

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat FARSAK

**METAL ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON NANOTÜP ELEKTROTTA
METANOL OKSİDASYONUN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON NANOTÜP ELEKTROTTA
METANOL OKSİDASYONUN ARAŞTIRILMASI**

Murat FARSAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

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

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

.....
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
ÜYE

.....
Yrd.Doç.Dr. Hülya KELEŞ
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: FEF2010YL54

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAL ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON NANOTÜP ELEKTROTTA
METANOL OKSİDASYONUN ARAŞTIRILMASI**

Murat FARSAK

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

Danışman :Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yıl: 2011, Sayfa:

Jüri : Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

:Prof. Dr. İlyas DEHRİ

:Yrd.Doç. Dr.Hülya KELEŞ

Bu çalışmada, metanolün elektrooksidasyonu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreler 1 M KOH içeren ortamda araştırılmıştır. Çalışma elektrotları olarak Grafit (Grafit), karbon nanotüp (CNT) enjekte edilmiş grafit (Grafit/CNT), nikel biriktirilmiş grafit (Grafit/Ni) ve nikel biriktirilmiş karbon nanotüp modifiyeli grafit (Grafit/CNT-Ni) elektrotlar kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Deneyler farklı sıcaklık, tarama hızı ve metanol derişiminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, Grafit/CNT-Ni'in, metanol oksidasyonunda Grafit/CNT ve Grafit/Ni elektrota göre etkin olduğu belirlenmiştir. Grafit/CNT-Ni elektrotta aktivasyon enerjisi 33,81 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler:Metanol, Elektrooksidasyon, Nikel biriktirme, Karbon Nanotüp, Dönüşümlü Voltametri

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF METHANOL OXIDATION ON METAL- DEPOSITED CARBON NANOTUBES ELECTRODE

Murat FARSAK

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2011, Pages:
Jury : Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ
: Assist. Prof. Dr. Hülya KELEŞ

In this study, the oxidation of methanol and some kinetic parameters related to the reactions of this oxidation were investigated in a medium of 1 M KOH. Graphite (Grafit), carbon nanotubes-enjeckted graphite (Grafit/CNT), nickel-coated graphite (Grafit/Ni) and carbon nanotubes modified graphite with nickel-coated electrodes (Grafit/CNT-Ni) were utilized as the working electrodes. Cyclic Voltammetry Technique was made use of for the identification of the kinetic parameters. The experiments were carried out under various heat, scanning rate and methanol oxidation. As a result of the study, of the electrodes used, Grafit /CNT-Ni was determined to more active than Grafit/CNT and Grafit/Ni electrodes. Activation energy of Grafit /CNT-Ni electrode was calculated as 33,81 kJ/mol in the methanol oxidation.

Key Words: Methanol, Electrooxidation, Nickel Deposition, Carbon Nanotubes, Cyclic Voltammetry

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi'ne ve çalışmalarına maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine Teşekkür ederim.

Üniversite eğitime başladığımdan bu yana bana sürekli güvenen, her zor işin altından kalkabileceğime inandıran, hayatımın akışını hep iyi yönde değiştiren çok değerli sayın hocam, danışmanım Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ'a bana harcadığı zaman ve çaba için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Hocalarım, Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. İlyas DEHRİ ve Yrd.Doç.Dr. Ramazan SOLMAZ'a teşekkür ederim.

Tezim süresince desteğini benden esirgemeyen sayın Ali DÖNER'e bana verdiği destek için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	29
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal.....	37
3.2. Metod	38
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	38
3.2.2. Karbon Nanotüp Süspansiyonunun Hazırlanması	38
3.2.3. Nikel Biriktirme	40
3.2.4. Kaplama Koşullarının Belirlenmesi	40
3.2.4. Dönüşümlü Voltamogramların Elde Edilmesi	41
3.2.5. Kronoamperometri.....	41
3.2.6. SEM Görüntüleri	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Grafit Elektrotta 1,00 M KOH İçerisinde Elde Edilen Voltamogramlar ve Değerlendirilmesi	43
4.2. Grafit/CNT Elektrotta Nikel Biriktirilmesi	44
4.3. Grafit/CNT-Ni Elektrotta 1,00 M KOH içerisinde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi	45
4.4. Grafit/CNT-Ni Elektrotta Metanol İçeren 1,00 M KOH çözeltisinde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi	47
4.5. Grafit/Ni Elektrotta 1,00 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Voltamogramlar ve Değerlendirilmesi	49

4.6. Grafit/Ni Elektrotta 1,00 M KOH ve Metanol İçeren Ortamda Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi	50
4.7. Hazırlanan Elektrotların Karakterizasyonu.....	52
4.8. Taramalı Elektron Mikroskopu Görüntüleri	60
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Nikelin Grafit/CNT üzerindeki biriktirilme süreleri ve miktarları	40
Çizelge 4.1. Biriktirilen nikellerin metanol oksidasyon potansiyelleri ve akımları ..	44
Çizelge 4.2. Grafit/CNT-Ni elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen metanol oksidasyon potansiyelleri ve akımları.....	56

Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları.....	5
Şekil 1.2. Tek tabakalı karbon nanotüpler (SWCNTs).....	20
Şekil 1.3. Çok tabakalı karbon nanotüpler (MWCNTs).....	23
Şekil 1.4. 298 K’de karbon-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı.....	23
Şekil 1.5. 298 K’de nikel-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı.....	25
Şekil 3.1. Karbon nanotüp yüzeyinin asitle aktive edilmesi (oksitlenmesi)	39
Şekil 4.1. 1,00 M KOH çözeltisi içinde, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında Grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı	43
Şekil 4.2. ■) 50 s, □) 80 s, ○) 100 s, ▲) 200 s ve ◇) 300 s nikel biriktirilmiş, Grafit/CNT-Ni elektrotların 1,00 M KOH ve 0,50 M Metanol çözeltisi içindeki voltamogramları.....	45
Şekil 4.3. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde, 100 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	47
Şekil 4.4. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH + 0,50 M metanol çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramı.....	48
Şekil 4.5. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/Ni elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	50
Şekil 4.6. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/Ni elektrotun 1,00 M KOH + 0,50 M metanol çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramı	51
Şekil 4.7. ■)Nikel-Grafit/CNT, ○)Nikel-Grafit, ◇)Grafit/CNT ve ▲)Grafit elektrotların 1,00 M KOH ve 0,50 M Metanol çözeltisinde elde edilen voltamogramları	53
Şekil 4.8. a) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol çözeltisi içinde değişik tarama hızlarında [●)25, Δ)50, ◇)75, □)100, ○)150, ■)200, ▲)250 mV s ⁻¹] elde edilen voltamogramları, b) Pik akımının tarama hızlarının kareköküne karşı değişimi, c) Pik potansiyelinin tarama hızlarının kareköküne karşı değişimi.	54

Şekil 4.9. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH ve farklı derişimlerde; ◇)0,10 M ○)0,25 M □)0,50 M ■)0,75 M ▲)1,00 M metanol içeren çözeltilerde elde edilen voltamogramlar	55
Şekil 4.10. a) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol çözeltisi içinde değişik sıcaklıklarda(298, 303, 308, 313, 318 K) elde edilen voltamogramları, b) pik akımının sıcaklığın tersiyle değişimi	57
Şekil 4.11. Δ)Grafit, ●)Grafit/CNT, ■) Grafit/Ni ve ○)80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotların 0,6V'da, 1,00 M KOH ve 1,00 M metanol çözeltisi içindeki 3600 s 'lik kronoamperogramları	59
Şekil 4.12. a) Grafit (MAG 5.00 KX) ve b) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/Ni elektrotun (MAG 10.00 KX) SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.13. a) Grafit/CNT (MAG 10.00 KX) ve b) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun (MAG 10.00 KX) SEM görüntüleri.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

C	: konsantrasyon (M)
E	: elektrot potansiyeli (V)
F	: Faraday sabiti (96485 A/s mol ⁻¹)
I	: akım (A)
v	: tarama hızı
E _a	: aktivasyon enerjisi
CNT	: karbon nanotüp
Ni	: nikel
MOR	: metanol oksidasyon reaksiyonu
KOH	: potasyum Hidroksit
SHE	: standart hidrojen elektrot
Oks. Pot.	: oksidasyon potansiyeli
Oks. Ak.	: oksidasyon akımı

1. GİRİŞ

19. yüzyılda buharın bulunması ile başlayan ve devamında Sanayi Devrimi ile devam eden süreçte insan gücünden ziyade makine gücüne duyulan ihtiyacın artmasıyla beraber enerjiye duyulan ihtiyaç da sürekli olarak artmıştır. Bu enerji ihtiyacını karşılamak için günümüze kadar odundan kömüre, daha sonraları hidrokarbon kökenli fosil yakıtlara kadar birçok kaynağa başvurulmuştur. Böylece yaşam standartları, daha üst düzeylere ulaşarak günümüze kadar gelmiştir. Günümüzde ekonomik gelişmeyi devam ettirebilmek için gerek duyulan enerji, hidrokarbon kökenli fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Ancak bu durum iki yönden sakınca teşkil etmektedir:

1. Fosil kökenli yakıtların giderek tükenmesi
2. Çevreye verdikleri ciddi zararlar

Bununla beraber hidrokarbon fosil yakıtların ilerleyen zamanlarda dünyadaki enerji ihtiyacını karşılayamayacağı düşünülmektedir. Artan dünya nüfusu ve gelişen ülkelerin yaşam standartlarını daha iyi şartlara getirmek için enerjiye duydukları ihtiyaç bunun temel sebepleridir.

1.1 Enerji Kaynakları

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

Yenilenebilir enerji kaynakları dahil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik olarak gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla

birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir.

1.1.1. Fosil Yakıtlar

Bu yakıtlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanlar petrol ve türevleri, doğal gaz ve maden kömürü sayılabilir. Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmiş organik maddelerin, ağaç köklerinin zamanla değişime uğraması sonucu oluşur. Maden kömüründe en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan inorganik maddelerdir. Petrolün oluşumu teorisi ise, toprak altında oluşmuş olan karbürlerin suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojen vermesi ve bunların yüksek basınçta sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzünde çıktığında asfalt, kükürtlü azotlu maddeler, tuz eriyi ve inorganik çamur içerir, damıtılarak yakıtlar elde edilir.

