeki pik akımları artmaktadır. Ayrıca tarama hızıyla metanol oksidasyon potansiyelleri pozitifte kaymıştır. 298 K' de 25 mV s^{-1} ' de ki metanol oksidasyon potansiyeli 0,362 V iken, 250 mV s^{-1} ' de 0,401 V'tur. Tarama hızının artmasıyla potansiyelin pozitifte kayması elektrot üzerinde kayda değer bir aşırı gerilimde dahi metanol oksidasyonun gerçekleşebileceğine işaret etmektedir (Zhao ve ark, 2010).



Şekil 4.44. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızlarının (25-100 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (a), yüksek tarama hızlarının kareköklerinin (100-250 mV s⁻¹) anodik ve katodik pik akımlarına karşı değişimi (b).

Anodik ve katodik pik akımlarının düşük tarama hızlarına karşı olan değişim grafiği ile tarama hızının karekökü ile anodik ve katodik pik akımlarının yüksek tarama hızlarına karşı olan grafiği Şekil 4.44.a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.44.b' de ki grafikte, değişimin doğrusal olması bu elektrot üzerinde metanol oksidasyonunun,

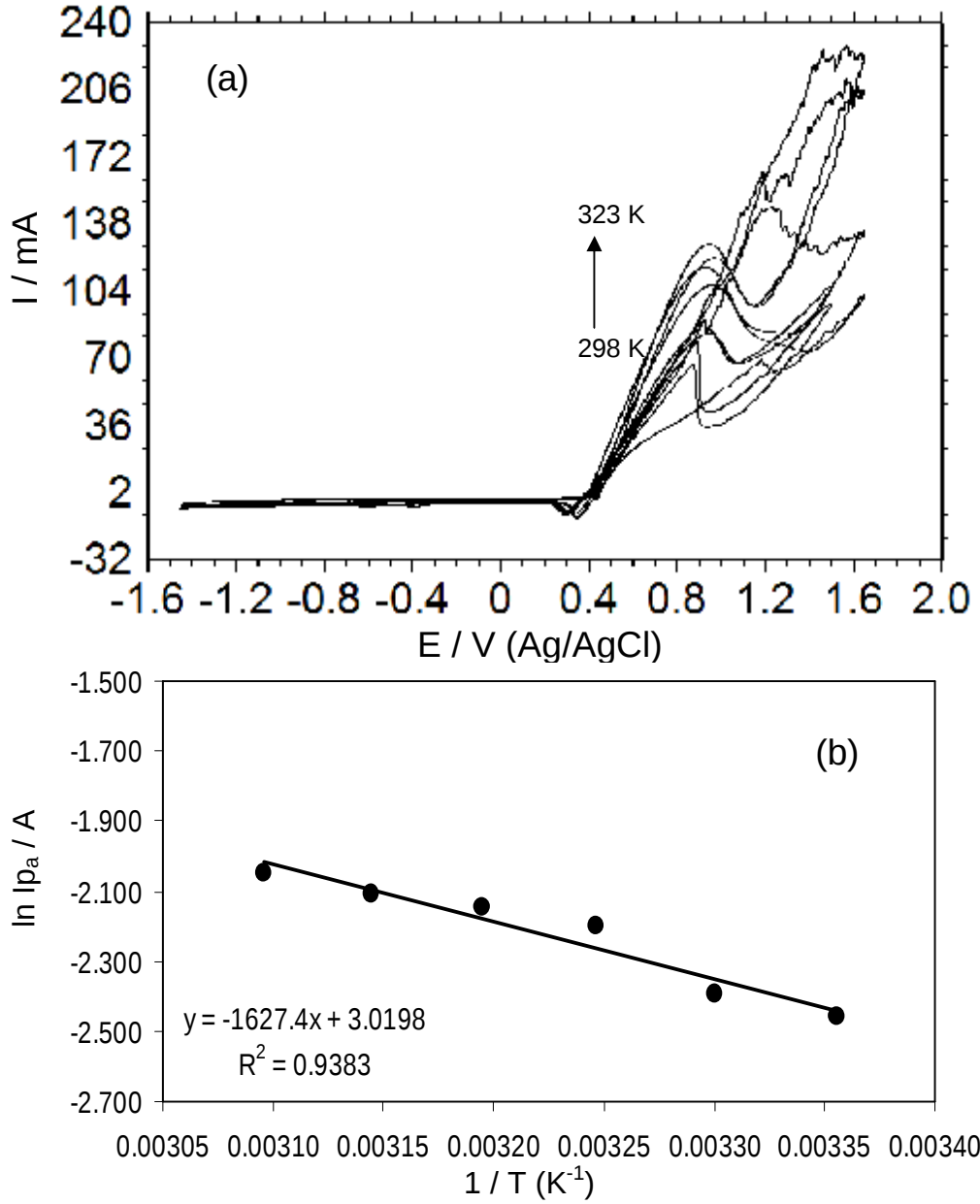
difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.44.a’da ki doğrunun eğiminden, Γ değeri, Eşitlik 4.20’den yararlanılarak $1,54 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.45. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K’ de farklı metanol derişimlerini içeren (○:0,10; ◆:0,25; ■:0,50; ▲:0,75; ●:1,00 M) 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), metanol derişimlerinin doğal logaritmasının anodik pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi (b).

C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 298 K' de farklı metanol derişimlerinde 1,00 M KOH ortamda 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.45.a' da verilmektedir. Derişimin artmasına bağılı olarak oksidasyon pik akımları artmakta ve pik potansiyelleri doğrusal bir şekilde pozitifte kaymaktadır. Derişimin artmasıyla pik akımlarının artması, elektrot yüzeyine adsorplanan metanol moleküllerinin sayısı arttığından daha fazla metanol molekülü oksidasyona uğramaktadır. İleri ve ters yönde elde edilen oksidasyon pik akımlarının birbirine yakın olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.45.b' de Metanol derişimlerinin doğal logaritması ile metanol oksidasyon pik akımlarının doğal logaritmasına karşı değişimi görülmektedir. Grafik hemen hemen doğrusallık göstermekte ve kinetik olarak reaksiyon hız sabiti eşitliğine uymaktadır. Buna göre C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta metanol oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti 0,086 olarak hesaplanmıştır. Bu değer diğer elektrotlara kıyasla daha yüksek olup oksidasyon kinetiğinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.46. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a), anodik pik akımlarının sıcaklığın tersiyle değişimi (b).

C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318, 323 K) 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.46'da verilmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde sıcaklığın artması ile oksidasyon pik akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda geri taramada oluşan metanol oksidasyon pikleri

keskinen sıcaklığın artmasıyla birlikte bu pikler genişlemiştir. Geri taramada oluşan bu oksidasyon pikleri, elektrot yüzeyinde yeniden oluşan aktif merkezler ile henüz kemisorplanmamış türlerin oksidasyonundan dolayı oluşmaktadır (Zhao ve ark, 2010). C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta 1,00 M Metanol için aktivasyon enerjisi $13,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjisi bu elektrot üzerinde oldukça düşük çıkmış ve aktivasyon enerjinin düşük çıkması oksidasyon kinetiğinin oldukça hızlı olduğunu göstermektedir.

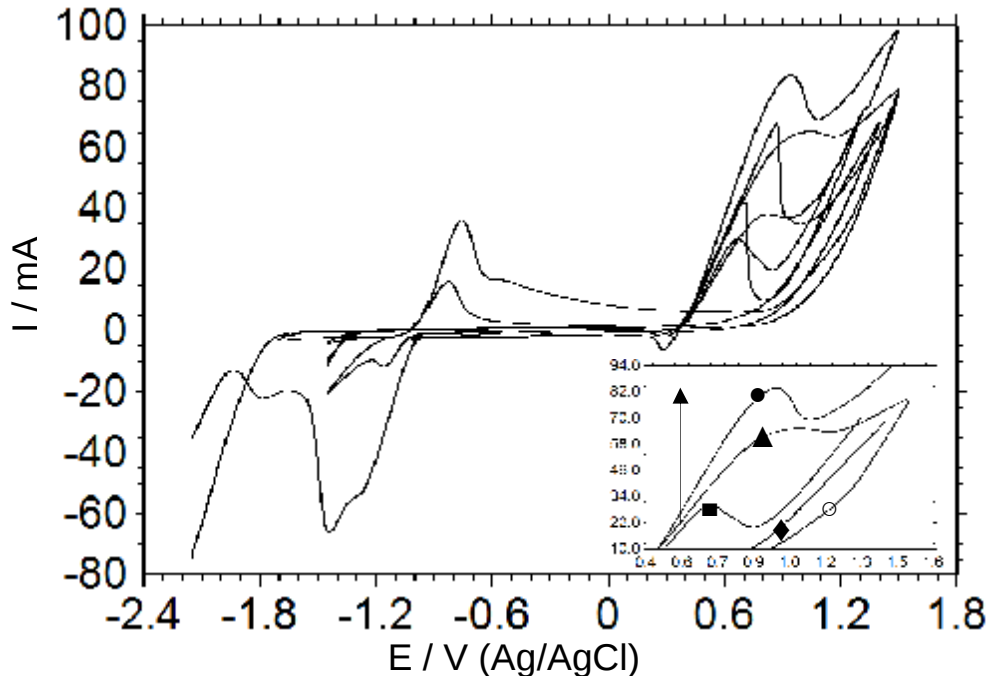
Çizelge 4.6. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta metanol oksidasyonu için voltamogramlardan hesaplanan parametreler

C (M)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Epik (V)	0,679	0,748	0,850	0,906	0,946
Ipik (mA)	36,40	43,82	63,84	78,72	83,60
Γ (mol cm^{-2})	$7,01 \times 10^{-10}$	$7,35 \times 10^{-10}$	$8,01 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^{-9}$	$1,54 \times 10^{-9}$
Ea (kJ mol^{-1})	15,75	14,98	14,81	13,58	13,53

Çizelge 4.6’da C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta farklı derişimler için hesaplanan veriler görülmektedir. Artan derişim ile oksidasyon akımlarında artış gözlemlenirken, pik potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymıştır. Γ değeri derişimin artması ile artarken, aktivasyon enerjisi değerleri derişimle azalmıştır.

4.1.11. Dönüşümlü Voltamogramlardan Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

C, Cd, Ni, NiCd (10:0,1) ve NiCdZn (10:0,1:0,5) 298 K’ de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.47’de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiği zaman en yüksek metanol oksidasyon akımı çinko uzaklaştırılmış C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta olduğu açıkça görülmektedir. C ve Cd elektrotlarda metanol oksidasyon piki oluşmadığından 0,5 V sabit potansiyelde okunan akım değerleri C, Cd, Ni, NiCd (10:0,1) ve NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotları için sırasıyla 2,171, 6,27, 13,05, 16,20 ve 18,57 mA olmaktadır. Metanol oksidasyon piki oluşan Ni, NiCd (10:0,1) ve NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotlardaki oksidasyon pik akımları sırasıyla 30,06 mA, 64,95 ve 83,60 olarak ölçülmüştür.



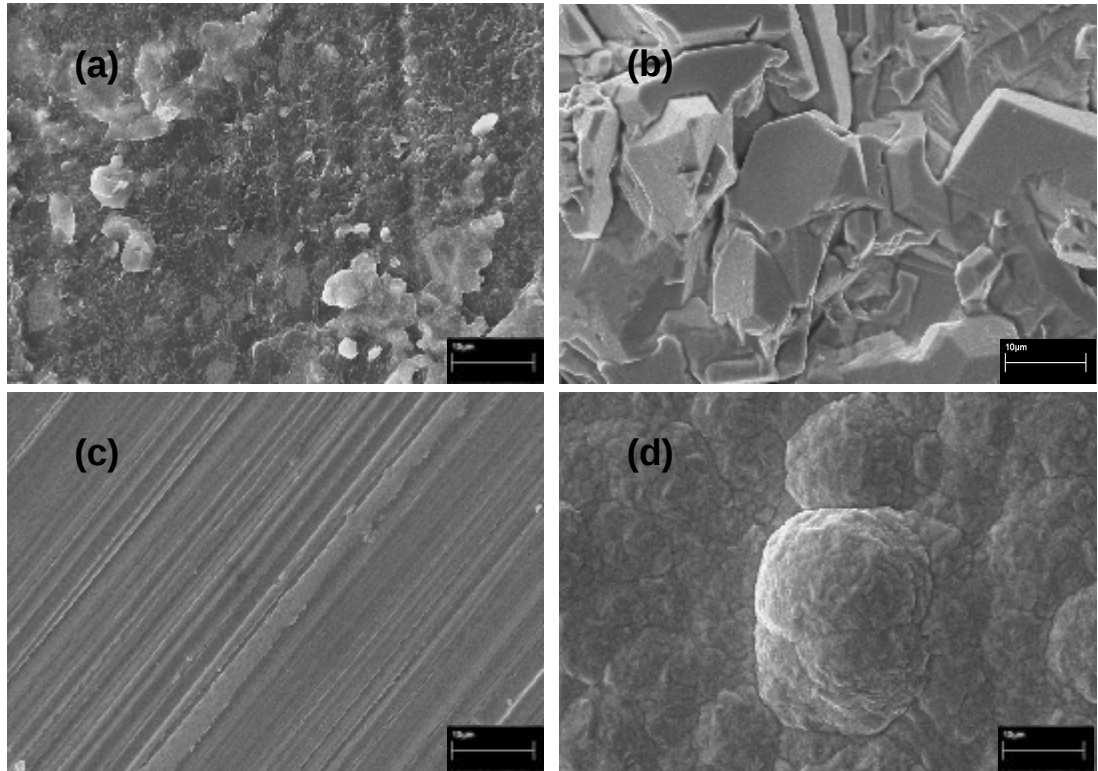
Şekil 4.47. C (♦), C/Cd (○), C/Ni (■), C/NiCd (10:0,1) (▲) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) (●) elektrotlarda, 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen bulgulara göre metanol oksidasyonu bakımından oldukça zayıf bir etkinlik gösteren grafit, yüzeyinin NiCd (10:0,1) kaplanarak modifiye edilmesi ile birlikte elektrotkatalitik etkinliği artmıştır. Öncelikle kadmiyum ile kaplandığında bu elektrot üzerinde oluşan katalitik etkinlik grafitte olduğu gibi fazla değildir. Nikel gibi katalitik etkinliği yüksek geçiş metali ile kaplandığında, bir oksidasyon piki vererek akım değerlerinde grafitte göre altı katlık bir artış söz konusudur. İkili NiCd (10:0,1) kaplaması oluşturulduğunda ise bu artış 7,5, çinko uzaklaştırılmış üçlü NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotta ise 8,5 katlara ulaşmıştır (0,5 V' ta). NiCd (10:0,1) kaplaması yapılarak elektrotun yüzeyi daha poröz bir hal alarak akımlarda artış sağlanmıştır. Ayrıca nikel ile kadmiyumun birbiriyle etkileşerek elektronik yapılarında değişme (sinerjistik etki) sonucu oluşan yeni kompozit yapının elektronik yapısı akımlardaki artışa katkı sağlamış olabilir. Üçlü NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrot metanol oksidasyonunu en fazla katalizleyen elektrot olmuştur. Bunun sebebi alkali ortamda elektrot yüzeyinden uzaklaştırılan