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

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

Petrol, kömür ve doğalgaz en temel enerji kaynaklarıdır. Bunlar, meydana gelişleri itibarıyla yenilenmeleri çok uzun bir süre aldığından, yenilenmeyen kaynaklar olarak da adlandırılırlar.

1.1.1.1. Kömür

Yeraltı madenciliği veya açık işletme metotları kullanılarak çıkarılan fosil kaynaklı yakıttır. Genellikle hayvan fosillerinden oluşur. Kolayca yanabilen siyah veya kahverengimsi redüksiyonunda çok büyük önemi vardır. Birçok çeşidi vardır. Mesela taş kömürü, fabrikalarda kullanılır. Isı derecesi yüksektir. Antrasit, ısı değeri en yüksek olan kömürdür, ülkemizde az bulunur. Ayrıca ülkemizde en çok bulunan kömür linyittir.

1.1.1.2. Petrol

Yüz milyonlarca yıldan bu yana denizlerde yaşayan ya da suların denizlere sürüklediği bitki kalıntılarının anaeorabik bir ortamda, uygun şartlar altında (sıcaklık, basınç ve mikroorganizmaların etkisiyle), toprağın üstünde başkalaşmasıyla oluşur. Değeri çok yüksektir, çünkü oldukça az bulunan bir yakıttır.

1.1.1.3. Doğalgaz

Petrol gibi doğalgaz da çok eski tarihlerden beri bilinmekle ve kullanılmakla beraber; bugünkü konumuna gelişi, 1816 yılında ABD'nin Baltimore kentinin sokak lambalarının doğalgaz aracılığıyla aydınlatılmasıyla başlar.

Dünya enerji tüketiminin %22'si doğalgaza dayanmaktadır. İşyerleri ve evler ısınma amacıyla çok yoğun miktarda doğalgaz kullanırlar. Isınma, toplam doğalgaz kullanımında %75 gibi bir orana sahiptir. Bunun yanısıra elektrik üretiminde de doğalgaz kullanılmaktadır. Fakat %10–15 gibi düşük oranlarda kalmaktadır.

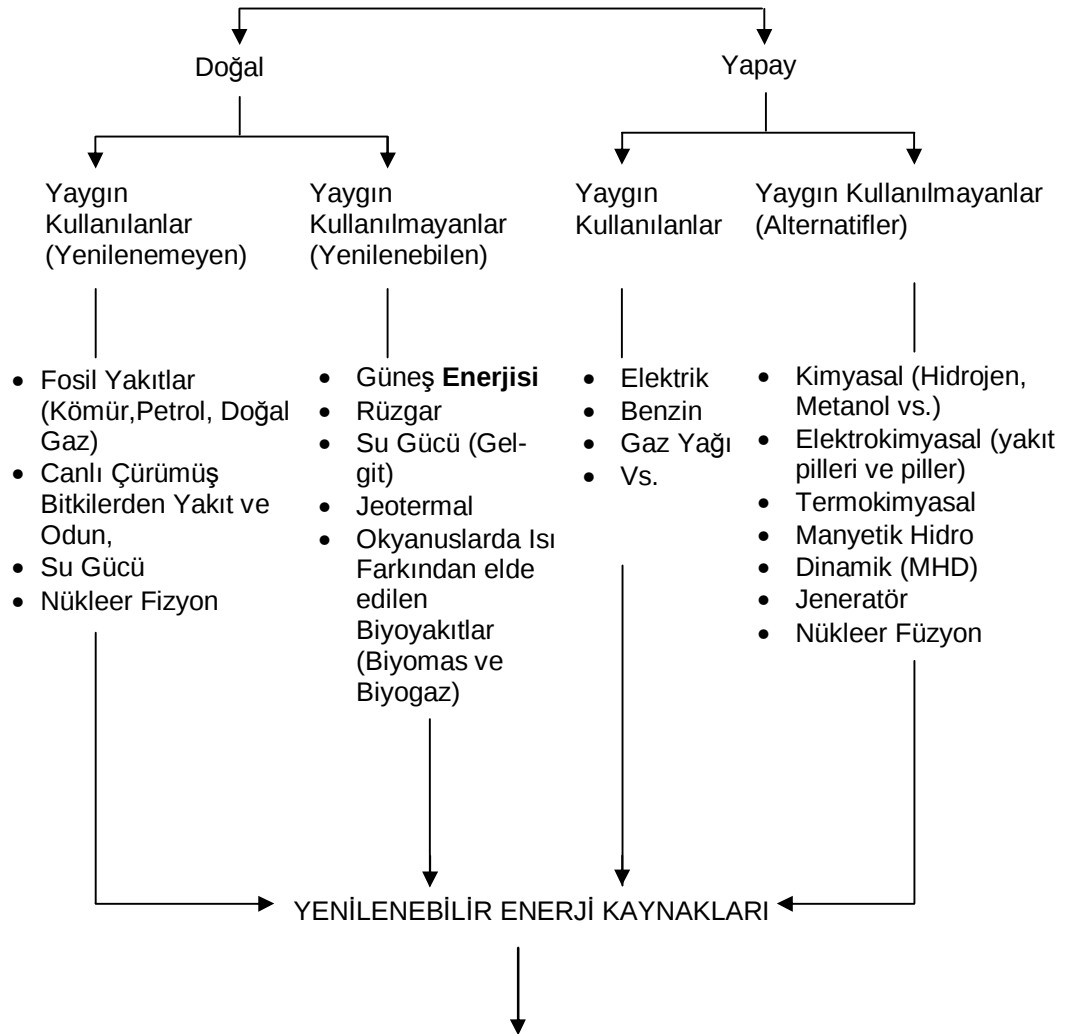
1.1.2. Alternatif Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, sürekliliği itibariyle sürdürülebilir olmalarından başka dünyanın her ülkesinde var olabilen bir özelliği ile büyük önem taşımaktadır. Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzlukların yanında, dünya fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmaktadır. Diğer taraftan çevresel etkileri, yenilenemeyen enerji kaynaklarına oranla çok azdır.

Dünya enerji kaynakları Şekil 1.1’ de görüldüğü gibi olup gelecekte tüm enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması beklenmektedir (Selvam,1991).

İdeal bir yakıt aşağıdaki koşulları sağlamalıdır (Bockris, 1970);

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



Güneş, Rüzgar, Su gücü (hidro, pompalama, gel-git),
Jeotermal, okyanuslarda ısı farkından elde edilen Biyoyakıtlar,
Nükleer, Hidrojen vs.

Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam, 1991)

Yakıt hücreleri bu özellikleri taşımasına rağmen hala geliştirmesi gereken bir çalışma alanıdır. Şu anda kullanılabilen yakıt hücreleri tasarlanmış olmalarına rağmen ticari olarak piyasaya sürülebilecek düzeye gelememiştir. Yakıt hücrelerinin ticarileşmesindeki en büyük problem yüksek maliyetidir. Bu sebeple yakıt hücrelerinde maliyet düşürmek için katalizör olarak en sık kullanılan platin elektrotların yerine platinin dezavantajlarını ortadan kaldıracak daha elektroaktif katalizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

1.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi sistemleri yakın geleceğin önemli enerji dönüştürücü cihazları olarak son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir. Mevcut birkaç tür arasında, polimer elektrolit yakıt hücreleri(PEMFC ve DMFC) dönüşüm, taşıma, yüksek enerji yoğunluğu, hızlı başlama ve sıfır veya düşük emisyon gibi tatminkar avantajlara sahiptir.

Yakıt pilleri temiz, verimli ve yakıt türüne karşı esnek enerji dönüştürücülerdir, tanım olarak; sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini, doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren elektrokimyasal bir güç üretim elemanıdır. Bir başka deyişle, fosil yakıtlarının yakılması yerine, hidrojen ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır ve oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir.

Yakıt pillerinin işlevsel anlamda normal bataryalardan farkı, bataryalarda iki şarj arasında belirli bir elektrik enerjisi geriye alınmasına karşı, yakıt pillerinde oksitleyici ve yakıtın pilden geçtikleri sürece elektrik enerjisi üretiminin devam etmesidir.

Hidrojen zengin herhangi bir madde potansiyel bir yakıt kaynağı olabilir. Olasılıklar; doğal gaz, petrol türevleri, sıvı propan ve gazlaştırılmış kömür gibi fosil kökenli yakıtlar veya etanol, metanol ya da hidrojen gibi yenilenebilir yakıtlar olabilir. Altı tür yakıt pili mevcuttur.

AFC – Alkali Yakıt Pilleri

PEMFC – Proton Değişim Zar Yakıt Pilleri.

DMFC-Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili

SOFC – Katı Oksit Yakıt Pilleri.

PAFC – Fosforik Asit Yakıt Pilleri.

MCFC – Eriyik Karbonat Yakıt Pilleri.

Doğrudan enerji çevrimi nedeniyle, yakıt pilleri ile teorik olarak %90 verim elde edilebilir. Yakıt pili sistemlerinin diğer enerji üretim birimlerine göre üstünlükleri olmasına rağmen, bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

1.2.1. Proton Membranlı Yakıt Pili

PEM (polimer elektrolit membranlı) yakıt pillerinde, elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. Bu membran, poli [perflorosulfonik] asit veya NafionTM'dur.

Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken elektronların geçişi mümkün değildir. Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlarına ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektrotlar dış devreden geçerek güç oluştururlar. Havadan sağlanan oksijen katot üzerinde hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlar.

1.2.2. Fosforik asit Yakıt Pili

Bu hücrelerde ince silikon karbür matris içindeki fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır.

1.2.3. Eriyik Karbonat Yakıt Pili

MCFC sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO_2 matrisi üzerine tutunmuş erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır. Havanın içindeki oksijen ve karbondioksit katoda beslenir. Burada karbonat (CO_3^{-2}) üretmek üzere bir dış devre ile sağlanan elektronlar oksijen ile reaksiyona girer. Oluşan CO_3^{-2} yakıt elektrodu da denilen anoda doğru hareket eder.