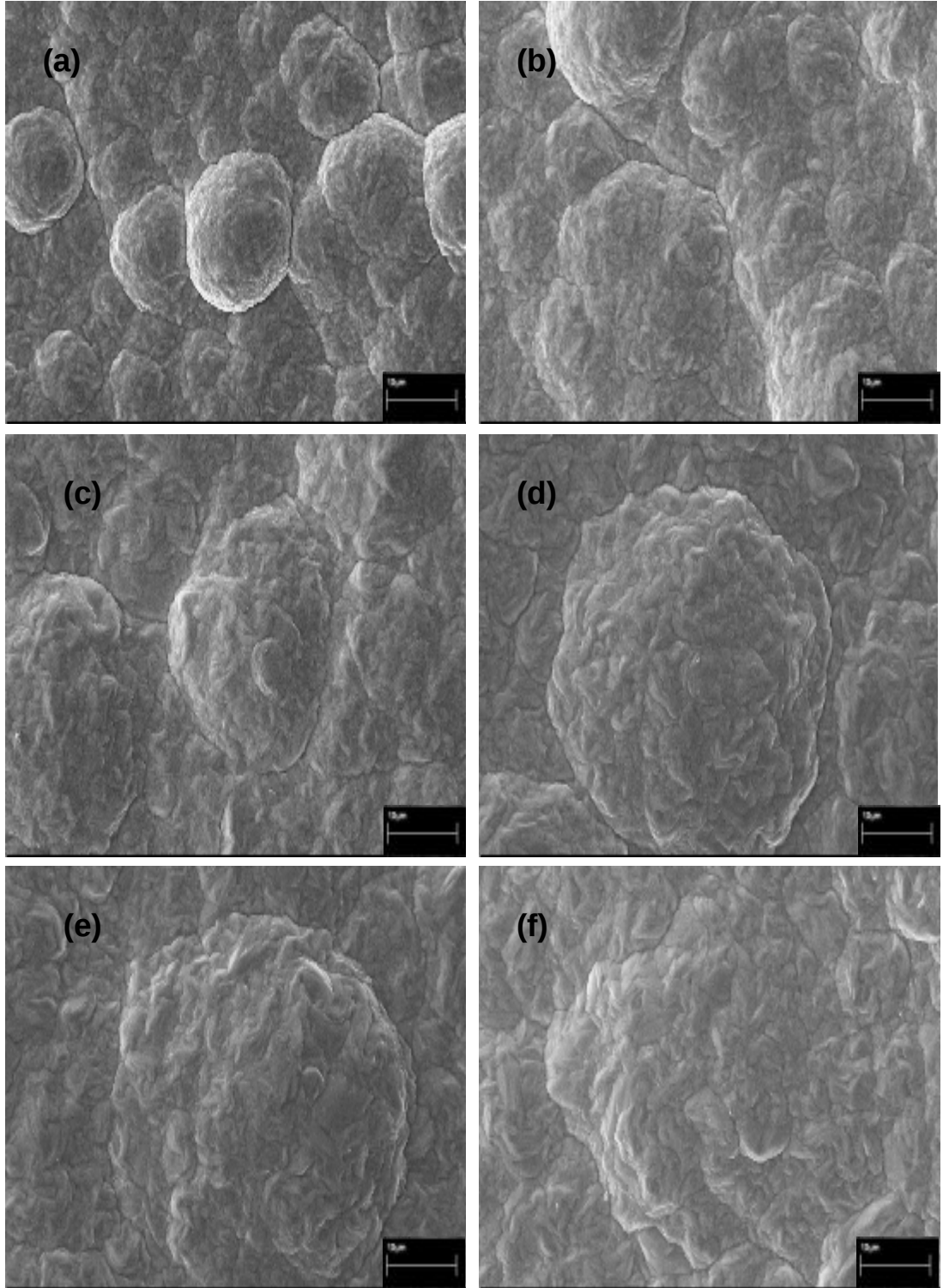
daha aktif çinko metali, elektrotun gerçek yüzey alanını arttırarak daha gözenekli bir yapı oluşmasını sağlamaktadır.

4.1.12. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Görüntüleri

Elektrotların yüzeyi kaplandıktan sonra yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış C elektrotun yüzey görüntüsü de alınmıştır. Kaplanmamış C elektrot ile C/Cd, kaplanmamış Ni ve C/Ni elektrotların yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 4.48'de verilmektedir. Şekil 4.48.a'da görüldüğü gibi grafit yüzeyi mikro yapraklardan oluşmaktadır. Şekil 4.48.c'de nikel elektrotta da metal parlaticıda oluşan zımpara izleri açıkça görülmektedir. C yüzeyi nikel ile kaplandığında Şekil 4.48.c görüntüsü değişerek daha poröz bir yapı almıştır (Şekil 4.48.d). Yüzeyde oluşan kaplama yüzeye oldukça iyi tutunmuştur. Şekil 4.48.b'de C/Cd yüzey görüntüsünde daha çok kristal yapılar oluşmuştur.



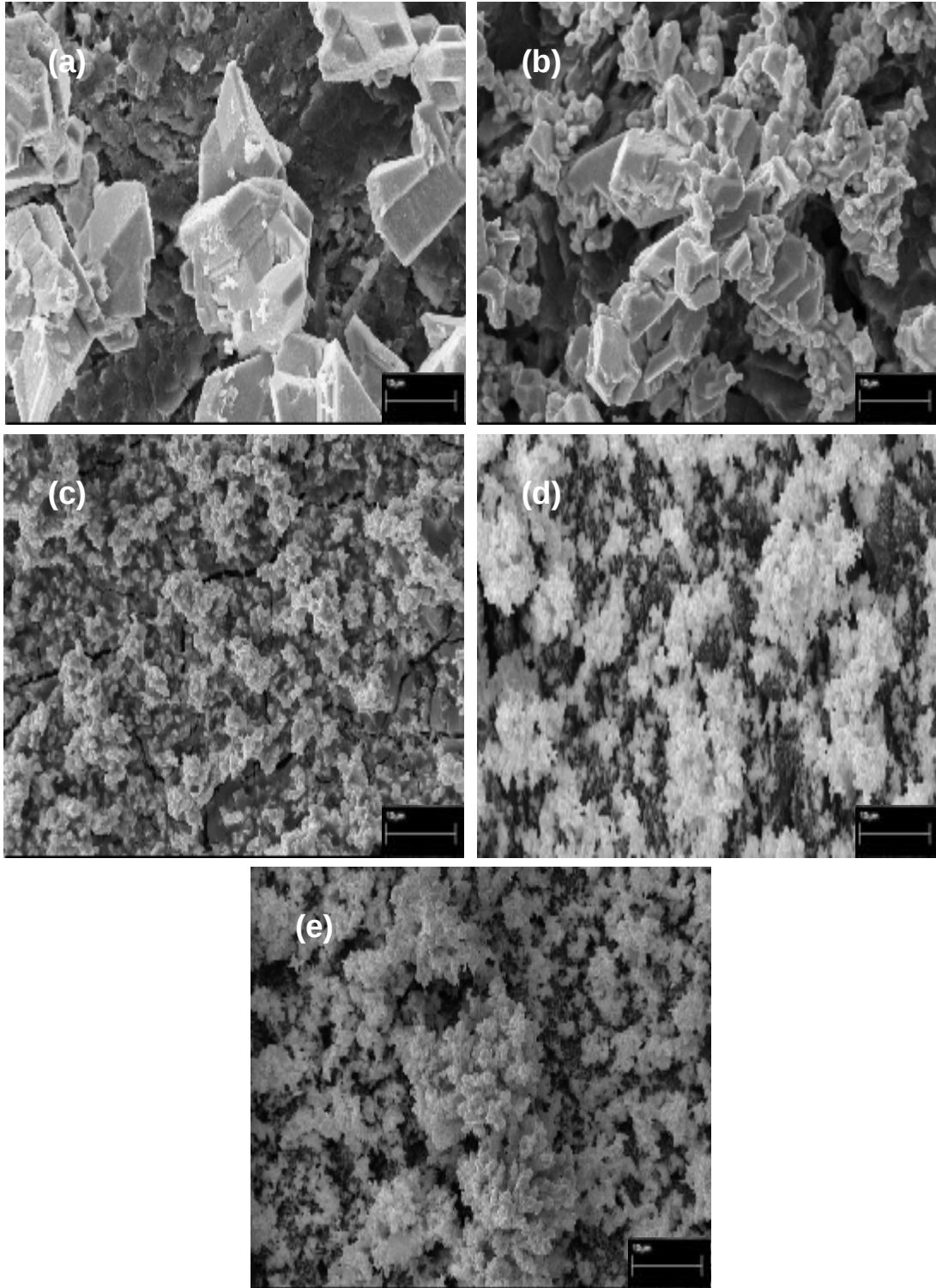
Şekil 4.48. C (a), C/Cd (b), kaplanmamış Ni (c), C/Ni (d) elektrotlarının SEM görüntüleri



Şekil 4.49. 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda değişik kalınlıklarda (a: 20, b: 30, c: 50, d: 70, e: 80, f: 90 μm) nikel kaplanmış grafit elektrotların SEM görüntüleri.

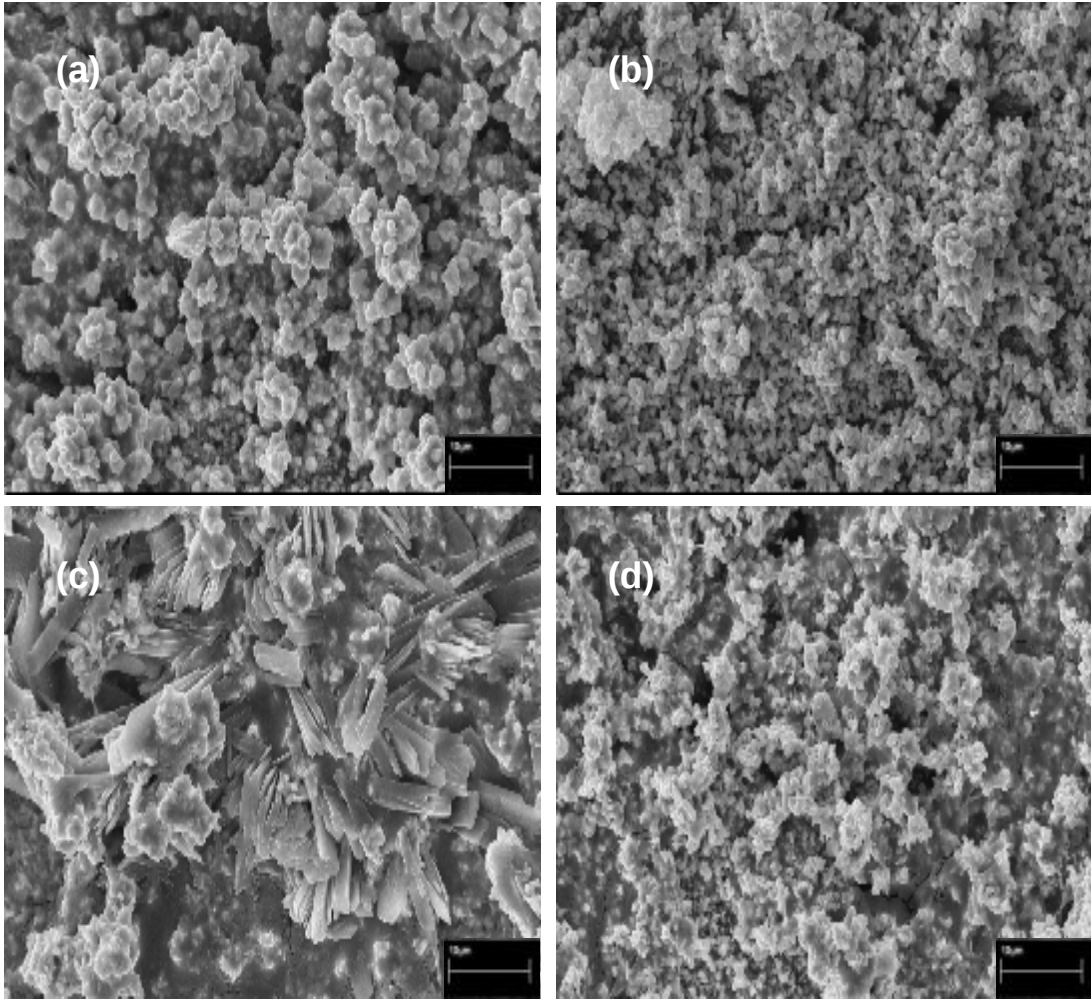
Şekil 4.49'da nikelin farklı kalınlıklarında (20, 30, 50, 70, 80, 90 μm) C/Ni elektrotun SEM görüntüleri görülmektedir. Şekilde C yüzeyi nikel filmi ile iyice kapatılmıştır. Bunun dışında yüzeyde oluşan kaplama oldukça sıkı, kompakt ve düşük poröz yapıya sahiptir. Kaplamada çatlaklara ve deliklere rastlanmamıştır. Yüzeyde küçük şekilde küresel yapılar (yumru) görülmektedir. Nikel kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarda küresel yapıların oluştuğu belirtilmektedir (Rudnik ve ark, 2008, Palaniappa ve ark, 2007, Mert ve ark, 2011). Yüzeyde nikel filmin kalınlığı arttıkça görüntülerde çok fazla bir değişme olmamakla birlikte, küresel yapıların şeklinde küçük değişimler meydana gelmektedir. Yüksek kalınlıklarda daha poröz yapılar elde edilmiştir. Özellikle Şekil 4.49.f'de ki görüntüde küresel yapıların çapları büyümüştür.

Şekil 4.50' de değişik mol oranlarında (10:1,0, 10:0,5, 10:0,1 ve 10: 0,05) Cd^{2+} içeren NiCd ikili kaplamaların SEM görüntüleri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi dört ayrı kaplama banyosu için oluşturulan kaplamaların metal bileşiminin değişmesi ile oluşan kaplamaların yapıları farklı olmaktadır. Kaplamalarda her iki metalin yüzeyde olması nedeniyle elde edilen görüntüler tekli kaplamalardan farklı görünümelerde oluşmaktadır. Elde edilen görüntülerde banyo içindeki Cd miktarının düşürülmesi kristalik yapıların incelmesine ve toz haline gelerek bir örtü şeklinde elektrotu kapattığı söylenebilir. NiCd ikili kaplamalarda bütün oranlarda, tekli kaplamalara kıyasla farklı yüzeyler oluşmakta ve bu farklılıklar elektrodun katalitik etkisi üzerinde etkili olmaktadır.



Şekil 50. 100 mA cm⁻² (a-d (a: 10:1,0, b: 10:0,5, c: 10:0,1 ve d: 10: 0,05)) ve 80 mA cm⁻² (e: 10:0,1) akım yoğunluğunda banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Cd²⁺ ve sabit mol oranındaki Ni²⁺ çöktürülmesi ile elde edilen C/NiCd elektrotlarının SEM görüntüleri.

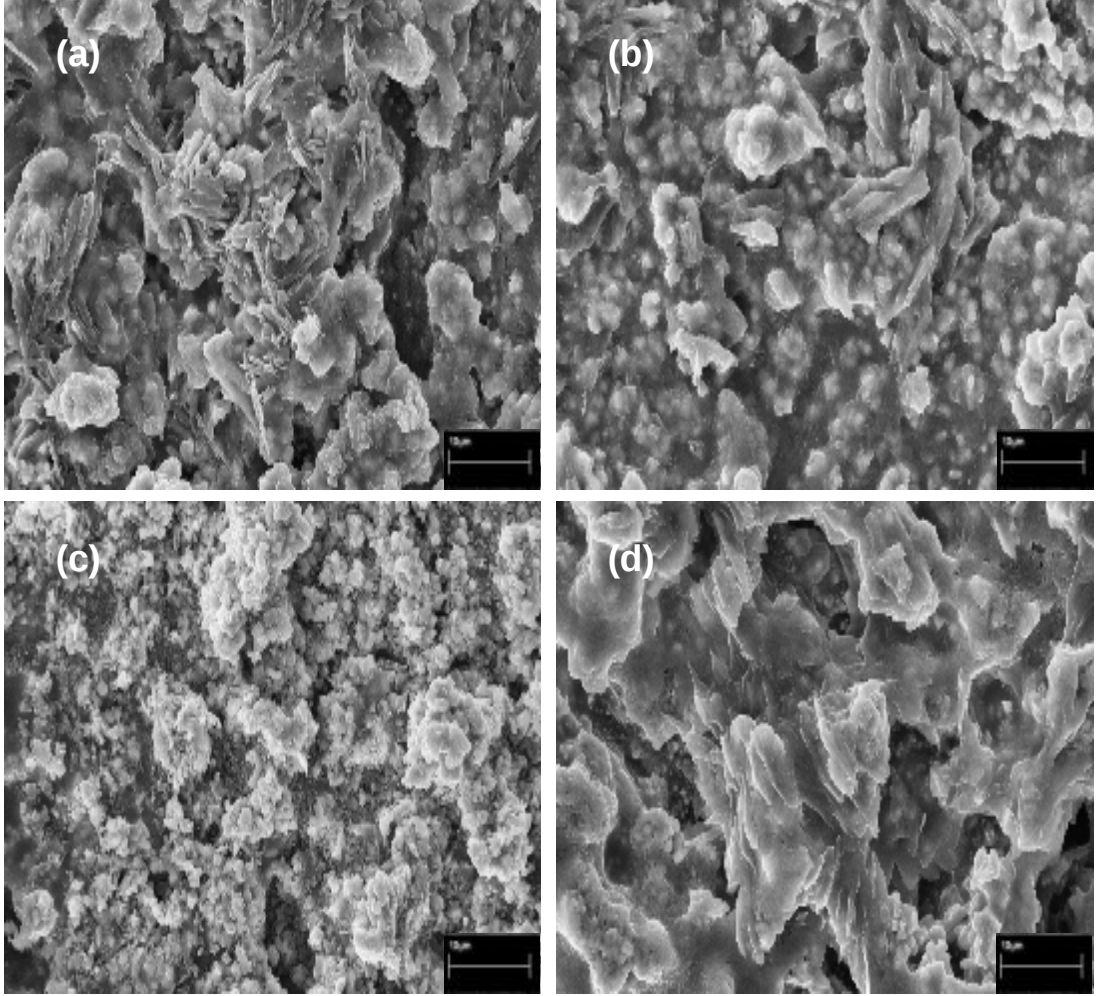
NiCd (10:0,1) kaplama banyosuna değişik oranlarda (1,0 Şekil 51.a, 0,5 Şekil 51.b, 0,1 Şekil 51.c ve 0,05 Şekil 51.d) Zn eklenerek oluşturulan NiCdZn üçlü kaplamaların yüzeyindeki Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.51’de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kaplama içerisine Zn ilave edildikten sonra Zn miktarına bağlı olarak yapısı değişen, oldukça gözenekli ve C yüzeyine iyi bir şekilde tutunmuş kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 51. Banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Zn^{2+} çöktürülmesi ile elde edilen ve çinko uzaklaştırılmadan C/NiCdZn elektrotlarının SEM görüntüleri (a: 1,0, b: 0,5, c: 0,1 ve d: 0,05).

Değişik oranlarda Zn içeren NiCdZn kaplı elektrotların NaOH içerisinde bekletilerek Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen görüntüler Şekil 4.52’de verilmektedir. Zn uzaklaştırılması işleminde Zn tamamen uzaklaşmamakla birlikte

elde edilen görüntülerde gözenekli yapıların oluştuğu Şekil 4.52’de görülmektedir. Zn uzaklaştırılan elektrotlarda gözenekler ve çatlaklar oluşmakta ve Zn miktarının azalması ile daha gözenekli yapılar oluşmaktadır.

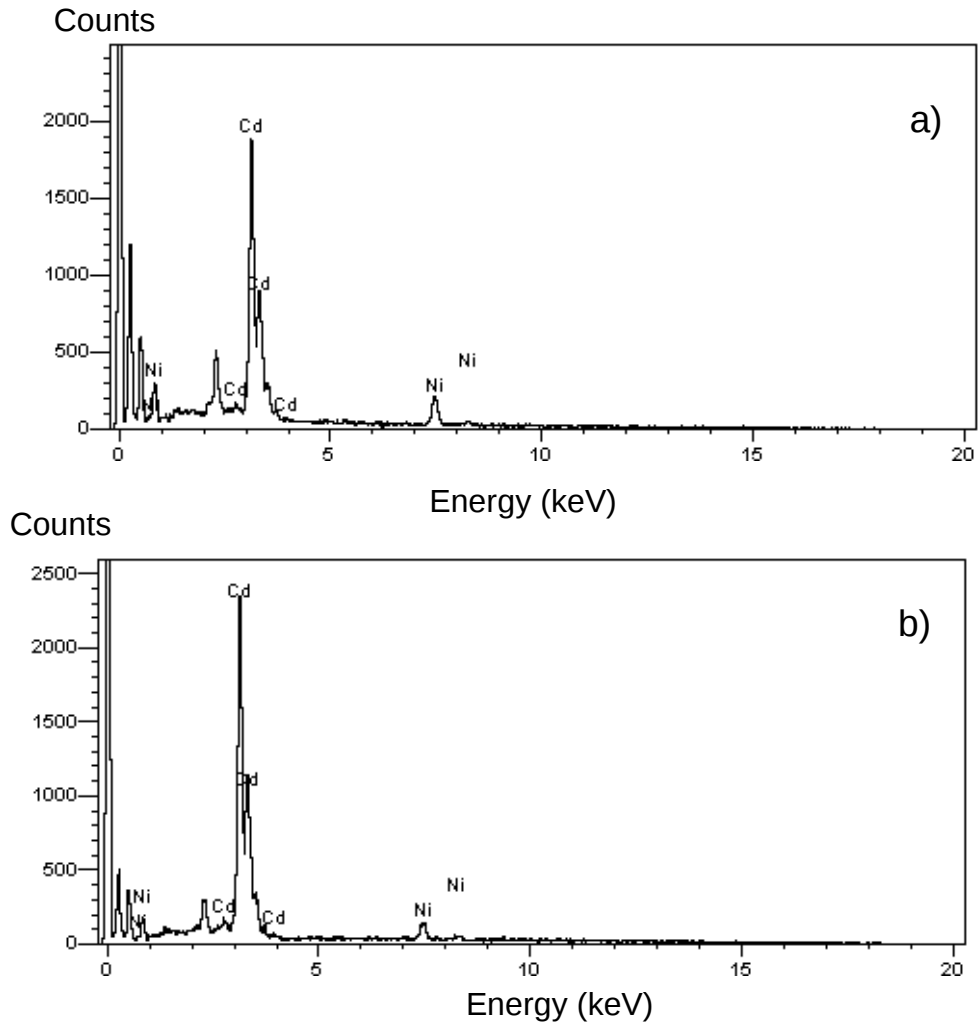


Şekil 4.52. Banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Zn^{2+} çöktürülmesi ile elde edilen ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra C/NiCdZn elektrotlarının SEM görüntüleri (a: 1,0, b: 0,5, c: 0,1 ve d: 0,05).

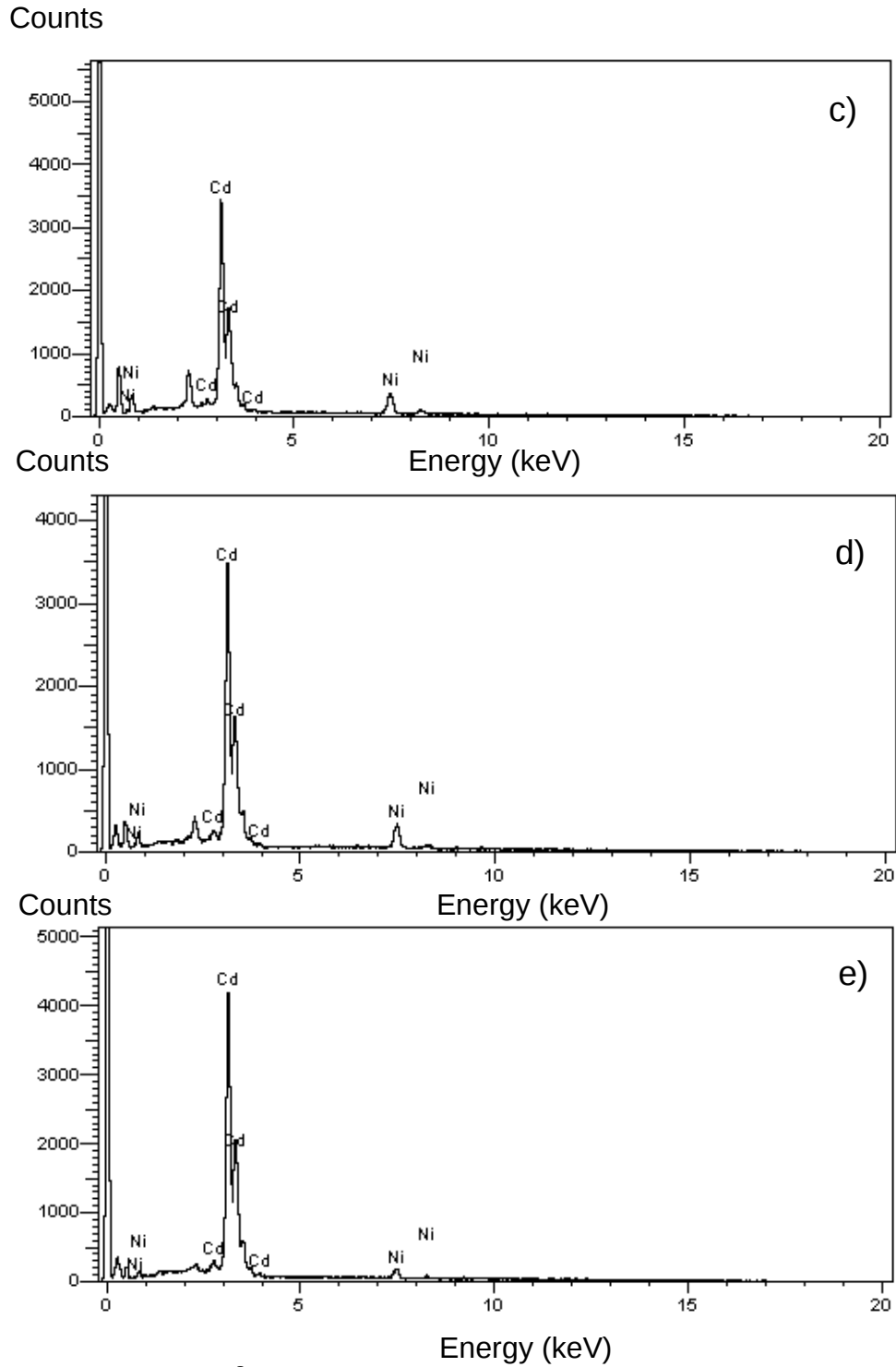
4.1.13. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX Analizleri) ve Dalga Boyu Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF Analizleri)

Şekil 4.53.e’ de değişik mol oranlarında (1,0 Şekil 53.a, 0,5 Şekil 53.b, 0,1 Şekil 53.c ve 0,05 Şekil 53.d) Cd^{2+} içeren ikili kaplamaların EDX spektrumları verilmektedir. Spektrumlarda kaplamalarda her metale ait pikler görülmektedir.

Yüzeyde metal kaplamalar başarıyla oluşturulmuştur. Çizelge 4.7’ de EDX ve XRF analizlerinden elde edilen metallerin bileşimleri verilmektedir. Üçlü kaplamalardaki çinko içeriği EDX yöntemi (özellikle Zn miktarları) ile çok düşük çıktığından dolayı daha hasas olan XRF tekniği kullanılmıştır. EDX analizleri yüzeyin tamamını temsil etmezken (iki bölgenin ortalaması), XRF analizleri yüzeyin tamamını temsil etmektedir.



Devamı



Şekil 53. 100 mA cm⁻² (a-d (a: 10:1,0, b: 10:0,5, c: 10:0,1 ve d: 10: 0,05)) ve 80 mA cm⁻² (e: 10:0,1) akım yoğunluğunda banyo çözeltideki farklı mol oranlardaki Cd²⁺ çöktürülmesi ile elde edilen C/NiCd elektrotlarının EXD spektrumları.