Anoda beslenen yakıt içindeki $\text{H}_{2(g)}$, CO_3^{-2} ile reaksiyona girerek su oluşturur. Elektronlar katoda bir dış devre ile taşınır ve reaksiyonun tekrarlanmasıyla sürekli elektrik oluşumu sağlanır.

1.2.4. Alkali Yakıt Pili

Bu tip yakıt pilleri ilk olarak uzay gemilerinde kullanılmıştır. Üretim ve kullanımlarında birtakım güçlükler bulunmaktadır. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ absorpsiyonu nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildir.

1.2.5. Katı Oksit Yakıt Pili

Katı oksit yakıt hücresi, hidrokarbon yakıtlardan elektrik üretimi için çok istenilen bir yakıt hücresidir.

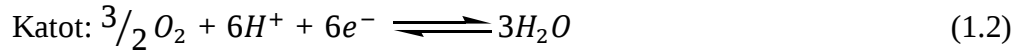
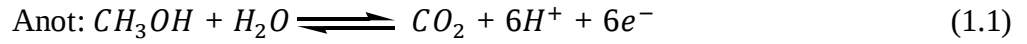
1.2.6. Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri(DMFCs)

Tüm yakıt pilleri içerisinde doğrudan metanol yakan yakıt pilleri (DMFC), üzerinde en çok çalışma yapılan ve özellikle elektrikle çalışan arabalarda kullanılmak üzere en ümit vaat eden güç kaynağı olma özelliğine sahiptir. Bunun nedeni, metanolün kolay depolanan ve biyokütleden elde edilebilen bir sıvı yakıt olması ayrıca DMFC'nin düşük sıcaklıklarda (<100 °C) çalışabilmesidir (Tong ve ark, 2007). DMFC'nin geliştirilmesine yönelik yapılan tüm çalışmalara rağmen, hala verimini ve güç yoğunluğunu azaltan problemler vardır. Metanol/oksijen yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeli (1,21 V), hidrojen/oksijen yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeline (1,23 V) çok yakındır. Fakat çalışma koşullarında, metanol/oksijen yakıt pilinin çıkış voltajı iki ana problem nedeniyle çok daha düşüktür (yaklaşık 0,5 - 0,6 V). Bu problemlerden ilki, metanolün membrandan sızmasıdır. Bu sızma, oksijenin yer aldığı katotta karma potansiyele sebep olur ve bu da katot potansiyelini azaltır. İkincisi de, anottaki metanol oksidasyonunun nispeten yavaş olması ve bunun da yüksek asırı gerilim oluşumuna sebebiyet vermesidir (Güney ve ark, 2006).

Bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda

protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katoda göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır.

Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nde anotta oksidasyon verimini arttırıp, yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesinde verimi arttıran katalizör çeşitleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetin düşürülebilmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenmektedir. DMFCs'de gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir;



Metal oksitlerin metanol oksidasyonunda tercih edilmelerinin en önemli nedeni, bir dehidrojenasyon reaksiyonu olan metanol oksidasyonu sırasında açığa çıkan hidrojeni, Pt yüzeyinden uzaklaştırabilmeleridir. Böylece, Pt yüzeyindeki metanol dehidrojenasyonu daha düşük aşırı gerilimde gerçekleşmektedir. Ayrıca oksitlerin oksofilik yapıda olmaları, reaksiyon bölgelerine kuvvetle adsorblanan reaksiyon ara ürünlerinin bu bölgelerden uzaklaşmasını da sağlamaktadır. Her ne kadar bu sistemler Pt'e kıyasla çok daha iyi bir aktivite ve kararlılık gösterse de, çalışma koşulları altında metallerin (Mo, V ve W) katıdan ayrılması baslıca problemdir. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, platin desteği üzerine WO₃ dispersiyonu bir çok çalışmaya konu olmuştur (Machida ve ark, 1998).

Düşük sıcaklıkta yakıt hücrelerinde katalizör için elektrot olarak karbon nanotüp kullanılmasının amacı aktif yüzey alanının açık bir şekilde artmasına

doğrudan öncülük etmesi ve daha yüksek katalizör dağılımı göstermesidir. Dahası DMFCs deki difüzyon tabakalarına doğrudan karbon nanotüp giydirilmesi difüzyon tabakasının ve katalizör tabakasının arasındaki iletkenliği geliştirir. Buna ek olarak daha etkili karbon materyallerin hazırlanması için, bu materyaller üzerine başarılı bir nikel çöktürme için esastır.

1.3. Metanol Elektrooksidasyonu

Metanol elektrooksidasyonu düşük emisyon ve yüksek etkinlikle doğrudan metanollü yakıt hücrelerindeki(DMFCs) büyük potansiyel gösteren uygulamalarından dolayı son 20 yıldır dikkat çekmektedir (Chetty ve ark, 2009, Arico ve ark, 2001). Bununla birlikte bu yakıt hücrelerinin ticarileşmesinde metanol oksidasyon reaksiyonunun kinetik kısıtlamalarından dolayı önemli zorluklarla karşılaşmaktadır. Asidik ortamda metanol elektrooksidasyonu için platin zeminli elektrokatalizörler son yıllarda yaygın olarak çalışılıyor (Patra ve ark, 2009) fakat yüksek maliyet ve sınırlı kaynaklar ticari aşamada platin kullanımına izin vermiyor (Bensebaa ve ark, 2005). Buna ek olarak platin zeminli elektrokatalizörler genellikle reaksiyon ara ürünleri tarafından özellikle asidik ortamda CO gibi bir ara ürün tarafından zehirlenip, deaktive oluyorlar (Li ve ark, 2007). Eğer DMFCs çalışmasında asidik bir elektrot yerine alkali bir elektrot kullanılırsa kinetik önemli ölçüde gelişiyor ve platinsiz elektrokatalizörler kullanılabilir (Zhao ve ark, 2010).

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

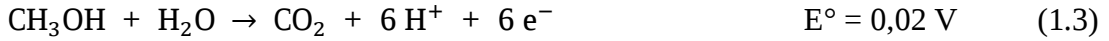
Metanol oksidasyon reaksiyonunun ilerleyişi, alkali ortamda asidik ortamdaki daha hızlı olduğu için tercih edilir. Alkali çözeltinin dezavantajı, alkali ortamda CO₂ ile ilerleyen karbonatlanmadır (Tripkovic ve ark, 2004). Platin, küçük organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonunda önemli bir elektrokatalizör olarak kabul edilmektedir (Rahim ve ark, 2004). Ancak, Pt elektrotta, metanol adsorpsiyonunun

potansiyel bölgelerinde adsorplanan oksijen içeren türlerin yetersizliğinden dolayı, asidik çözeltilerde metanol oksidasyonu için aktivite düşüktür. Bununla beraber platin, düşük potansiyellerde OH^- anyonları ve metanolün dengeli adsorpsiyonu nedeniyle alkali çözeltide tercih edilir (Tripkovic ve ark, 2004).

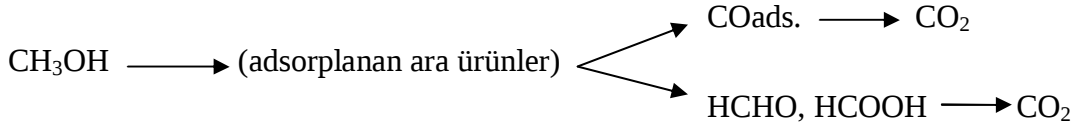
Elektrokatalitik oksidasyon reaksiyonunu artırmak için, Pt elektrotlarda pek çok değişiklikler denenmiştir. Bu değişiklikler, yeni daldırma teknikleriyle alaşımlama veya düşük potansiyeller altında çeşitli metallerin kullanılmasıdır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde(DMFC) ticarete engellenen problemlerden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

Redoks katalizi tarafından organik maddelerin heterojen katalitik oksidasyonu üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Redoks reaksiyonlarının bu tipi için, nikel iyi bir katalizör olarak bulunmuştur. Nikel, organik sentez ve su elektrolizinde hem anodik hem de katodik reaksiyonlar için elektrokatalizör olarak tercih edilmiştir. Sistemde bulunan oksitler, oksidasyon reaksiyonu için iyi bir elektron transfer aracı olarak davranır. Bu oksitler elektrooksidasyonda nikelin redoks çiftini içerir. Bu, nikel hidroksitin Ni(OH)_2 , nikel oksihidroksite NiOOH dönüşümüdür (Rahim ve ark, 2004).

Farklı küçük organik moleküllerden olan (HCOOH , H_2CO , CH_3OH) metanolün oksidasyonu üzerine, farklı elektrotlar ve farklı çözeltiler kullanılarak pek çok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaların sonuçlarına değinmekte fayda vardır. Metanol oksidasyonunun CO_2 'e gittiği termodinamik potansiyelin, hidrojenin denge potansiyeline çok yakın olduğu belirtilmektedir (Iwasita, 2002).



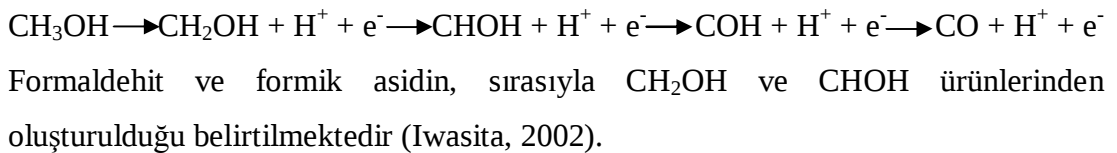
Toplam oksidasyon reaksiyonu, aşağıdaki gibi formüle edilmektedir:



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

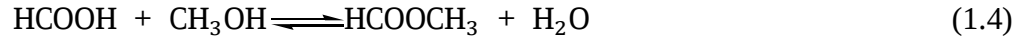
- İlk proses, yüzeyde birkaç komşu yer gerektiren metanolün adsorpsiyonunu içerir. Adsorplanan hidrojen atomları yer değiştiremeyeceği için, metanol adsorpsiyonu sadece bir polikristal Pt elektrot için SHE’ya karşı yaklaşık 0,20 V da olan hidrojenle serbest olan yeterli Pt bölgelerindeki potansiyellerde başlayabildiği söylenmektedir (Iwasita, 2002).
- İkinci proses, reaksiyonda oksijenin donör olduğu suyun ayrıştırılmasını içerir. Saf Pt elektrot üzerinde, katalizör yüzeyi ile suyun güçlü etkileşimi sadece, SHE’ya karşı 0,40-0,45 V’un üstündeki potansiyellerde mümkün olduğu söylenmektedir. Böylece metanol oksidasyonunun CO_2 ’e gidişinin saf bir platin katalizöründe 0,45 V’un aşağısında başladığı söylenmektedir. Buna karşın adsorplanan tabakanın, yaklaşık olarak 0,70 V’un aşağısındaki değerlerde iyi bir reaktivite sergilemediği belirtilmektedir (Iwasita, 2002).