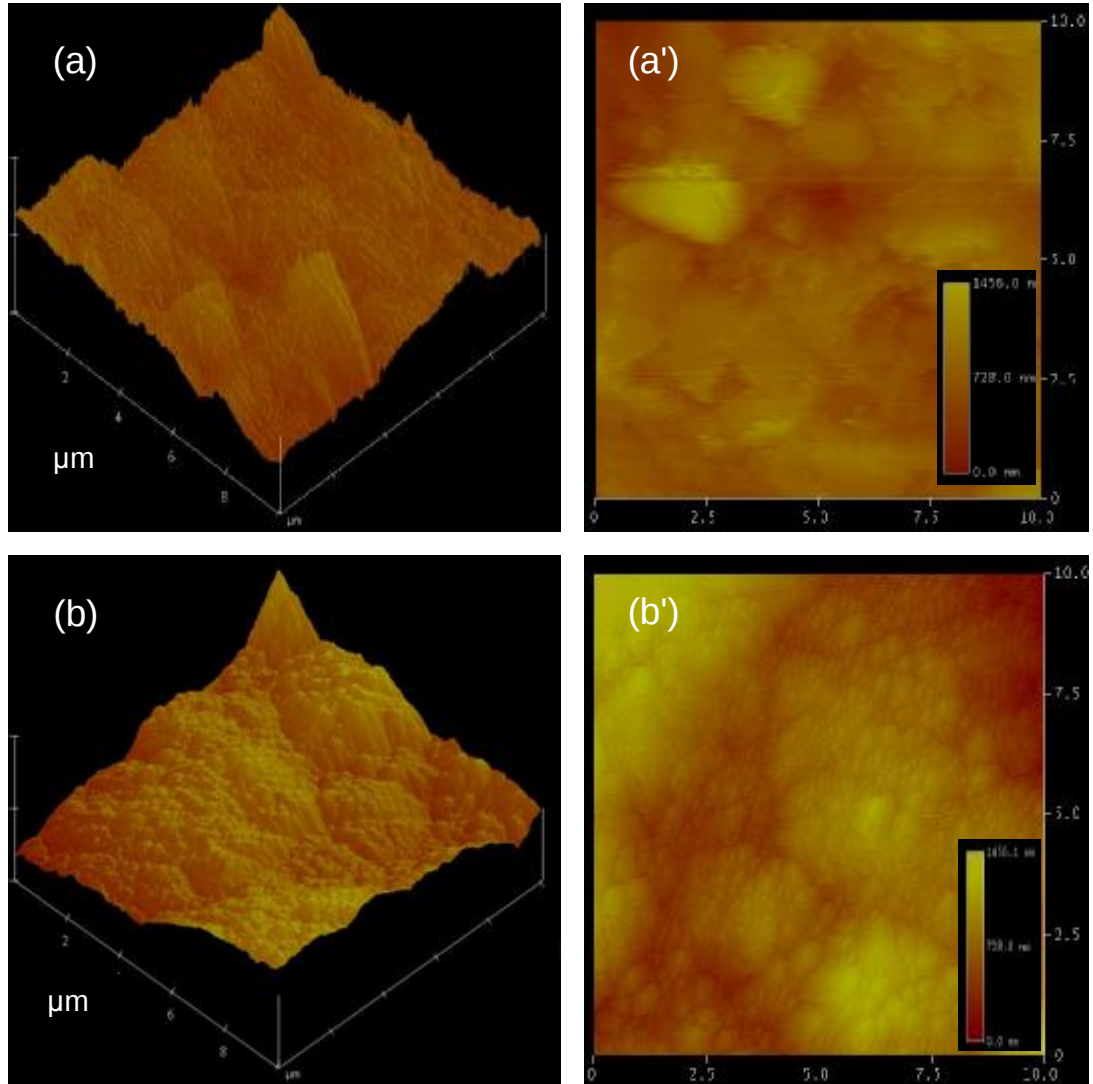
Çizelge 4.7. Elektrot yüzeylerinin EDX ve XRF (C/NiCdZn için) yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri

Kaplama Koşulları		Elektrotlar	% Ni	% Cd	% Zn
100 mA cm ⁻²		C/NiCd (10:1,0)	22,44	77,56	-
		C/NiCd (10:0,5)	12,09	87,91	-
		C/NiCd (10:0,1)	22,37	77,63	-
		C/NiCd (10:0,05)	18,80	81,20	-
80 mA cm ⁻²		C/NiCd (10:0,1)	8,16	91,84	-
80 mA cm ⁻²	Zn uzaklaştırılmadan	C/NiCdZn (10:0,1:1,0)	13,869	83,023	3,108
		C/NiCdZn (10:0,1:0,5)	9,441	88,455	2,104
		C/NiCdZn (10:0,1:0,1)	23,691	74,543	1,767
		C/NiCdZn (10:0,1:0,005)	9,393	89,508	1,099
80 mA cm ⁻²	Zn uzaklaştırıldıktan sonra	C/NiCdZn (10:0,1:1,0)	9,249	88,950	1,802
		C/NiCdZn (10:0,1:0,5)	14,653	83,792	1,555
		C/NiCdZn (10:0,1:0,1)	25,812	72,670	1,518
		C/NiCdZn (10:0,1:0,005)	6,755	92,917	0,328

Çizelge 4.7 incelendiğinde ikili kaplamalardaki Cd miktarı Ni miktarından daha yüksek çıkmıştır. Bu durum kadmiyumun kaplama esnasında indirgenme hızı ile ilişkilidir. Ayrıca kadmiyumun kristal boyutu nikelin kristal boyutundan daha büyük olduğu için tüm ikili NiCd ve üçlü NiCdZn elektrotlarında Cd içeriği yüksek çıkmıştır. Üçlü kaplamalardaki Zn nin uzaklaştırılması sonucu Zn tamamen yüzeyden uzaklaşmayıp, bir miktar yapıda kalmıştır. Banyo çözeltisindeki Zn miktarının kademeli olarak azaltılması hem Zn uzaklaştırılmamış hem de Zn uzaklaştırılmış elektrotlardaki Zn içeriğini kademeli olarak azaltmıştır.

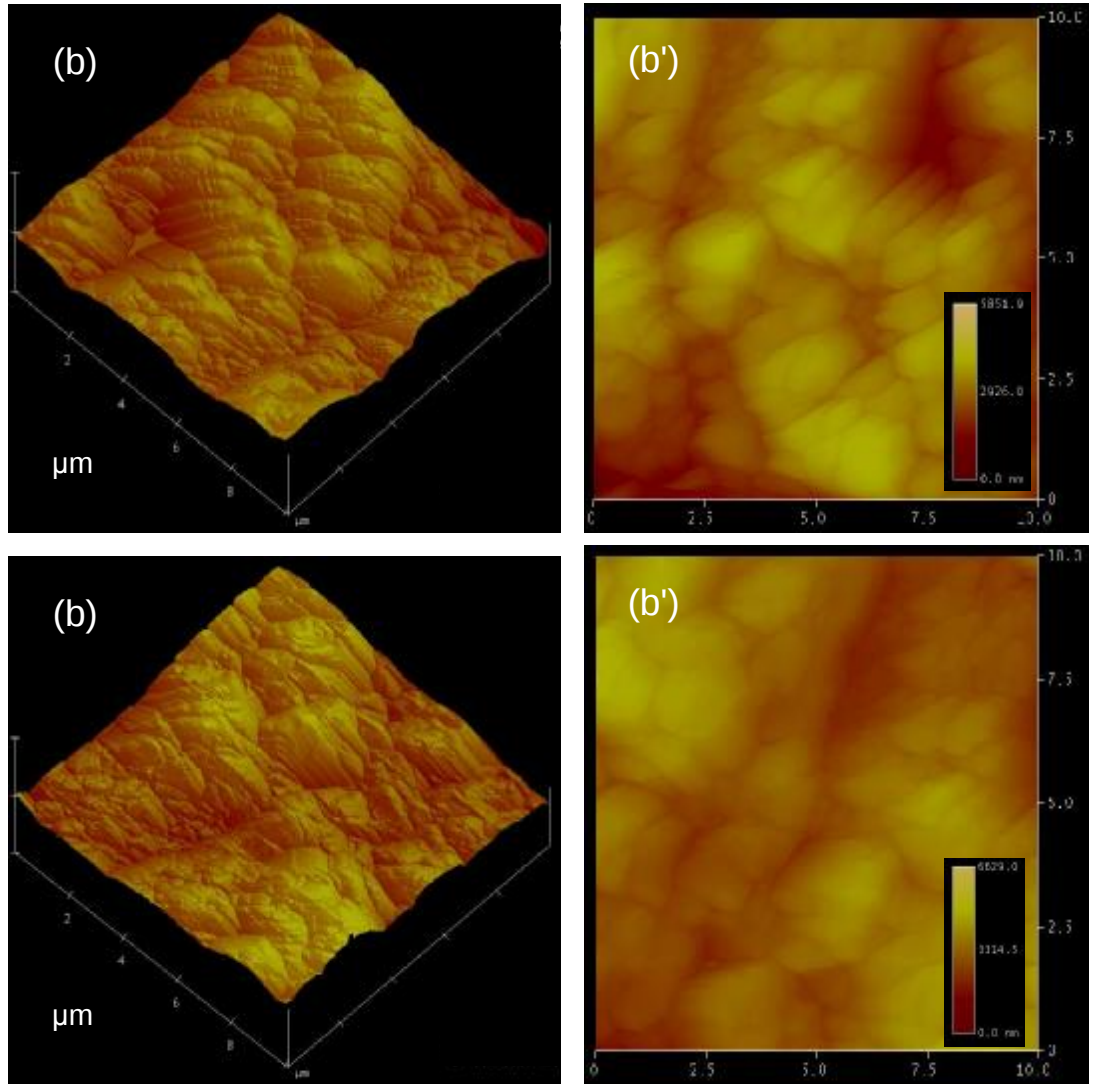
4.1.14. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) Görüntüleri

Şekil 4.54' de C ve C/Ni elektrotların AFM görüntüleri verilmektedir. Karbonun yüzeyi mikro yapraklı yapısından dolayı görüntüde bazı yerlerde girinti ve çıkıntılar oluşmuştur. Nikel kaplı grafitin AFM görüntüsünde ise aynı SEM görüntülerinde olduğu gibi yüzeyde girinti ve çıkıntılar gözükmemekte ve küresel yapılar (yumru) burada da oluşmuştur.



Şekil 4.54. C (a) ve C/Ni (b) elektrotların 3 boyutlu (a,b) ve 2 boyutlu (a',b') AFM görüntüleri.

AFM analizleri ile yüzeyin porözitesi ölçülebilmektedir. Bu nedenle C için ölçülen yüzey porözite değeri 157 nm, C/Ni için ise 143 nm' dir. Grafit, nikel ile kaplandığında yüzeye sıkı tutunan ince bir nikel filmi olduğundan dolayı porözitesi düşmüştür.



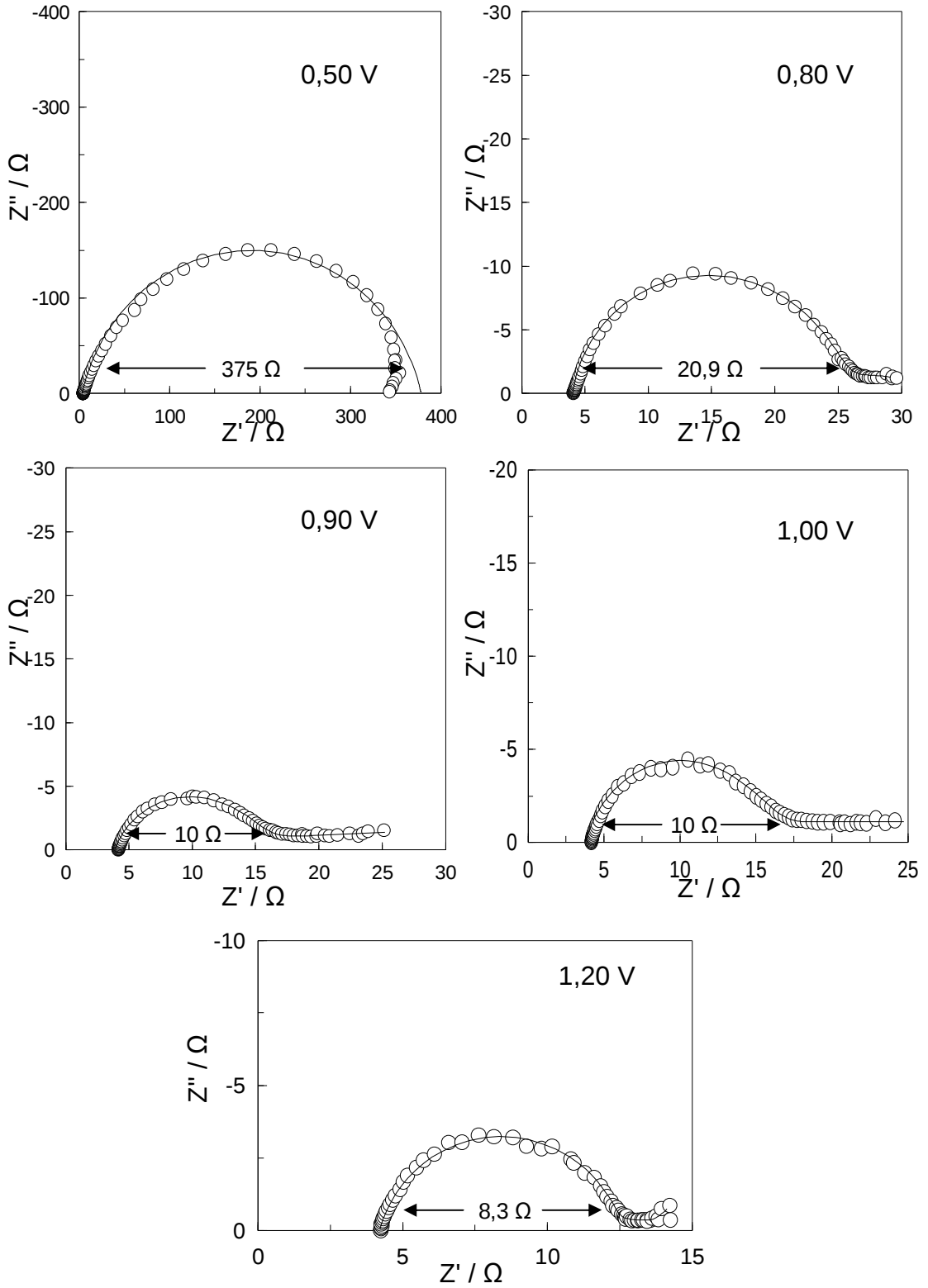
Şekil 4.55. C/NiCd (10:0,1) (a) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) (b) elektrotların 3 boyutlu (a,b) ve 2 boyutlu (a',b') AFM görüntüleri.

C/NiCd (10:0,1) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotlarının AFM görüntüleri Şekil 4.55' de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde her iki kaplamanın yüzey yapısı nikel kaplı grafitten ve çıplak grafitten çok daha farklı olduğu görülmektedir. Her iki elektrotta yüzeyde girinti ve çıkıntılar ile tepeye benzeyen yapılar oluşmuştur. Elektrotlar için ölçülen porözite değerleri C/NiCd (10:0,1) için 486,51 nm, C/NiCdZn (10:0,1:0,5) için ise 539,80 nm'dir. Görüldüğü gibi üçlü kaplama da ki Zn uzaklaştırıldığı zaman yüzey yapısı değişerek porözitenin artmasına neden olmuştur. Yüzeydeki gözenekliliğin artışı voltamogramlardan elde edilen sonuçlarda olduğu gibi metanol oksidasyonunu katalizediğinin bir kanıtıdır. Yüzey yapısının poröz

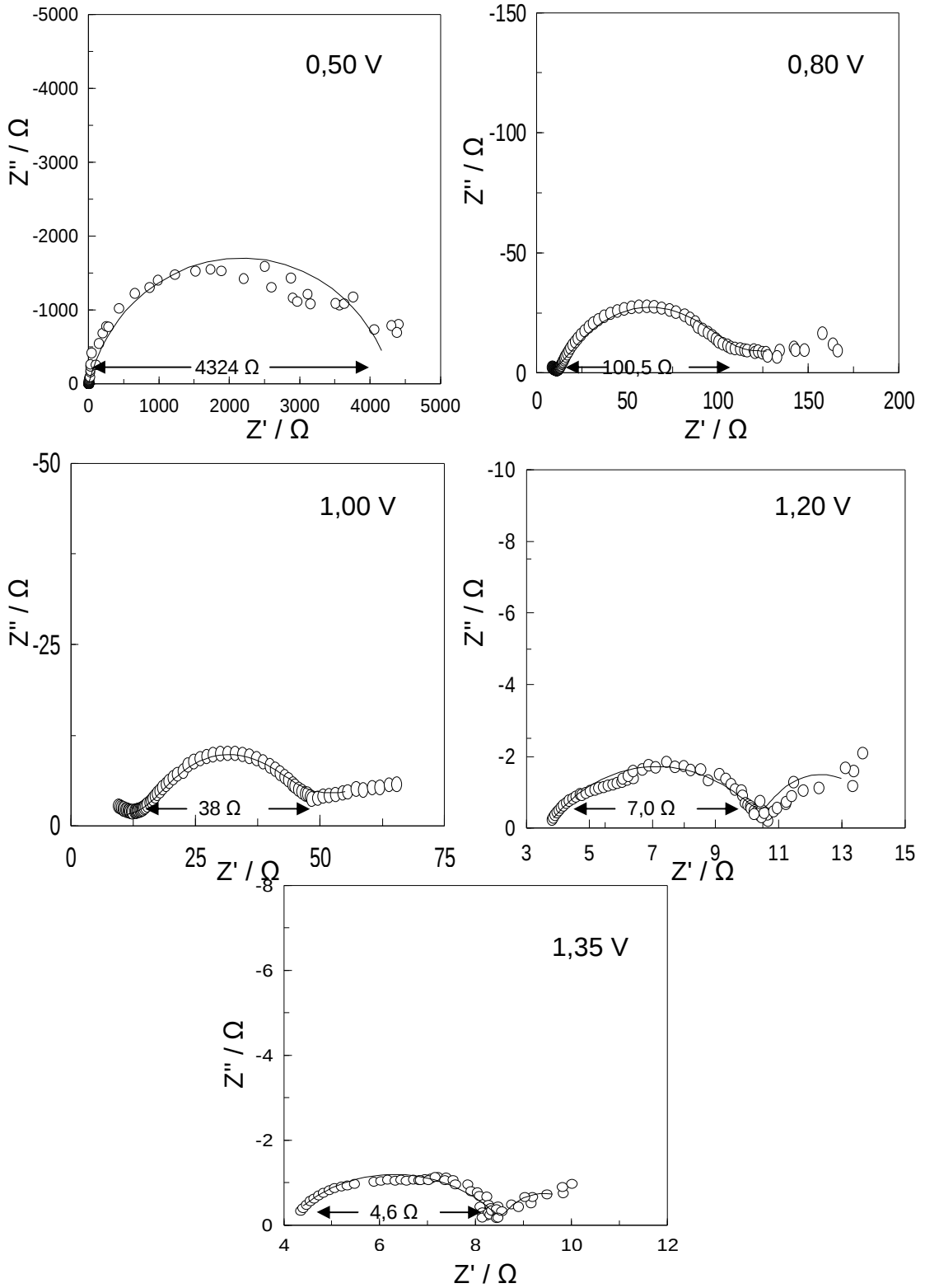
olması, elektrokatalitik aktif yüzeylerin Zn uzaklaşması sonucu artması ve sistemde oluşan elektronik etkileşim gibi nedenlerden dolayı katalitik etkinlik artmıştır.

4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Grafit elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonunun olduğu değişik potansiyellerde (0,50, 0,80, 0,90, 1,00 ve 1,20 V) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekil 4.56'dan görüldüğü gibi tüm Nyquist eğrilerinde basık bir lup ile hafif lineer kısımların olduğu görülmektedir. Elde edilen eğrilerin yarım daireden sapması grafit yüzeyinin pürüzlü olduğunu göstermektedir. Nyquist eğrilerinde görülen tek lup yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini, lineer kısım ise olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Erbil 1988). Ayrıca, lineer kısım, yüzey dolayında diffüz tabaka içindeki yığılmadan kaynaklanmaktadır (Erbil 1988, Mahjani ve ark, 2010, Nagashree ve ark, 2010). Şekil 4.56' da ki eğriler incelendiğinde düşük potansiyellerde dirençlerin yüksek olduğu söylenebilir. Karbon malzemeler düşük zehirlenme etkisine ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Bu sebepten dolayı özellikle 0,50 V'ta direncin yüksek olduğunu görüyoruz. Potansiyel arttıkça eğrilerin yarıçaplarında azalma görülmektedir. Yani metanol oksidasyonu arttıkça polarizasyon dirençlerinde düşme olmaktadır. Düşük potansiyellerde metanol oksidasyonu için yüksek dirençler sistemde mevcuttur.



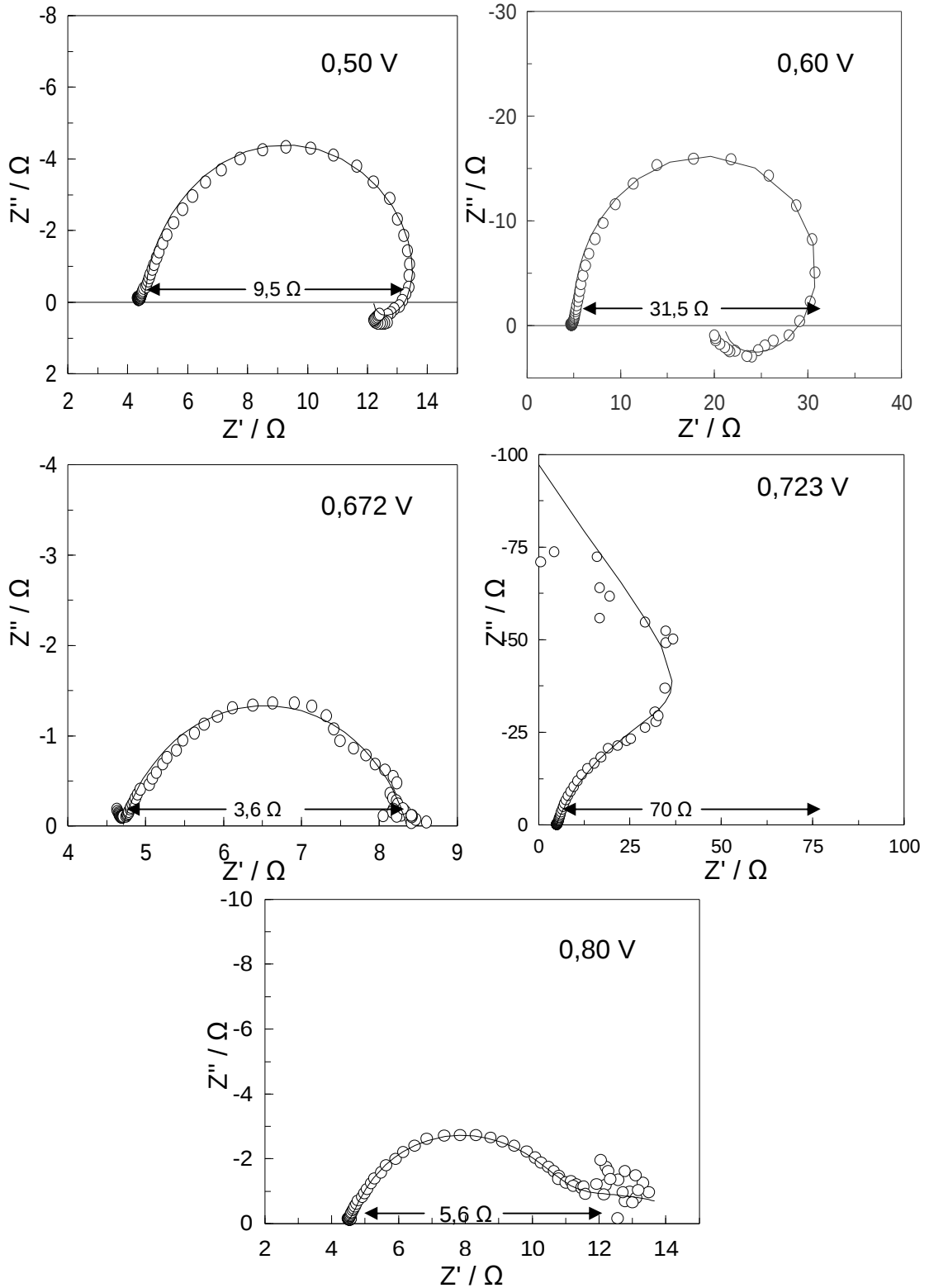
Şekil 4.56. Grafit elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,90, 1,0 ve 1,20 V'ta alınan Nyquist diyagramları.



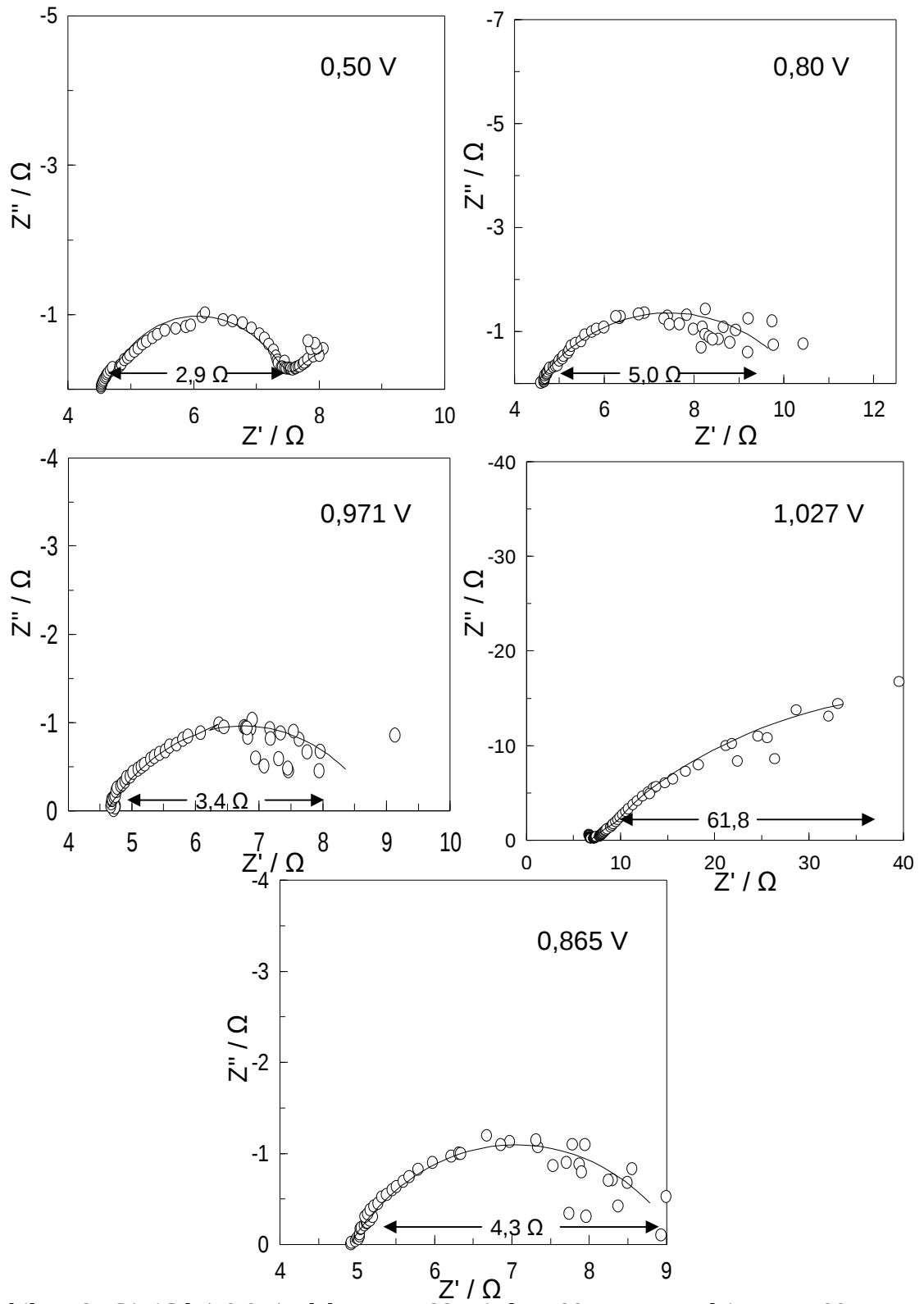
Şekil 4.57. C/Cd elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,10, 1,20 ve 1,35 V'ta alınan Nyquist diyagramları.

C/Cd elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonun olduğu farklı potansiyellerde (0,50, 0,80, 1,0, 1,20 ve 1,35 V) elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.57'de verilmektedir. Bilindiği gibi kadmiyum metali korozyona karşı dirençlidir. Bu nedenle elde edilen direnç değerleri özellikle düşük potansiyellerde son derece yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.57'e göre Nyquist eğrilerinde düşük potansiyellerde tek lup oluşurken, artan potansiyelle birlikte düşük frekans bölgesinde küçük lup oluştuğu görülmektedir. Bu luplar oksidasyon sırasında oluşan ara ürünlerin direncine karşılık gelmektedir. Farklı potansiyellerde metanollü ortamda elde edilen dirençlerin bu elektrot üzerinde yüksek olmasından metanol oksidasyonun yavaş gerçekleştiği sonucu çıkarılabilir.

C/Ni elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonun olduğu farklı potansiyellerde (0,50, 0,60, 0,672, 0,723 ve 0,80 V) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.58'de verilmektedir. Metanollü ortamda potansiyelin değişmesiyle birlikte elektrotun davranışı değişmektedir. 0,50 ve 0,60 V'ta yüksek frekans bölgesinde yük transfer ve diffüz tabaka direncine karşılık gelen bir lup ile düşük frekans bölgelerinde ise indüktif davranışın olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde oluşan indüktif etki, yeniden oluşan aktif bölgelerin relaksa (durulması) olması (Barsoukov ve ark, 2005, Armstrong ve ark, 1972) ve aktif bölgelerde elektroaktif türlerin yeniden oluşması ile ilgilidir (Armstrong ve ark, 1972). 0,672 V'ta alınan impedans eğrisi metanol oksidasyon pik potansiyelini göstermektedir. Bu potansiyelde eğri tek lupa dönüşerek, Polarizasyon direnci (R_p) değeri oldukça düşmüştür. Direncin düşük olması metanol oksidasyonun hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Pik potansiyelinden itibaren Nyquist eğrilerinde hafif ters dönmeler olmuştur. Eğrilerdeki bu ters dönmeler yüzeyin kısmen de olsa pasifleşmesiyle ilgilidir (Wu ve ark, 2004). Oksidasyon sırasında yüzeye adsorlanan CO_{ads} türleri OH^- iyonları ile birlikte yüzeyin pasifleşmesine neden olmaktadır (Sing ve ark, 2002). Dolayısıyla adsorbe CO, yüzeyi pasifleştirerek direncin artmasına neden olmuştur. 0,80 V'tan itibaren eğrilerde tek lup oluşmakta ve dirençler yeniden düşmektedir. Düşük frekans bölgelerinde ara üründen kaynaklanan bir frekans saçılması görülmektedir.