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



Pavela (1954) ve Schlatter (1963), metanolün oksidasyon ürünleri konusunda araştırmalar yapmışlardır. Bu araştırmacılar, SHE’ya karşı 0,50 ve 0,60 V arasında potansiyellerde uzun süre kullanmışlar ve CO_2 , HCHO , HCOOH ve HCOOCH_3

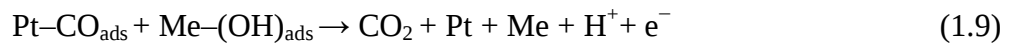
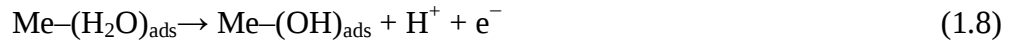
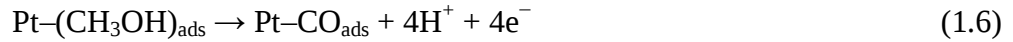
bulmuşlardır. Son ürün, metil format, aşağıdaki reaksiyonda gösterilmektedir (Iwasita, 2002).



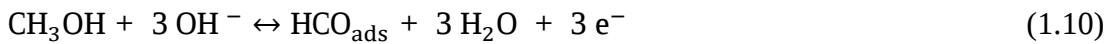
Oksidasyon ürünlerinin veriminin, metanol konsantrasyonuna, sıcaklığa, elektrot pürüzsüzlüğüne ve elektroliz zamanına bağlı olduğu belirtilmektedir (Iwasita, 2002).

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

Platin Zeminli Katalizörlerde Metanol Elektrooksidasyon Mekanizması (Wang, 2009)



Alkali ortamda metanolün dehidrojenasyonu ile oluşturulan HCO_{ads} :



OH^- iyonunun çıkarılmasıyla oluşturulan OH_{ads} :

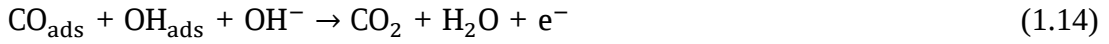




Alkali ortamda format iyonunun oluşumu:



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

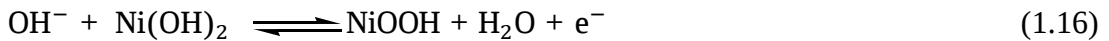


belirtilmektedir (Tripkovic ve ark, 2004).

Alkollerin oksidasyonunda elektrokatalizör olarak, nikel elektrotla ilgili de yaygın çalışmalar yapılmıştır. Primer alkollerin bazik ortamda nikel elektrottaki genel mekanizması aşağıda gösterilmiştir (Fleischman ve ark, 1971-1972).



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



- Alkolün adsorpsiyonu:

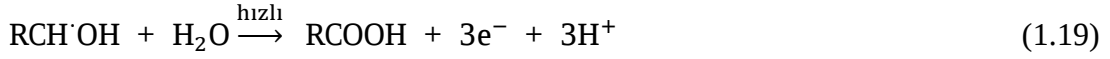


- Alkolden hidrojen atomu ayrılma reaksiyonu:

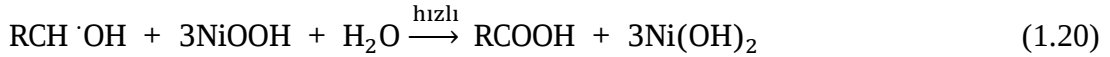


Araürün

- Adsorplanan araürünün oksidasyonu (hızlı):



veya



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



veya



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

1.4. Nano Teknoloji

Nano kelimesi, Yunanca “cüce” anlamındaki “nanos” tan gelmekte olup, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamındadır. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilmektedir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nanoölçeklerde bir nesneyi oluşturmaktadır. Nanoteknoloji de bu bağlamda ‘çok küçük maddelerin teknolojisi’ olmaktadır. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji olarak nitelendirilen bu farklılıklar yaklaşık 10 yıldan beri sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir (Açıkgöz, 2006).

Nano teknoloji, her türlü nesnenin yapıtaşı olan atomları, istenilen şekilde düzenleme şansına sahip olmayı ve her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir (Açıkgöz, 2006).

Malzemelerin özellikleri nano ölçekte, makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir (Açıkgöz, 2006).

Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistor ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir. Dünyada birçok grubun aktif çalışmaları ile geliştirme çabaları sürmektedir. Tüm bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve sağlık bilimlerini ortak noktada buluşturmuştur. Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süper bilgisayarlara mikroskop altında bakılabileceği, insan vücudunun içinde hastalıklı

dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nanorobotlar bulunabileceği, insan beyninin kapasitesinin ek nanohafızalarla güçlendirilebileceği, kirliliği önleyen nanoparçacıklar sayesinde fabrikaların çevreyi çok daha az kirleteceği ifade edilmektedir (Çıracı ve ark, 2005).

1990'ların başında Rice Üniversitesinde **Richard Smalley** öncülüğündeki araştırmacılar 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki **“fullerene”** molekülleri geliştirmişlerdir. 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bu molekül yapısı ile 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü almışlardır. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından **Sumio Iijima**'nın, karbon nanotüpleri bulduğu belirtilmiştir Karbon nanotüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup, çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6'da 1'i kadardır (Açıkgöz, 2006).

1.4.1. Karbon Nanotüpler

Günümüzde nanotüpün kullanılan 2 temel türü mevcuttur. Grafenin tek yaprağından ibaret olan tek duvarlı nanotüpler(SWNTs) 1 nm çapında ve uzunluğu santimetreye kadar olan silindir yapısındaki pürüzsüz yuvarlaklardır. 0,35 nm olarak bölünmüş ve yoğun silindir formlarının diziliminden ibaret olan çok duvarlı nanotüpler(MWNTs) grafitten ayrılmış temel tabakalara benzerdir. Çok duvarlı nanotüplerin çapı 2-100 nm arası değişir ve onlarca mikron uzunluğundadır (Jonathan ve ark, 2006).

Karbon kaynaklı malzemeler grafit, camı karbon, karbon keçe, grafit toz, mezoporöz karbon, karbon siyahı, karbon seramik elektrot, karbon küre vb. dir. Nano boyutta karbon malzemeler ise; karbon nanotüp, grafit nanofiber, karbon nanocoil, karbon nanohorn vb. Nano teknolojinin gelişmesiyle birlikte özellikle karbon nanotüpün (CNT) birçok alanda kullanılması üzerine çalışmalar son yıllarda artmıştır (Açıkgöz, 2006). Karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği ilk defa 1991 yılında Iijima tarafından deneysel olarak farkedilmiştir. Elektrokimyada naotüplerin ilk uygulaması ise 1996 yılında Britto ve ark, tarafından olmuştur (Britto ve ark, 1996). Britto çalışmasında CNT'yi cam tüpe koyarak dopamin oksidasyonunu araştırmıştır.

Bu çalışmaya göre CNT üzerinde oksidasyon düşük potansiyelde gerçekleşmekte ve grafit elektrota göre reaksiyon hızı daha hızlı olmaktadır (Britto ve ark, 1996). Buna göre CNT ün elektrokatalitik özelliğinin son derece iyi olduğu belirlenmiştir. Sonraki yıllarda katalitik elektrot geliştirmeler CNT üzerine yoğunlaştırılmıştır. CNT ler genelde grafitin buharlaştırılması ya da süblimleştirilmesi ve hidrokarbonların pirolizi ile elde edilmektedir (Rakov ve ark, 2004 ve Yuferev ve ark, 2007). Grafit plakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru halini almaktadır. Farklı çap ve boyda olabilen bu yapıların uçları da açık veya kapalı, duvarları tek ya da iç içe geçmiş silindirlere halinde olabilir. Grafit plakasının kıvrılma yönüne göre nanotüpler değişik mekanik ve elektronik özellikler göstermektedir. Karbon nanotüpün diğer karbon bazlı malzemelere göre birçok üstün özellikleri vardır. Öncelikle nano boyutta olması nanoteknolojide kullanım imkanı sağlamaktadır. Diğer karbon malzemeler gibi grafitik yapısı sp^2 hibritleşmesi yaparak ona yüksek elektriksel iletkenlik sağlamaktadır (Niyogi ve ark, 2002). Küçük çaplı (yaklaşık 1–2 nm) tüplerden oluşturulmuş bir demeti koparabilmek için uygulanan çekme kuvvetinin büyüklüğü yaklaşık 36 gigapaskaldır. Buna göre, nanotüplerin gerilmeye karşı en sağlam malzeme özelliğini taşıdığı açık bir şekilde görülebilmektedir. Hasarsız bir karbon nanotüp, kendi ağırlığının 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıkta olup bu sağlamlıkta başka bir malzeme bulunmamaktadır (Açıkgöz, 2006).