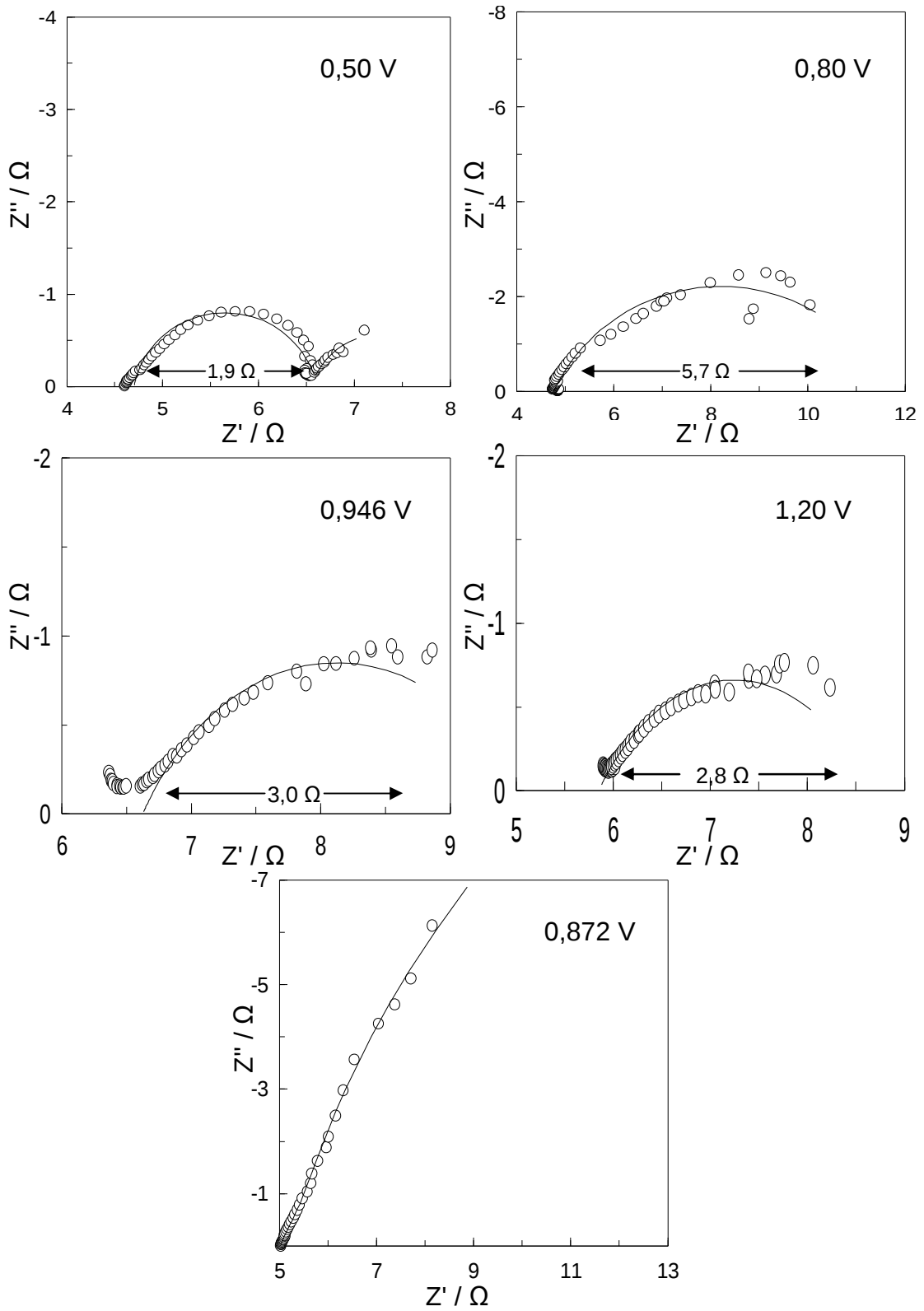
Şekil 4.58. C/Ni elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,60, 0,672, 0,723 ve 0,80 V'ta alınan Nyquist diyagramları.



Şekil 4.59. C/NiCd (10:0,1) elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,971, 1,027 ve 0,865 V'ta alınan Nyquist diyagramları.

C/NiCd (10:0,1) elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonun olduğu değişik potansiyellerdeki (0,50, 0,80, 0,971, 1,027 ve 0,865 V) Nyquist diyagramları Şekil 4.59'da verilmektedir. Genel olarak potansiyelin değiştirilmesi Nyquist eğrilerinde pek fazla bir değişmeye neden olmamıştır. 0,50 V'ta yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde hafif açılal kısım görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan basık yarım daire yük transferini ve difüzyon tabaka direncini içermektedir. Düşük frekansta oluşan açılal kısım ise oksidasyonun bu bölgede difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Barsoukov ve ark, 2005). Bu potansiyelde direnç değeri oldukça küçüktür. 0,971 V pik potansiyelinde alınanan impedans eğrisi olup, sadece tek lupun olduğu Şekil 4.59'dan görülmektedir. Artan potansiyel ile birlikte direnç değerlerinde artış meydana gelmiştir. C/NiCd (10:0,1) elektrotun dönüşümlü voltamogramdan (Şekil 4.30) geri taramada oluşan methanol oksidasyon pik potansiyelinde (0,865 V) alınan impedans eğrisine bakıldığında sadece tek bir basık yarım dairenin olduğu ve direncin bu bölge de düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.59).

C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonun olduğu farklı potansiyellerde (0,50, 0,80, 0,946, 1,20 ve 0,872 V) elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.60'da verilmektedir. Eğriler incelendiğinde 0,5 V'ta, C/NiCd (10:0,1) elektrotta olduğu gibi yüksek frekansta tek lup, düşük frekans bölgesinde hafif açılal kısım görülmektedir. Yük transfer direnci ile difüzyon tabaka direncine karşılık gelen ilk luplar karşılaştırıldığında C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun direnç değerinin düşük olduğu görülmektedir. İlerleyen potansiyellerde dirençlerde hafif artış meydana gelmiştir. 0,946 V'ta alınan eğri dönüşümlü voltamogramda (Şekil 4.41) ileri taramada oluşan metanol oksidasyon piki ile 0,872 V'ta alınan eğri ise geri taramada oluşan oksidasyon pikine karşılık gelen impedans eğrilerini göstermektedir. İleri taramada bu potansiyelde tek lup oluşmuştur ve dirençler C/Ni ve C/NiCd (10:0,1) elektrotlarının direnç değerlerine yakın olup, biraz daha azdır. Geri taramada elde edilen eğride açılal kısım oluşmuş, direncin yüksek olduğu söylenebilir.



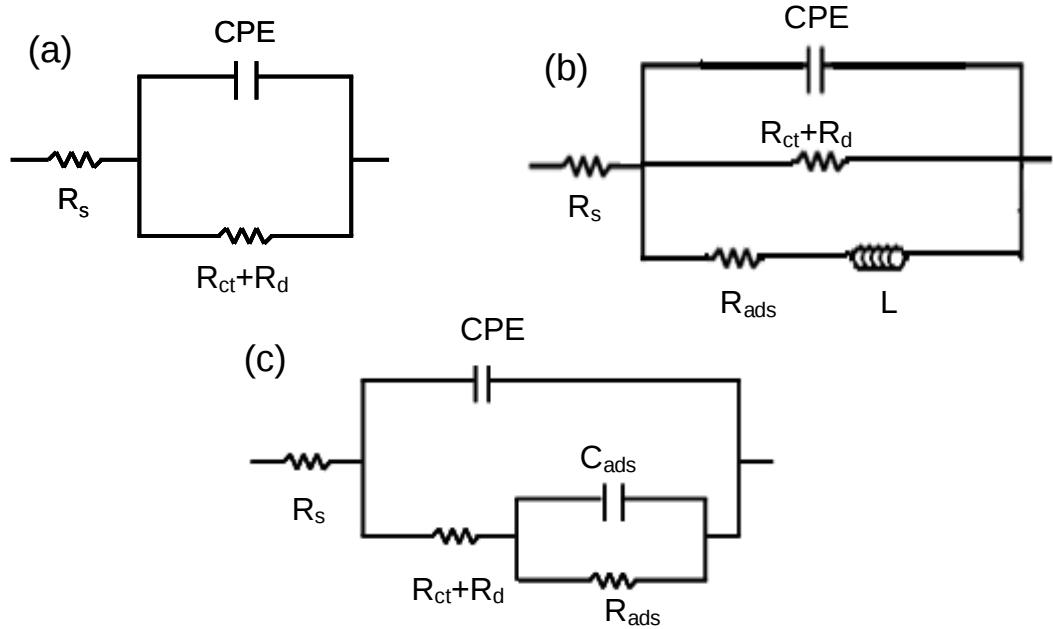
Şekil 4.60. C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50, 0,80, 0,946, 1,20 ve 0,872 V'ta alınan alınan Nyquist diyagramları.

Çizelge 4.8. C, C/Cd, C/Ni, C/NiCd (10:0,1) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotlarda 0,50 V' ta elde edilen Nyquist diyagramlarından elde edilen elektrokimyasal parametreleri.

Elektrotlar	R_s Ω	CPE_1 / F (10^{-3})	n_1	$R_{ct}+R_d$ Ω	CPE_2 F	n_2	R_{ads} Ω	L Hz
C	3,11	0,062	0,86	375	-	-	-	-
C/Cd	4,01	0,0307	0,83	4324	-	-	-	-
C/Ni	4,55	0,810	0,95	9,5	-	-	39,1	3,1
C/NiCd	4,59	3,870	0,75	2,93	2,038	0,65	2,97	-
C/NiCdZn	4,70	5,873	0,89	1,89	2,928	0,89	1,28	-

Çizelge 4.8' de Şekil 4.61' de ki devrelerden elde edilen impedans parametreleri verilmektedir. Çizelge de ki n değerleri 0 ile 1 aralığında olup, bu değer aralığı ideal bir kapasitörden sapmayı ifade etmektedir. Deneysel verileri daha iyi fit edebilmek için çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) yerine sabit faz elementi (CPE) kullanılmaktadır (Danaee ve ark, 2008 ve Chakraborty ve ark, 2006). CPE; lokal dielektrik sabitinin düşmesi ya da elektriksel çift tabakanın kalınlığının artmasıyla ilişkilidir. Elde edilen verilerden, C' dan C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektroda doğru gidildikçe CPE değerlerinin arttığını görmekteyiz. CPE değerlerinin artmasının nedeni bu potansiyelde metanol oksidasyon reaksiyonunun Faradaik reaksiyon şeklinde ilerlediğini ve böylelikle elektrotun katalitik etkinliğinin artmasıyla ilişkili olduğu söylenebilir (Zielinska ve ark, 2009). En yüksek adsorpsiyon kapasitansı ve en düşük adsorpsiyon direncine sahip elektrot C/NiCdZn (10:0,1:0,5) olduğu elde edilen verilerden söylenebilmektedir (Çizelge 4.8). Metanol 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 C ve C/Cd elektrotların direncinin yüksek oluşu, oksidasyon kinetiğinin bu elektrotlar üzerinde yavaş olduğunu göstermektedir. Grafit elektrot katalitik etkinliği yüksek nikel ile kaplandığında oksidasyon kinetiğini arttırarak oksidasyonu hızlandırmıştır. İkili NiCd (10:0,1) elektrot üzerinde bu etkinlik daha da artmıştır. Üçlü NiCdZn (10:0,1:0,5)

elektrotundan Zn uzaklaştırıldığında daha poröz yüzey elde edilmiş olup, elektroaktif bölgeler artarak oksidasyon kinetiğini hızlandırdığı direncin düşmesi ve CPE değerlerinin artması ile açıklanabilmektedir.



R_s : Çözelti direnci, R_{ct} : Yük transfer direnci, R_d : Diffüz tabaka direnci, R_{ads} : Elektroaktif türlerin direnci, CPE: Sabit faz elementi, L: İndüktans.

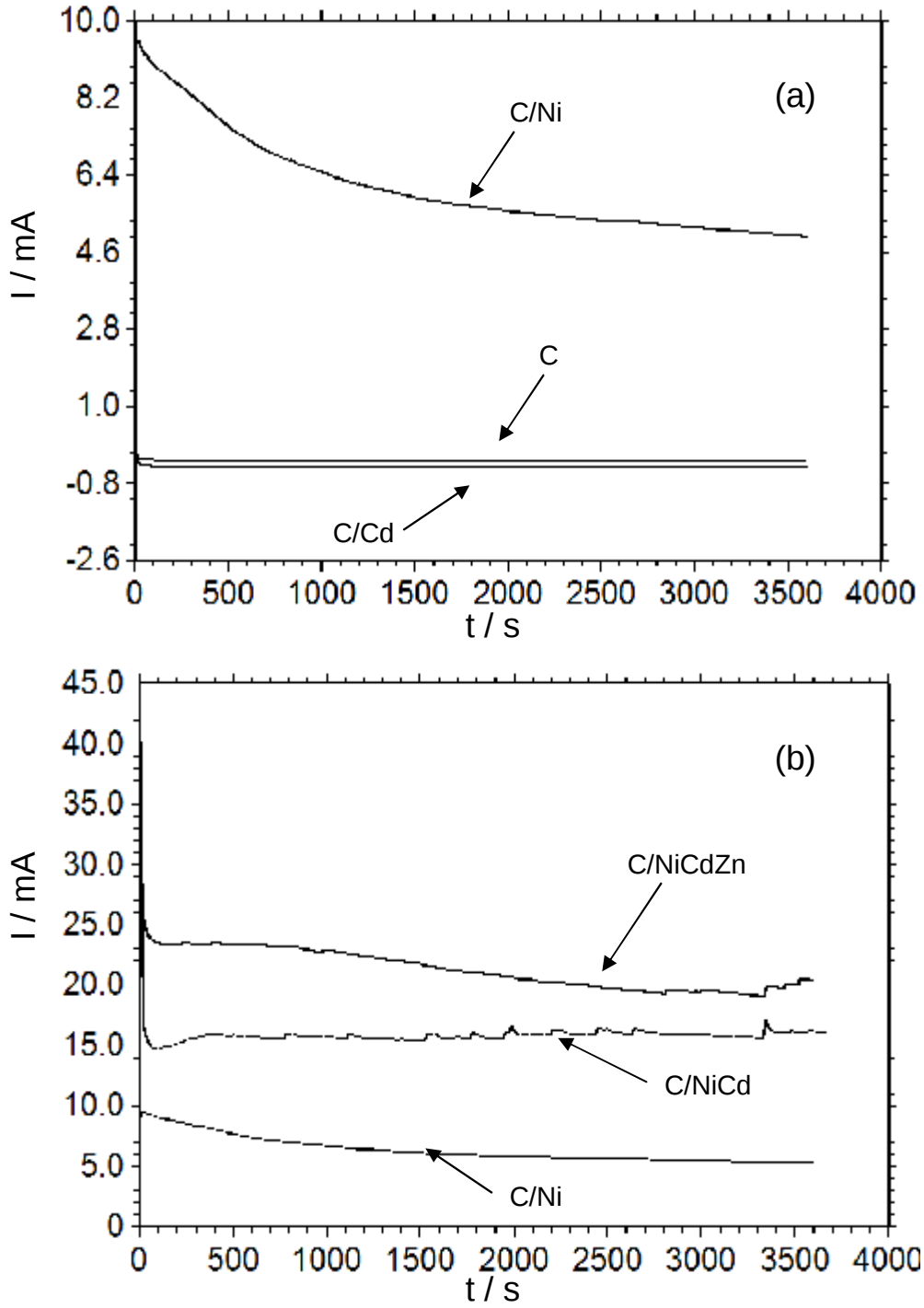
Şekil 4.61. 298 K' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V için grafit/çözelti ara yüzeyini temsil eden elektronik eşdeğer devre modelleri, a: C, b: C/Ni ve c: C/NiCd (10:0,1), C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotları için.