Nanotüp yapıda, grafit plakalarında olduğu gibi sadece altıgen şekiller bulunmaktadır. Yapı, eğer tüpün uç kısmına gelen kısım altıgenin kenarı ise "sandalye kolu", köşesi ise "zikzak" olarak adlandırılmaktadır. Sandalye kolu modeli metal özelliği gösterirken, zikzak modeli yarı iletken özelliğindedir. Ancak zikzak model, tüpün çevresindeki altıgen sayısının 3'ün katları olması durumunda metal özelliği göstermektedir. Karbon nanotüplerin çapları nanometre, boyları mikrometre düzeyinde olabilmektedir. Nanotüplerin çapları şimdiye kadar üretilebilen en ileri yarı iletken aygıtlarından çok daha küçüktür. Karbon nanotüplerin yarı iletken teknolojisinde kullanılmaya başlaması ile yarı iletken fiziğinde çok büyük bir atılım yaratacağı düşünülmektedir. Tüpün geometrisine (çapına ve silindir yüzeyinin kıvrılma yönüne) bağlı olarak nanotüpler metal veya yarı iletkenlik özelliği

gösterebilmektedir. Yarı iletken nanotüplerin yasak enerji aralığı ("band gap") 1 ile 0 eV arasında değiştirilebilmektedir (Erkoç, 2001).

Karbon nanotüplerin yapısı grafit benzemektedir. İdeal durumda, bir karbon nanotüp tek katmandan oluşabildiği gibi çok katmanlı silindirik grafit tabakasından da oluşabilmektedir. Çok katmanlı karbon nanotüplerde katmanlar arasındaki mesafe 0.34-0.36 nm civarındadır. Karbon-karbon bağları 0.14 nm uzunluğunda olup bunlar elmastaki bağlardan daha kısadır. Bu durum, nanotüpün elmastan daha güçlü bir materyal olduğunu göstermektedir. Hiçbir katkı maddesi olmaksızın, nanotüpün geometrik parametrelerinin (çap, tüp yüzeyinin yönü vs.) değiştirilmesi yoluyla elektronik özelliklerinin de değiştirilebilir olması, tüplere elektronik uygulamalarda önemli bir yer vermektedir. Karbon nanotüplerin elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nanoaygıt yapımında, ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanları bulunmaktadır (Açıkgöz, 2006)..

Karbon nanotoplar genellikle küre şeklinde bir kafes yapısına sahiptir. Bu yapı karbon atomlarının beşgen ve altıgen yüzeyler oluşturmalarından kaynaklanmaktadır. 20 atomdan başlayarak 1.000'lerle ifade edilecek atom sayısına sahip karbon nanotoplar, bu atom sayısına bağlı olarak farklı büyüklükler göstermektedir. Karbon nanotüplerden oluşmuş kristal yapılar da söz konusudur. Bunlar genellikle küp şeklindedir. Özellikle C60 ve C70'den oluşturulmuş kristal yapıların fiziksel özellikleri iyi bilinmektedir. Ayrıca nanotüplerden yapılan kristaller başka atomlar ilave edilerek farklı özelliklerde yeni malzemeler (özellikle süper iletken malzemeler) üretilebilmektedir (Doğan ve ark, 2005).

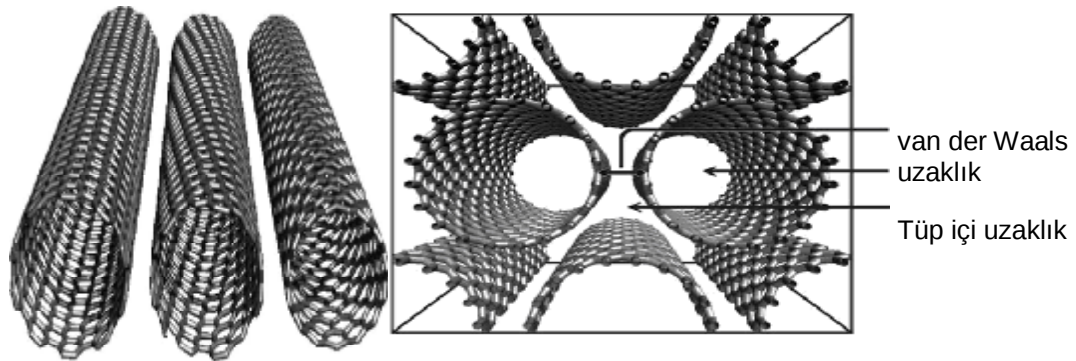
Nano boyutta olmasından dolayı elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektron transferi ve reaktantın elektrokimyasal aktif bölgelere ulaşabilmesi kolaylaşmaktadır (Li ve ark, 2003 ve Liang ve ark, 2008). Sistem için uygulanabilirliği ayarlanabilmektedir. Ayrıca yüksek korozyon direncine ve yakıt pillerinde anot olarak kullanıldığında diğer elektrotlara kıyasla düşük CO zehirlenmesine sahiptir (Shao ve ark, 2006 ve Li ve ark, 2006) Yüksek yüzey alanından dolayı nano katalizör, CNT yüzeyine kolayca adsorbe olur ve homojen olarak yayılır. Yüzeyine çöktürülen katalizörle kolayca uyum sağlayarak kararlı bir

yapıya sahiptir (Prabhuram ve ark, 2004 ve Niu ve ark, 2008). Esnek yapıdadır, çok iyi kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Kolay kolay bozunmazlar ve ekonomik olarak fiyatları çok pahalı değildir. Fabrikasyonu kolay ve güvenli olup, geri dönüşümlü kullanılabilir. Yukarıda sayılan bu üstün özelliklerden dolayı CNT ün birçok alanda kullanılması cazip hale gelmektedir. CNT ün başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Ø Nano teknolojide
- Ø Kapasitörlerde
- Ø Elektrokimyasal enerji depolamada
- Ø Yakıt pillerinde
- Ø Moleküler mühendislikte
- Ø Elektrokimyasal ve biyo sensörlerde
- Ø Elektronik uygulamalarda
- Ø Katalizde
- Ø Karbon nanotüp hidrit cihazlarda
- Ø Ve tıpta da kullanılmaktadır. Çünkü biyomoleküllerin ve myoglobin, cytochrome ve mikroperoksidaz gibi redoks proteinlerin elektron transferini yükselterek elektrokimyasal etkinliğini arttırmaktadır (Valcarcel ve ark, 2005)

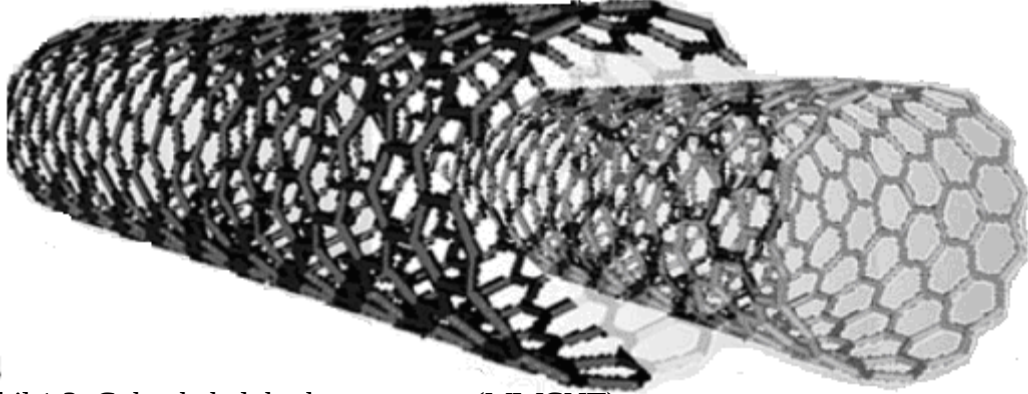
Karbon nano tüpler iki çeşittir:

- 1) Single walled carbon nanotube (SWCNTs): tek tabakalı karbon nanotüp olup, tekli grafitik tabakadan oluşur.



Şekil 1.2. Tek tabakalı karbon nanotüpler (SWCNTs)

- 2) Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs): Ortak merkezli karbon nano tüp olup, birçok grafitik tabakadan meydana gelmiştir.



Şekil 1.3. Çok tabakalı karbon nanotüp (MWCNT).

1.5. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiçbir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenir. Bir çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir. Sabit bir aşırı gerilimde (η) tepkime, bir elektrot üzerinde, diğer bir elektrota göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrota göre daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i' yi sabit tutmak koşulu ile katalitik etkinlik aşırı gerilim (η) cinsinden karşılaştırılabilir. Bazen de denge akım yoğunluğu i_0 ($\eta = 0$ iken tepkime hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama tepkime mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i' nin ve E' nin de logi ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_0) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri, b , çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler. Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışması düşük aşırı gerilimlerde kısa süre çalışmasına tercih edilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden

potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Ara yüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kattan daha fazla değiştirebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon hızında aynı değişim yoktur (Bockris, 1970).