Şekil 4.61' de 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 0,50 V'ta alınana Nyquist eğrilerine karşılık gelen eşdeğer devre modelleri verilmektedir. Nyquist eğrileri uygun eşdeğer devre modelleri önerilerek ZView programı kullanılarak fit edilmiştir.

4.3. 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH Ortamda Elektrotların Zamanla Kararlılık Testleri

Kronoamperometrik ölçümler ile maksimum akım değerlerinin elde edildiği potansiyel değerinde, akım değerlerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Yapılan bu ölçüm ile metanol elektrooksidasyonunda katalizör olarak kullanılan elektrotların kararlılıkları hakkında yorum yapılabilmektedir. Bu nedenle 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 0,50 V' ta 3600 saniye boyunca zamanla akımın değişimi incelenmiştir. C, C/Cd ve C/Ni ile C/NiCd (10:0,1) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotlarda elde edilen akım-zaman değişimleri Şekil 4.62.a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.62.a incelendiğinde C ve C/Cd elektrotlarının 3600 s boyunca bazik ortamda akım başlangıçta hızla düşmekte ve zamanla sabit bir değerde kalmaktadır. Bu elektrotlar üzerinde ölçülen akım değerleri mikroamper düzeyinde olmaktadır. Grafit elektrot nikel ile kaplandığında akım daha yüksek olmakta ve kararlılık testinin başlarında akımlarda keskin düşüşün olduğu, ilerleyen zamanda akımların hemen hemen değişmediğini şekilden görmekteyiz. Sistemdeki bu keskin düşüş, başlangıçta elektrot yüzeyi metanol oksidasyonu yüzey derişimi ve 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 (Antolini 2007). İkili NiCd (10:0,1) kaplamada (Şekil 4.62.b), akım zamanla değiştiği görülmektedir. Elektrotun metanollü ortamda 3600 s boyunca oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Yüzeyde Zn uzaklaştırılmış NiCdZn (10:0,1:0,5) elektrotun akım-zaman değişiminde (Şekil 4.62.b), başlangıçta akımlarda hafif düşme olurken, ilerleyen zamanla birlikte elektrotun akım değerlerinde bir miktar düşme olmasına rağmen NiCd (10:0,1) elektrota kıyasla akım değerleri yüksek olmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre tüm elektrotlar 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 3600 s boyunca zamanla kararlı bir yapı göstermiştir.



Şekil 4.62. C, C/Cd ve C/Ni (a), C/Ni, C/NiCd (10:0,1) ve C/NiCdZn (10:0,1:0,5) (b) elektrotların 1,00 M Metanol içeren 1,00 M KOH ortamda 0,50 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yakıt pilleri teknolojileri enerjiyi en etkin şekilde dönüştüren sistemler olması nedeniyle, teknolojik açıdan önemli bir çalışma alanını oluşturmaktadır. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pili çalışmalarında en öncelikli sırayı, kullanılan zarın seçiciliği, elektrolit yapısı ve katalizör seçimi almaktadır. Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinde anotta oksidasyon verimini arttırıp, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesinde verimi arttıran katalizör karışımı önemli olmuştur. Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetin düşürülebilmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenen özellikleridir. Seçilecek olan katalizörün metanolü yükseltgeme kapasitesi yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir. Günümüzde, çalışmaların bir kısmı anot yüzeyinde kullanılan katalizörleri geliştirmeye ayrılmış durumdadır. Elektrokatalizde yüzey alanının artması katalitik etkiyi de artırmaktadır. Kaplamaların yakıt pillerinde akış kanalları ve aynı zamanda akım toplayıcı olarak kullanılan grafit üzerinde oluşturulması açısından sistemi tamamlayacaktır.

Bu çalışmada grafit yüzeyinde kadmiyum ile katalitik etkinliği yüksek nikel ile birlikte çöktürülerek oluşturulan ikili NiCd kaplama ile yüzeydeki çinko uzaklaştırılarak yüzey alanı arttırılmış üçlü NiCdZn kaplamalarının metanol oksidasyonuna katalitik etkisi CV, EIS ve CA tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- Ø Grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkinliğini arttırmak için, grafit yüzeyi galvonostatik yöntem kullanılarak nikel ile kaplanmıştır. Bunun için en uygun kaplama koşulları, 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve $30 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlık olarak belirlenmiştir.
- Ø Metanol oksidasyonuna katalitik etkinliği arttırmak için nikel banyosuna farklı mol oranlarında Cd^{2+} iyonlarını içeren Cd tuzları ilave edilmiş, sisteme farklı akım yoğunlukları ve farklı kaplama süreleri uygulanarak en uygun ikili NiCd kaplama şartları belirlenmiştir. Bunun için en uygun koşullar, 15

dakika boyunca 80 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve $10:0,1 \text{ Ni}^{2+}:\text{Cd}^{2+}$ içeren banyoda yapılan kaplamalar olmuştur.

- Ø En uygun bileşimli ikili NiCd kaplama banyosuna farklı mol oranlarında çinko tuzları ilave edilmiş ve metanol oksidasyon etkinliği araştırılmıştır. Buna göre en uygun üçlü kaplamalar $10:0,1:0,5 \text{ Ni}^{2+}:\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ oluşturulan banyoda elde edilmiştir.
- Ø Her elektrot için farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Tarama hızının artması ile metanol oksidasyon ve nikel oksidasyon pik akım değerleri artmıştır. En yüksek tarama hızı olan 250 mV s^{-1} de en yüksek pik akımı değerinin olduğu görülmüştür. Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olduğu için tarama hızı arttıkça pik akımlarında artış olmuştur.
- Ø Her elektrot için 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 M Metanol derişimlerini içeren 1,00 M KOH içinde metanol oksidasyonuna derişimin etkisi çalışılmıştır. Derişimin artmasıyla oksidasyon kinetiği artmış ve buna bağlı olarak pik akımları artmıştır. OH^- iyonları derişiminin artmasıyla birlikte film içindeki NiOOH ' lerin CH_3OH moleküllerini daha hızlı okside etmektedir.
- Ø Her elektrot için 298, 303, 308, 313, 318 ve 323 K' de metanol oksidasyonuna sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Sıcaklığın artması ile reaksiyon kinetiği artacağından, metanol oksidasyon hızı artmıştır. Buna bağlı olarak en yüksek pik akımı çalışılan en yüksek sıcaklık olan 323 K' de olmuştur. Sıcaklıkla, oksidasyon pik akımlarının değişiminden Arrhenius eşitliği kullanılarak kaplamalı elektrotların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen bulgulardan en düşük E_a değeri $13,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ olup C/NiCdZn elektrotta olduğu belirlenmiştir. NiCdZn elektrotta E_a değerinin düşük olması ortamda bulunan türlerin daha hızlı oksidasyona uğradığını göstermektedir.
- Ø Dönüşümlü voltamogramlardan 298 K için her elektrotun oksidasyon pik akımları C/Ni için 30,02 mA, C/NiCd için 64,95 mA ve C/NiCdZn için 83,60 mA olarak ölçülmüştür. NiCdZn elektrotta metanol oksidasyonuna karşı katalitik etkinlik artmıştır.

- Ø Elektrotların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. C elektrot yüzeyinin düz ve mikro yapraklı bir yapıya sahiptir. Kadmiyumun grafit yüzeyine çöktürülmesiyle yapı değişerek kristalik hale dönüşmüştür. Nikel kaplı grafitte, yüzeye kaplanan nikel sıkı ve homojen dağılımlı olarak görülmektedir. Yapıda küresel (yumru) bölgeler oluşmuştur. İkili NiCd elektrotların SEM görüntüleri oldukça değişmiş olup, kaplama ince bir film şeklinde yüzeyi örtmüştür. C/NiCdZn elektrotlarda ise çinkonun uzaklaştırılması ile SEM görüntülerinde gözenekli bir yapı oluşmuştur.
- Ø Kaplı elektrotların metalik bileşimleri EDX ve XRF yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm C/NiCd elektrotları için EDX spektrumlarında her iki Ni ve Cd'un pikleri gözükmemektedir. C/NiCdZn elektrotlarının yüzey bileşimleri XRF yöntemi ile araştırılmış olup, Zn uzaklaştırılmış elektrotlarda Zn içeriği çok düşük çıkmıştır.
- Ø Yüksek çözünürlüklü AFM görüntülerinde ise elektrotlar için gerçek porözite değeri belirlenmiştir. En uygun bileşimli elektrotlar için ölçülen porözite değerleri C/Ni için 143 nm, C/NiCd için 486,51 nm, C/NiCdZn için ise 539,80 nm'dir. Yüzey yapısının poröz olması, katalitik etkinliğinin bir ölçütü olabilir.
- Ø Kaplanmamış grafit ve kaplı elektrotların metanol oksidasyonuna karşı gösterdikleri direnç EIS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Nyquist eğrilerinden grafit/çözelti ara yüzeyini temsil eden elektronik eşdeğer devre modelleri önerilmiştir. Metanol oksidasyonun gerçekleştiği 0,50 V'ta alınan impedans diyagramlarından, elde edilen eğriler her elektrot için farklılık göstermekte $R_{ct}+R_d$ direnç değerleri en düşük C/NiCdZn elektrotta ölçülmüştür. C ve C/Cd elektrotlarının dirençlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. C/NiCdZn elektrotta ölçülen dirençlerin düşük olması, yapıdaki çinkonun uzaklaştırılmasıyla elektroaktif bölgelerin artması ve buna bağlı olarak oksidasyon kinetiği hızlanmakta ve yük transferi direnci düşmektedir.
- Ø Elektrotların zamanla kararlılıklarının incelenmesi için kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. Elde edilen eğrilere göre C ile C/Cd elektrotlarının akım değerleri 3600 s boyunca düşük olmuştur. Grafitin nikel, nikel-

kadmiyum ve nikel-kadmiyum-çinko ile kaplamalarının oluşturulmasıyla akımlarda önemli derecede artış gözlenmiştir. En yüksek akım C/NiCdZn elektrotta elde edilmiştir.

Metanol sıvı bir yakıt olması ve düşük karbon içeriği nedeniyle oldukça önemli bir yakıttır. Metanolün yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak kullanımı ile elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Yakıt pillerinin veriminin artırılması ve fiyatının azaltılması ile cep telefonlarında, diz üstü bilgisayarlarda vb. birçok alanda yaygın bir şekilde kullanımı mümkün olacaktır. Metanol oksidasyonun daha verimli bir şekilde gerçekleştiği dayanıklı, ucuz ve aktif bir elektrot malzemesi oluşturulması amacıyla bu çalışmada hazırlanan C/NiCd ve C/NiCdZn elektrotlar metanollü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- ABDEL HAMEED, R. M., EL-KHATIB, K. M., 2010. Ni-P and Ni-Cu-P modified carbon catalysts for methanol electro-oxidation in KOH solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 2517-2529.
- ABDEL RAHİM, M. A., ABDEL HAMEED, R. M., KHALİL, M. W., 2004. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134: 160-169.
- ANDRE, L. SANTOS, DEMETRIUS P., OLIVI P., 2005. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films, *Electrochimica Acta*, 50: 2615–2621.
- 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.
- ANTOLINI, E., 2003. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. *Materials Chemistry and Physics*, 78: 563-573.
- _____, 2007. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II. Electrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74: 337–350
- ANTOLINI E., SALGADO J.R.C., GIZ M. J., GONZALEZ E. R., 2005. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 1213–1220.
- 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.

- ARICO, A. S., CRETU, P., BAGLIO, V., MODICA, E., ANTONUCCI, V., 2000. Influence of flow field design on the performance of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 91: 202-209.
- ASGARI, M., MARAGHEH, M. G., DAVARKHAH, R., LOHRASBI, E., GOLIKAND, A. N., 2011. Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel-cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, in press.
- BAGOTZKI, V. S., VASSILIEV, Y. B., KAZOVA, O. A., 1977. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 81: 229.
- BALDAUF, M., PREIDEL, W., 2001. Experimental results on the direct electrochemical oxidation of methanol in PEM fuel cells. *Journal of applied Electrochemistry*, 31: 781-786.
- BARD, A. J., 2001. ‘‘Electrochemical Methods Fundamental and Applications’’, John Wiley & Sons. Inc., Newyork, 856s.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*. Wiley & Sons. Inc., Newyork, 589-594.
- BARNARD, R., 1981. Cadmium in alkaline solution. *Journal of applied electrochemistry*. 11: 217-237.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley interscience, New jersey, 2005.
- BERKEM, A.R., 1984. *Elektrokimya*, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1993. *Elektrokimya*, Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- BIRIS, A.R., LUPU, D., DERVISHI, E., 2008. Hydrogen storage in carbon-based nanostructured materials, *Particulate science and technology*, 26: 297-305.
- BOCKRIS, J.O’M., CONWAY, B. E., 1980. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, 2: 167-173.
- BOCKRIS, J.O’M., REDDY, A. K. N., 1977. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1432.

- BOCKRIS, J.O'M., VEZİROGLU, T. N., 1983. Asolar economy for U.S.A. International Journal of Hydrogen Energy, 8: 323-340.
- BOCKRIS, J. O., REDDY, A.K.N., GAMBOA-ALDECO, M., 2000. Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodics, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1534s.
- BREITER, M. W., 1969. Electrochemical Processes in fuel cell,. Springer-Verlag, Berlin.
- BURSTEIN, G.T, BARNETT, CJ, KUCERNAK, A.R., WILLIAMS, K.R., 1997. Aspects of the anodic oxidation of methanol. Catalysis today 38: 425-437.
- CARRETEE, L., FRIEDRICH, K.A., STIMMING, U., 2000. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications.
- CASADEI, M. A., PLETCHER, D., 1998. The influence of conditions on the electrocatalytic hydrogenation of organic molecules. Electrochimica Acta, 33:,117–120.
- 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.
- CHO, E.A., JEON, U.S., HA, H.Y., HOUNG, S.A., OH, I., 2004. Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 125: 178-182.
- 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.
- CHENG, F., WANG, H., SUN, Z., NING, M., CAI, Z., ZHANG, M., 2008. Electrodeposited fabrication of highly ordered Pd nanowire arrays for alcohol electrooxidation. Electrochemistry Communications. 10: 798-801.
- ÇETİNKAYA S., Yakıt Pillerinin Otomotiv Güç Kaynağı Olarak Kullanılabilme Potansiyeli,http://w3.gazi.edu.tr/web/selimc/otosel/guncel/yakit_pili/yakit_pili.htm

- ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., 2002. “Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı”, 1.Ulusal Hidrojen Kongresi, Ankara.
- ÇETİNKAYA, M., KARAOSMANOĞLU, F., 2002. “Yakıt Pilleri ve Uygulamaları”, 3. Electrotech- Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi.
- 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.
- DEHRİ, İ., ERBİL, M., 1999. Application of semi-ellipse model in impedance studies of corrosion of 63-37 brass in neutral aqueous solutions containing sulphate, ammonium and chloride ions. British Corrosion Journal, 34: 299-303.
- DEHRİ, İ., ERBİL, M., 2000. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. Corrosion science, 42: 969-978.
- DEMİR, E., 2005. Nikel kaplı platin elektrotta bazik ortamda metil alkol oksidasyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- DICKS, A., LARMINIE, J., 2000. “Fuel cell Systems Explained”, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, İngiltere.
- “DMFC Information”, <http://www.andrew.cmu.edu/user/jfagan/sumdmfc2.html> .
- DOHLE, H., DIVISEK, J., JUNG, R., 2000. Process engineering of the direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 86: 469–477.

- DÖNER, A., 2008. Nikel-Bakır ve Nikel-Kobalt kaplı bakır elektrotlarda hidrojen eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- ELINDER, C.G., 1992. Cadmium as an environmental hazard, IARC Sci. Pub. 1118: 123-132.
- ENEA, O., 1990. Molecular structure effects in electrocatalysis—II. Oxidation of D-glucose and of linear polyols on Ni electrodes. *Electrochimica Acta*, 35: 375-378.
- 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.
- FERREIRA, A.C., GONZALEZ, E.R., TICIANELLI, E.A., AVACA, L.A., MATVIENKO, B., 1988. The effect of temperature on the water electrolysis reactions on nickel-based codeposits,. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18: 894-898.
- FLEISCHMANN, M., KORINEK K., PLETCHER, D., 1971. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 31: 39-49.
- FLEISCHMANN, T., H-KANSSON, C.H., LEVAN, A., 1971. Fluorescent marker chromosomes in malignant lymphomas. *Hereditas (Lund)* 69: 311-314.
- FLEISCHMANN, T., H-KANSSON, C.H., LEVAN, A., MSIIER, T., 1972. Multiple chromosome aberrations in a lymphosarcomatous tumor. *Hereditas (Lund)* 70: 243-258.
- FORSBERG, C. W. 2006. Future Hydrogen Markets for Large-Scale Hydrogen Production System. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- GARCIA-CONTRERAS, M. A., FERNANDEZ-VALVERDE, S. M., VARGAS-GARCIA, J. R., 2010. Pt, PtNi and PtCoNi film electrocatalysts prepared by chemical vapor deposition for the oxygen reduction reaction in 0.5 M KOH. *Journal of Alloys and Compounds*, 504: 425–428.
- GATOTYZKY, V. S., VASSILEIV, Y.B., 1967. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. *Electrochimica Acta*, 12: 1323.

- HASSAN, H.B., HAMİD, Z. A., 2011. Electroless Ni-B supported on carbon for direct alcohol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 849-856.
- HE, Z., CHEN, J., LIU, D., ZHOU, H., KUANG, Y., 2004. Electrodeposition of Pt–Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation. *Diamond & Related Materials*, 13: 1764-1770.
- HELI, H., JAFARIAN, M., MAHJANI, M.G., GOBAL, F., 2004. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 49: 4999-5006.
- HITZ, C., LASIA, A., 2001. Experimental study and modeling of impedance of the HER on porous Ni electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500: 213–222.
- HOLLAND, B. J., ZHU, J. G., JAMET, L., 2001, “Fuel cell technology and applications”, *Proceedings of australasian universities power engineering conference (AUPEC’2001)*, 23-26 September, Perth, Australia.
- Hidrojen Enerjisi Forumu, 2005, “Hidrojen Enerjisi”, http://sifirforum.net/forum/siyaset/hidrojen_enerjisit6557.0.html, (Erişim Tarihi: 18 Haziran 2007)
- KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve katodik tepkimeler için elektrokatalitik yüzeyli elektrot seçimi, Doktora Tezi. ADANA.
- KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2003. Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1213-1218.
- KUMASHIRO, R., HIROSHIBA, N., 2007. FET properties of chemically modified carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 1206–1208.
- KÖLELİ, F. 1992. ‘Elektrokimya’, Bassaray Basımevi, İzmir, 385s.
- KÖLELİ, F., RÖPKE, D., AYDIN, R., RÖPKE, T., 2011. Investigation of N₂-fixation on polyaniline electrodes in methanol by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41: 405-413.

- LAMY, C., LEGER, L.G., 1999. " Interfacial Electrochemistry", Marcel Dekker, 48, New York.
- LI, Z., KANDEL, H.R., 2008. Comparative Study on Different Carbon Nanotube Materials in Terms of Transparent Conductive Coatings. *Langmuir*, 24: 2655–2662.
- LIUANG F., LEE J. Y., ZHOU W. J., Segmented Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/RuNi nanorods as model bifunctional catalysts for methanol oxidation, *Heterometallic Nanorods as Oxidation Catalysts*, 2: 121-128.
- JAFARIAN, M., MOGHADDAM, R.B., MAHJANI, M.G., GOBAL F., 2006. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 913-918.
- JAFARIAN, M., BABAEE, M., GOBAL, F., MAHJANI, M. G., 2011. Electro-oxidation of alcohols on nickel dispersed in poly-o-aminophenol modified graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 652: 8-12.
- JANSSEN M. M. P., MOOLHUYSEN, J., 1977. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalysts for methanol fuel cells. *Journal of Catalysis*, 46: 289-296.
- JIANG, Q., JIANG, L., QI, J., WANG, S., 2011. Experimental and density functional theory studies on PtPb/C bimetallic electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 56: 6431-6440.
- MADURAIVEERAN, G., RAMAJ, R., 2007. A facile electrochemical sensor designed from gold nanoparticles embedded in three-dimensional sol–gel network for concurrent detection of toxic chemicals. *Electrochemistry Communications*, 9: 2051-2055.
- MAHJANI, M. G., EHSANI, A., JAFARIAN, M., 2010. Electrochemical study on the semiconductor properties and fractal dimension of poly ortho aminophenol modified graphite electrode in contact with different aqueous electrolytes. *Synthetic Metals*, 160: 1252-1258.

- MARIANA, M. V. M. S, NIELSON F.P.R., MARTIN, S. 2007. Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 425–429.
- 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.
- MERT, M. E., KARDAŞ, G., 2011. Electrocatalytic behaviour of NiBi coatings for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 9190– 9194.
- MENDEZ-ARMENTA, M., RIOS, C., 2007. Cadmium neurotoxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23: 350-358.
- NAGASHREE, K.L., AHMED, M.F., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified polyaniline in alkaline medium. *Synthetic Metals*, 158: 610-616.
- NAGASHREE, K. L., RAVIRAJ, N. H., AHMED, M. F., 2010. Carbon paste electrodes modified by Pt and Pt-Ni microparticles dispersed in polyindole film for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 55: 2629-2635.
- 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.
- “Plamen Electrochemical Engineering Group”, <http://www.unm.edu/~elchem>.
- “2002 Fuel Cell Seminar”, http://www.gofuelcell.com/agenda_thursday.html.
- OKINAKA, Y., BARD, A.J., PARSONS, R., JORDAN, J. (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker, New York, 1985, p. 257.

- PALANIAPPA, M, BABU, GV, BALASUBRAMANIAN, 2007. K. Electroless nickel–phosphorus plating on graphite powder. *Materials Science and Engineering*, 471: 165–168.
- 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.
- PARSONS, R., T. VAN DER NOOT, 1988. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257: 9-45.
- PETRII, O. A., PODLOVCHENKO, B. I., FRUMKIN, A. N., LAL, H., 1965. The behavior of platinized-platinum and platinum-ruthenium electrodes in methanol solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 10: 253.
- POURBAIX, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE Pub., Houston.
- RAMASAMY MANOHARAN, JOGHEE PRABHURAM, 2001. Possibilities of prevention of formation of poisoning species on direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 96: 220-225.
- RAZMI, H., HABIBI, E., HEIDARI H., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 53: 8178–8185.
- ROSALBINO, F., MACCIO, D., ANGELINI, E., SACCONI, A., DELFINO, S., 2005. Electrocatalytic properties of Fe–R (R=rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*. 403: 275-282.
- RUDNIK, E, KOKOSZKA, K, LAPSA, J., 2008. Comparative studies on the electroless deposition of Ni–P, Co–P and their composites with SiC particles. *Surface and Coatings Technology*, 202: 2584–2590.

- RYDH, C.J., KARLSTRÖM M., 2002. Life cycle inventory of recycling portable nickel–cadmium batteries resources. *Conservation and Recycling*, 34: 289-309.
- RYDH, C.J., SVARD B., 2003. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. *Science of the Total Environment*, 302: 167-184.
- SAIDMAN, S.B., VILCHE, J.R., ARVIA, A.J., 1987. Non-stationary electrochemical response of polycrystalline cadmium in sodium hydroxide solutions. *Electrochimica Acta*, 32: 395-409.
- SALIMI, A., ROUSHANI, M., 2005. Non-enzymatic glucose detection free of ascorbic acid interference using nickel powder and nafion sol-gel dispersed renewable carbon ceramic electrode. *Electrochemistry Communications*, 7: 879-887.
- SAMANT, P. V., FERNANDES, J. B., RANGEL, C. M., FIGUEIREDO, J. L., 2005. Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium *Catalysis Today*, 173: 102–103.
- 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.
- SHENG, Q., YU, H., ZHENG, J., 2007. Sol-gel derived terbium hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode: Electrochemical behavior and its electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 606: 39-46.
- SINGH, R. N., SINGH, A., ANINDITA, 2009. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*, 47: 271-278.
- _____, 2009. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3: 2052–2057.

- SIMPRAGA, R., TREMILIOSI-FILHO, G., QIAN, S.Y., CONWAY, B.E., 1997. In Situ Determination of The real area factor in H₂ evolution electrocatalysis at porous Ni-Fe composite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 424: 141-151.
- SIMIC, N., AHLBERG, E., 1998. Electrochemical, spectroscopic and structural investigations of the Cd|Cd(II) system in alkaline media. I. Cation effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 451: 237-247.
- SIMIC, N., AHLBERG, E., 1999. Electrochemical, spectroscopic and structural investigations of the Cd/Cd(II) system in alkaline media: 2. Concentration effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462: 34-42
- SOLMAZ, R., 2009. Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrokoksasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi. Doktora Tezi, ADANA.
- SPINACE, E.V., FARIAS, L.A., LINARDI, M., NETO, A. O., 2008. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. *Materials Letter*, 62: 2099-2102.
- STEELE, B.C.H., HEINZEL A., 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414: 345-352.
- SUGIMOTO, W., AOYAMA, K., KAWAGUCHI, T., MURAKAMI, Y., TAKASU, Y., 2005. Kinetics of CH₃OH oxidation on PtRu/C studied by impedance and CO stripping voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576: 215–221.
- ŞAHANALAN, İ., 2006, “Hidrojen Kullanım Alanları”, Yıldız Teknik Üniversitesi <http://hidrojen4.blogcu.com/> (Erişim Tarihi: 30Mayıs 2007).
- TANG, H., CHEN, J., NIE, L., LIU, D., DENG, W., KUANG, Y., YAU, S., 2004. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269: 26-31.
- TATLI, G., 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi için Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- TEHRANIL, R. M. A., ABGHANI, S., The nanocrystalline Nickel with catalytic properties on methanol oxidation in alkaline medium. *Fuel Cells*, 579-587.

- TELLİ, E., SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2011. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/NiZn Electrode in alkaline medium. *Russian Journal of Electrochemistry*, 47: 811-818.
- 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., MOMCILOVIC, J. D., DRAZIC, D. M., 1998. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 44: 1135-1145.
- TRIPKOVIC, A. V., POPOVIC, K. D., LOVIC, J. D., 2001. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C₁-C₄ alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 46: 3163-3173.
- TRIPKOVIC, A. V., 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.
- 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.
- ÜNERİ S., 1978. *Elektrokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- VAZE, A.S., SAWANT, S.B., PANGARKAR, V.G., 1997. Electrochemical oxidation of isobutanol to isobutyric acid at nickel oxide electrode: Improvement of the anode stability. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27: 584-588.
- VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H. A., 2005. *Handbook Of Fuel Cells Fundamentals Technology And Application* vol.2 Electrocatalysis, Wiley, 419-429.

- 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., LI, L., HU, L., ZHUANG, L., LU, J., XU, B., 2003. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. *Electrochemistry Communications*, 5: 662–666.
- 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, Y., SHENG, Z. M., YANG, H., JIANG, S. P., LI C. M., 2010. Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported PdAg towards methanol oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 10087-10093.
- WEININGER, L., BREITER, M.W., 1963. Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel. *Journal Electrochemical Society*, 110: 484-490.
- WEN, T. C, LIN S. M., TSAI J. M., 1994. Sulphur content and the hydrogen evolving activity of NiS_x deposits using statistical experimental strategies. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24: 233–238.
- WU, G., LI, L., XU, B-Q., 2004. Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalyst on methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 50: 1-10.
- YAMADA, K., 2002. “Energy Resource Issue and Direct Methanol Type Fuel Cell Battery”, SCEJ 33rd Fall Meeting, Hamamatsu, Japonya.
- 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.
- YILDIZ, A., GENÇ, Ö., BEKTAŞ, S., 1997. “Enstrümantal Analiz Yöntemleri”. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 356s.

- YONG-PING G., HUI H., WEN-KUI Z., 2007. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotubes/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17: 214-219.
- 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.
- 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.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Gaziantep ili İslahiye ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Cumhuriyet ilkokulunda, orta ve lise öğrenimini İslahiye Opet Anadolu lisesinde tamamladı. 2001 yılında başladığı Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı Yüksek Lisans öğrenimini 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl aynı bölümde doktora çalışmasına başladı.