1.6. Karbon Su Sistemi İçin 25 °C’ de Potansiyel pH Denge Diyagramı



$$E^\circ = 0,627 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \log (HCO_2H)$$



$$E^\circ = 0,724 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \log (HCO_2^-)$$



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



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



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



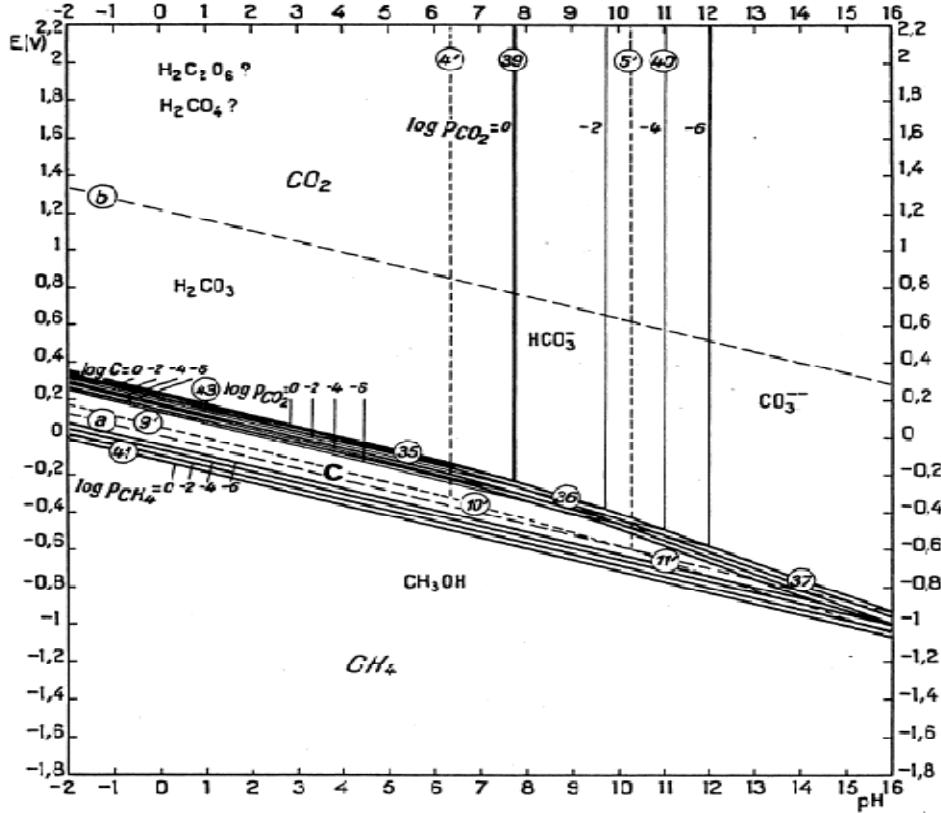
$$E^\circ = 0,132 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0148 \log p_{CH_4}$$



$$E^\circ = 0,518 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \log p_{CO}$$



$$E^0 = 0,207 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log p_{CO_2}$$



Şekil 1.4. 298 K'de karbon-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı (pourbaix 1974)

Pourbaix'nin sulu çözeltilerde grafitin termodinamik kararlılığı ile ilgili potansiyel-pH diyagramlarına göre, 35. 36. ve 37. çizgilerin üzerindeki elektrot potansiyellerinde, karbon dioksit CO_2 , karbonik asit H_2CO_3 , bikarbonat HCO_3^- ve CO_3^{2-} ların oksidasyon reaksiyonları, 41. çizginin altındaki elektrot potansiyellerinde metan CH_4 , metanol CH_3OH ve diğer organik maddelerin indirgenme reaksiyonları görülür.

1.7. Nikel Su Sistemi İçin 25 °C' de Potansiyel pH Denge Diyagramı

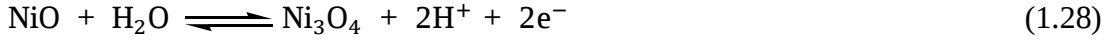


$$\log (HNiO_2^-)/(Ni^{++}) = -30,40 + 3pH$$



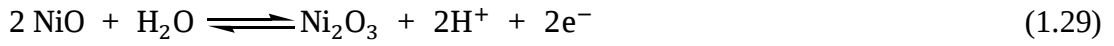
a. $E^\circ = 0,110 - 0,0591 \text{ pH}$

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



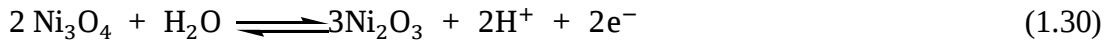
a. $E^\circ = 0,897 - 0,0591 \text{ pH}$

b. $E^\circ = 0,876 - 0,0591 \text{ pH}$

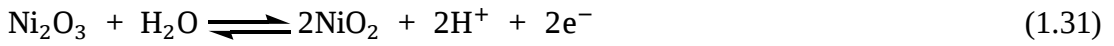


a. $E^\circ = 1,032 - 0,0591 \text{ pH}$

b. $E^\circ = 1,020 - 0,0591 \text{ pH}$



$E^\circ = 1,305 - 0,0591 \text{ pH}$



$E^\circ = 1,434 - 0,0591 \text{ pH}$



a. $E^\circ = \log (\text{Ni}^{++}) = 12,18 - 2\text{pH}$

b. $E^\circ = \log (\text{Ni}^{++}) = 12,41 - 2\text{pH}$

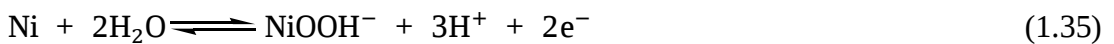


a. $\log (\text{HNiO}_2^-) = -18,22 + \text{pH}$

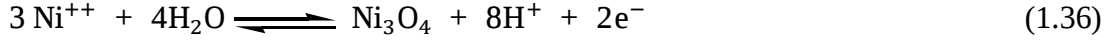
b. $\log (\text{HNiO}_2^-) = -17,99 + \text{pH}$



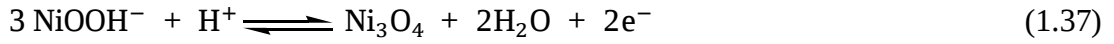
$E^\circ = -0,250 + 0,0295 \log (\text{Ni}^{++})$



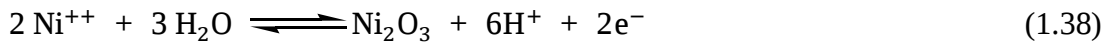
$$E^{\circ} = 0,648 - 0,0886\text{pH} + 0,0295 \log (\text{HNiO}_2^-)$$



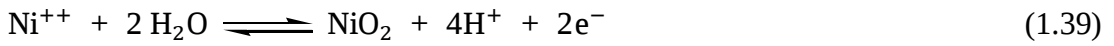
$$E^{\circ} = 1,977 - 0,2364 \text{pH} - 0,0886 \log (\text{Ni}^{++})$$



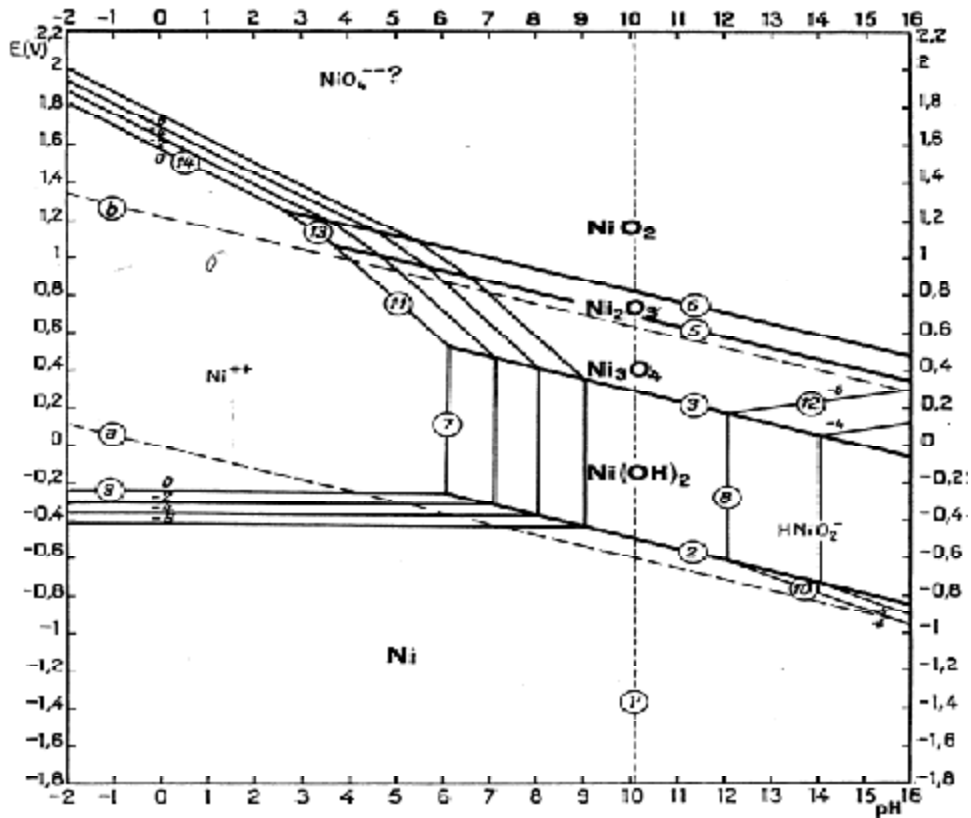
$$E^{\circ} = -0,718 + 0,0295 \text{pH} - 0,0886 \log (\text{HNiO}_2^-)$$



$$E^{\circ} = 1,753 - 0,1773 \text{pH} - 0,0591 \log (\text{Ni}^{++})$$



$$E^{\circ} = 1,593 - 0,1182 \text{pH} - 0,0295 \log (\text{Ni}^{++})$$



Şekil 1.5. 298 K’de nikel-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix 1974).

Şekil 1.5’de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nikel asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3’ te Ni elektrot -0,25’ V un üzerinde Ni^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 8’ de ise elektrot yüzeyi -0,36 V’ tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla $Ni(OH)_2$, Ni_3O_4 , Ni_2O_3 ve NiO_2 oluşabilmektedir. Nikel elektrot bazik bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

1.8. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametrde, çalışma elektroduna üçgen seklinde zamana bağlı olarak potansiyel sinyali gönderilir 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 (Köleli 1992).

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 (Köleli 1992).

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 edilebilmektedir (Köleli 1992).

1.9. Kronoamperometri

Durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına, incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir gerilim değeri uygulanırsa, basit

bir elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem, kronoamperometri adını alır ve bu yöntemde akım zaman iliksisi Cottrell eşitliği olarak bilinen,

$$i_{s,k} = nFAC_Y \frac{D_Y^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (1.40)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte, i faradaik akımı, n alınıp verilen elektron sayısını, F faraday sabitini, D difüzyon katsayısını, A elektrotun yüzey alanı, C madde konsantrasyonunu, t zamanı göstermektedir (Yıldız ve ark, 1997).

Amperometrik ölçümlerde, büyük genlik basamaklarında, sınır akımının elde edildiği potansiyele ulaşılması veya küçük genlik potansiyel değişimleri ile bu potansiyel düzeyine ulaşılması sistemi etkilemektedir. Eğer büyük adımlarda kütle transfer limiti bölgesine ulaşırsa, bu potansiyelde yüzey konsantrasyonu sıfıra gider ve akım kütle transferine bağlı olarak değişir. Yani elektrot kinetiğinin akım üzerine etkisi olmaz. Akımda, potansiyel yerine daha çok kütle transferine bağlı olarak değişeceğinden, beklenen i-E davranışı elde edilmemektedir. Eğer sınır akım değerine, daha küçük genliklerde ulaşırsa, her iki redoks formu daha net gözlenebilir, denge potansiyeli oluşabilir ve akım ile potansiyel birbiri ile daha kolay ilişkilendirilebilir. Akımın potansiyelden bağımsız olarak değişimi, gerek kronoamperometride gerek kronokulometride istenilen bir durum değildir (Bard 2001)

Küçük genlik artışları ile kronoamperometrik ölçüm alınması, tamamen amaca yöneliktir. Eğer sınır akımı yada kütle transfer limiti bölgeleri ile ilgileniliyorsa, ayrıca hız sabitleri hesaplanılacaksa, küçük genlik artışlarını seçmek gerekmektedir. Eğer istenilen difüzyon katsayısıysa, bu basamakları uygulamadan tek genlik uygulayarak kronoamperometrik ölçüm yapılabilir ve elde edilen i-t diyagramının eğiminden, Cottrell eşitliği yardımı ile difüzyon katsayısına gidilebilir (Bard 2001).

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).

1.10. Çalışmanın Amacı

Enerji insan hayatı için vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Neredeyse insanoğlunun yaşamının tamamında enerji hakimdir. Yıllar geçtikçe de doğadan karşılanan enerji, doğal kaynakların hızlı bir şekilde tükenmesiyle, insanlık için çok fazla önem taşıyan bu ihtiyacı giderebilmek için doğal kaynaklardan elde edilen enerjiye alternatif aranmaktadır. Alternatif olarak sunulan enerji kaynaklarından biri de yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri dışarıdan beslemeli enerji kaynaklarıdır. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, yüksek verimlilikle ve doğrudan çevirirler. Yakıt hücrelerinde kullanılan yakıt ve katalizör hücrenin verimliliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle metanolün sıvı olması, kolay depolanması, taşınması ve fiyatının ucuz olması yakıt hücrelerinde en fazla tercih edilmesinin sebebidir. Metanolü üzerinde en yüksek verimle oksitleyecek katalizörlerin seçimi de son derece önemlidir. Bu nedenle anot katalizörlerinden en sık kullanılanı Pt'dir. Fakat kataliz sırasında yüzeyinde biriken CO'lar tarafından zehirlenir ve aktifliğini kaybeder. Bunu önleyebilmek için genellikle Pt çeşitli metallerle ikili veya üçlü kompozitleri oluşturulur. Pt'nin ve kompozitlerinin dışında nikel hem anodik hem katodik tepkimeler için oldukça kullanışlı bir metaldir. Bu çalışmadaki amaç doğrudan metanollü yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere maliyeti düşük, yüksek metanol oksidasyon aktivitesine sahip anot katalizörü geliştirmektir. Bu amaçla, Grafit/CNT elektrot için en uygun nikel biriktirme miktarı belirlenerek ve Grafit

elektrot üzerinde biriktirilmiş ve bu elektrotların metanol oksidasyonundaki etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tabakovic I. (1994), Bu çalışmada dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak enaminlerin elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Pt anot ve Ni katot kullanılmıştır. Standart kalomel elektroda göre 1,2 V potansiyel uygulanmıştır. Anodik oksidasyonda iki temel ürün saptanmıştır. 3-(N-N- dimetilamino)-1-(4-nitrofenil) 2- propen-2-one anodik oksidasyonunda dimerleşmiş ürün ve 2,5- (p-nitrofenil) furan %50 ve %20 verimle elde edilmiştir.

Bisuras ve Ark. (1994), Metanolün elektrooksidasyonu 30° C de 1M NaOH'de hidrojen ve havada çeşitli sıcaklıklarda hazırlanan platin-grafit destek elektrotlarda çalışmışlardır. Hidrojen ile ısıtılarak hazırlanan platinde, havada yapılandan daha büyük yüzey alanı üretilerek kütle aktifliğini arttırmışlardır. Bununla birlikte platin-grafit destek elektrodunda ve pürüzsüz bir platin elektrodunda metanolün elektrooksidasyonu için spesifik aktifliğin aynı kütle aktifliği ise farklı olduğunu belirtmektedir. Çalıştıkları tüm elektrotlarda tafel eğimi 110 mV/dec, buradan da hız belirleyen basamakta tek elektron transfer edildiği görülmektedir.

Kowal ve Ark. (1997), Alkali elektrolitte Ni hidroksit elektrotta (metanol, 1-,2- ve tersiyer bütanol) dört alkolün elektrokimyasal oksidasyonu araştırılmıştır. Primer ve sekonder alkollerin oksidasyonu, elektrot yüzeyinde oluşturulan NiOOH in multi-tabakasının potansiyel bölgesinde başlarken, tersiyer bütanolle reaksiyon meydana gelmediği görülmüştür. Metanol oksidasyonu iki aşamada oluşmuştur. 0,36-0,44 V (SCE'a karşı) potansiyel bölgelerinde format oluşmuş, yaklaşık 0,45 V'un üzerindeki potansiyellerde karbonat oksidasyonu oluşmuştur.

G. Kardaş (1999), 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.

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

R. Karimi ve ark (1999), 1 M NaOH içerisinde poröz Ni-Zn-P elektrotlarının yüzey pürüzlüğünü değişik elektrokimyasal yöntemler kullanarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre polarizasyon eğrileri hidrojen ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmelidir. Çözelti azot ile doyurulduğunda Tafel eğrisinde ikinci doğrusal bir kısım oluşur.

E.H. Yu, K. Scott, R.W. Reeve (2003), platin kaplanmış titanyum elektrotta KOH, Na_2CO_3 ve NaHCO_3 içerisinde elektrot yüzeyine adsorplanmış OH_{ads} 'ın metanol oksidasyonuna etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre metanol oksidasyonunun pH ve elektrot yüzeyine adsorplanmış OH miktarına bağlı olarak değişmektedir. Karbonat ve bikarbonat iyonlarının elektrot yüzeyine adsorplanmaları nedeniyle adsorplanan OH'ın miktarı azalmakta ve sonuç olarak reaksiyonun etkinliğini düşürmektedir.

Rahim ve Ark. (2004), Alkali ortamda metanolün elektrooksidasyonu için bir katalizör olarak Ni'in kullanımı, dönüşümlü voltametri ile çalışılmıştır. Grafit üzerine yayılan nikelin metanol oksidasyonuna doğru katalitik aktivite gösterdiği, ancak tabaka halindeki nikelin göstermediği bulunmuştur. Ni, potansiyostatik ve galvanostatik teknikler kullanarak asidik NiSO_4 çözeltisinden elektrokimyasal olarak biriktirme ile grafit üzerine yayılmıştır. Metanol oksidasyonuna doğru C/Ni elektrodun katalitik aktivitesinin, biriktirilen nikelin miktarına bağlı olduğu görülmüştür. Metanol konsantrasyonu ve tarama hızına oksidasyon akımının bağımlılığı tartışılmıştır.

Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Haihui Zhou, Yafei Kuang(2004), Karbon nanotüp üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PtRu nanoparçacıklarının metanol elektrooksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. Mevcut rutenyumun metanol oksidasyonu için kararlılığı ve aktiviteyi geliştirir. Elde edilen sonuçlardan metanol oksidasyonu için pik potansiyelinin daha düşük potansiyele kaymış olduğu gözlenmiştir.

Liu S.J. (2004), Dönüşümlü voltametri ile hazırlanan poli (NiII – tetrametildibenzotetraaza anulen) [NiII –(tmdbta)]-modifiye camsı karbon elektrotlarda metanolün oksidasyonu, ince film elektrot poli-([NiII-(tmdbta)]) ölçümleri ile araştırılmıştır. Poli-([NiII-(tmdbta)])-modifiye elektrot, NiIII (tmdbta) varlığında metanol oksidasyonuna doğru yüksek aktivite göstermiştir. Poli-([NiII-(tmdbta)])-modifiye elektrot, 8,5 saat polarizasyon ve dönüşümlü voltametri polarizasyon eğrileri ile ölçülmüştür. Metanol oksidasyonunun mekanizması dönüşümlü voltametri ve polarizasyon eğrileri ile çalışılmış ve bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Poli-([NiII-(tmdbta)])-modifiye elektrot, 0,1 M metanolsüz veya metanollü 0,1 M KOH içinde 8,5 saat boyunca 0,45 V da anodik polarizasyon sırasında kararlı kalmıştır.

Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Hao Tang, Wei Deng, Yafei Kuang(2004), Grafit elektrot üzerine doğrudan karbon nanotüp oluşturmuş ve üzerine platin nanoparçacıklarını elektrokimyasal olarak biriktirip metanol oksidasyonuna etkisini araştırmışlardır. Pt/CNT/Grafit elektrotun Pt/Grafit elektrottan 2,3 kez daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlar.

Rahim ve Ark. (2004), Bu çalışmada, grafit elektrotta dağıtılan Ni ve Ru metalleri ile çalışılmıştır. Grafit elektrotta dağılan nikel ve rutenyum, KOH çözeltisi içinde metanol oksidasyonu için katalitik aktivite göstermiştir. Farklı Ni-Ru oranlarında çeşitli modifiye grafit elektrotlar, çöktürme banyosunda herbir metal iyonunun konsantrasyon değişimi ile Ni ve Ru'un tuz çözeltilerinin elektrokimyasal olarak çöktürülmesi ile hazırlanmıştır. Metanol oksidasyonunda bimetalik C/(Ni-Ru) katalizörün katalitik aktivitesi, Ni ve Ru'un çöktürülme miktarı ile bulunmuştur. Elektrotta Ru ile ilgili Ni içeriğinin artması ile katalitik aktivitenin arttığı

görülmüştür. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre metanol oksidasyonu, ara ürünlerin oluşumuyla NiOOH'in potansiyel değerinde başlamıştır.

E. Demir (2005), metanolün elektrooksidasyonu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreler 1 M NaOH içeren ortamda araştırılmıştır. Çalışma elektrotları olarak platin (Pt), nikel (Ni), nikel kaplanmış platin (PtNi) ve nikel-çinko banyosunda nikel kaplanmış platin (PtNiZn) (Zn uzaklaştırılmış) elektrotlar kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Deneyler farklı sıcaklık, tarama hızı, ve metanol derişiminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, kullanılan elektrotlardan PtNiZn'nun, oksidasyonda en yüksek akım ve en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu görülmüştür.

Hao Tang, Jinhua Chena, Shouzhao Yao, Lihua Nie, Yafei Kuang, Zhongping Huangb, Dezhi Wang , Zhifeng Ren(2005), İyi dizilmiş CNT'lerin Pt elektrokatalizörü desteği ile metanol elektrooksidasyonu araştırılmıştır. Yapılan çalışmada Pt/düzenlenmiş-CNT/grafit elektrotun Pt/dağınık-CNT/grafit ve Pt/grafit elektrotlardan daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu elde edilmiştir.

GAN Yong-ping, HUANG Hui, ZHANG Wen-ku(2006), Metanol elektrooksidasyonu için karbon nanotüp/grafit elektrot üzerine Pt-MoOx nanoparçacıklarının elektrokimyasal çöktürülmesi ve elektrokatalitik aktivitelerini incelemişlerdir. MoOx'in kimyasal bağlanmayı ve katalitik aktiviteyi geliştirdiği görülmüştür.

M. Jafarian ve ark (2006), dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak 1 M NaOH çözeltisinde NiCu (60:40 oranında) üzerinde metanolün yükseltgenmesini incelemişlerdir. NiCu kaplamanın metanol oksidasyonunu Ni'e göre en az iki kat daha iyi katalizlediğini belirlemişlerdir

Vaithilingam Selvaraj, Muthukaruppan Alagar(2007), Karbon nanotüp ve polipirrol maddelerinin karışımından elektrot yapıp, üzerine platin ve rutenyum çöktürerek metanol oksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. PtRu/PPY-CNT elektrotun metanol oksidasyonunda mükemmel bir katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğu ortaya koymuşlardır.

Danaee ve ark (2008), camısı karbon üzerine galvanostatik olarak Ni ve NiCu çöktürerek (GC/Ni, GC/NiCu) metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini 1 M NaOH çözeltisinde CV ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Ni ve Cu'nun birlikte çöktürüldüğü GC/NiCu elektrotun metanol elektrooksidasyonu için oldukça etkin olduğunu ve reaksiyonun bu elektrot yüzeyinde difüzyon denetimli olarak gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

R. Solmaz (2009), bakır yüzeyine Ni, Co, Fe, Cu, NiCo, NiCoZn, NiFe, NiFeZn, NiCu, NiCuZn kaplamalar oluşturulmuştur. Hazırlanan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, SEM, AAS ve EDX ile karakterize edilmiştir. Elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanılıp hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de araştırılmıştır. Kaplamaların kimyasal bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının kaplamaların hidrojen gazı çıkışına etkisi incelenerek en uygun kaplama koşulları oluşturulmuştur. Etkinliği en yüksek elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerinin zamanla kararlılığı incelenmiştir. Elektrolizin kaplamaların korozyon dayanımına etkisi belirlenmiştir. NiCuZn elektrotunun metanol oksidasyonuna etkisi ayrıca araştırılmıştır. NiCoZn-3, NiFeZn-2 ve NiCuZn-3 elektrotlarının hidrojen gazı çıkışına en yüksek katalitik etkiyi yaptığı belirlenmiştir.

Yanchun Zhao, Xiulin Yang, Jianniao Tian, Fengyang Wang, Lu Zhan(2010), MWCNTs (çok duvarlı karbon nanotüpler) üzerine iyi dağılmış Ni@Pd çekirdek-kabuk nanoparçacıklarının hazırlanması için yeni bir metot geliştirmeye çalışmışlar. Bu parçacıklardan elde edilen katalizör 0,50 M KOH içinde metanol oksidasyonunun elektrokatalizi için geliştirildi. Hazırladıkları Ni@Pd/MWCNTs katalizörünün NiPd/MWCNTs'den ve Pd/MWCNTs katalizörlerinden daha iyi etkinlik gösterdiği saptanmış. Geliştirdikleri metot ile hazırladıkları elektrotun alkali çözelti içerisindeki DMFCs uygulamaları için çok kullanışlı olduğunu bulmuşlar.

Yanchun Zhao, Lu Zhan, Jianniao Tian, Sulian Nie, Zhen Ning(2010), Elektrokatalizör olarak çok duvarlı karbon nanotüp destekli Pd elektrotu MnO₂ ile modifiye etmek (Pd-MnO₂/MWCNTs) için yeni bir metot geliştirdiler. Hazırladıkları elektrotu alkali ortamda metanol oksidasyonu için test ettiler. Pd-

MnO₂/MWCNTs'nin Pd/MWCNTs ve Pd/Vulcan elektrokatalizörlerinden daha yüksek elektrokatalitik aktivite ve kararlılık sergilediğini gösterdiler.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 608, Seri No: R0635) : elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Elektrolit : 1,00 M KOH

1,00 M KOH + 0,10 M Metanol

1,00 M KOH + 0,25 M Metanol

1,00 M KOH + 0,50 M Metanol

1,00 M KOH + 0,75 M Metanol

1,00 M KOH + 1,00 M Metanol çözeltileri

Yukarıdaki çözeltiler destile su ve merck marka kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

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

Nikel Kaplama Banyosu: Grafit elektrodun yüzeyinin nikel ile kaplanmasında kullanılmıştır. Banyo bileşimi ; % 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 = 5.6 – 6.2 dir.

Elektrotlar:

Çalışma Elektrodu : 1) Grafit elektrot, 2) Nikel kaplanmış grafit elektrot (Grafit/Ni), 3) Karbon nanotüp eklenmiş grafit elektrot (Grafit/CNT), 4) Nikel kaplanmış karbon nanotüp modifiyeli grafit elektrot (Grafit/CNT-Ni).

Referans Elektrot : Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl , Cl^-)

Karşı Elektrot : Platin levha

Grafit elektrot: $0,283 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip grafit çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Platin elektrot: 2 cm^2 yüzey alana sahip parlak platin karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Grafit/Ni: $0,283 \text{ cm}^2$ yüzey alana sahip grafit nikel banyosunda 80 saniye süreyle nikel kaplanarak hazırlanmıştır.

Grafit/CNT: 0,283 cm² yüzey alanına sahip grafit elektrot üzerine önceden hazırlanan karbon nanotüp süspansiyonunun direk olarak yüzeye bırakılması ile hazırlanmıştır.

Grafit/CNT-Ni: 0,283 cm² yüzey alana sahip grafit üzerine karbon nanotüp katıldıktan sonra 80 saniye süreyle nikel kaplanarak hazırlanmıştır.

3.2. Metod

3.2.1.Elektrotların Hazırlanması :

Çalışma elektrotları silindirik grafit çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan grafit elektrotun yüzey alanı 0,283 cm²'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlaticıda 1200 tanecik boyutlu zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanıp, etanolden geçirilip saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulmuştur. Elektrot üzerine, hazırlanan karbon nanotüp süspansiyonu enjekte edilmiştir.

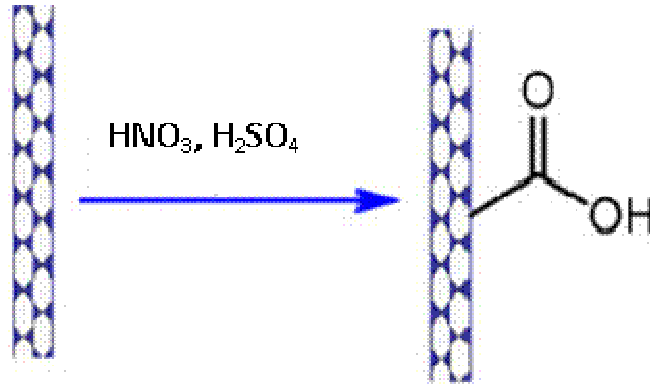
3.2.2.Karbon Nanotüp Süspansiyonunun Hazırlanması :

Karbon nanotüpler genelde kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlara karşı inerttir. Yani hidrofobiktir. Bu nedenle karbon nanotüplerin asit oksidasyonu ile aktive edilmesi gerekir. (Gu ve ark, 2006 ve Hsieh ve ark, 2009); bu işlem genelde konsantre asitlerle muamele işlemidir(Ajayan, 1999 ve Wang ve ark, 2009). Bu yöntemle inert olan CNT ün grafitik yapısının bozulması sağlanarak yüzey okside olmakta ve CNT ile metalin koordine bir bağ oluşturmasını sağlayacak oksijen içeren bir fonksiyonel grup oluşturmaktadır (karboksilik asit, alkol, kinon vb) (Hiura ve ark, 1995 ve Liu ve ark, 1998). Oluşan bu fonksiyonel gruplar daha çok karbon nanotüpün uç kısımlarındadır. Çok az miktarda yan duvarlarda okside olabilir. CNT üzerinde oluşturulan bazı fonksiyonel gruplar şunlardır:

- Küçük aromatik molekül içeren kovalent olmayan fonksiyonel grup
- Biyo makromolekül içeren kovalent olmayan fonksiyonel grup
- Polimer kaynaklı kovalent olmayan fonksiyonel grup

CNT ler genelde ultrasonik ortamda aktive edilir. Bunun birçok faydası vardır. Bunlar; i) asitli ortamda ultrasonik olarak aktive edilince yüzey daha da temizlenmekte, karışık halde bulunan karbon nanotüplerin düzenli bir şekilde ayrılmasını ve çok daha düzenli bir akış sağlanmaktadır. ii) karbon nanotüplerin açılmasını ve uzunluklarının kısalmasını sağlamaktadır (Tong ve ark,2007).

Yalnız asit oksidasyonu ile aktive etme yönteminde çok uzun süre asit ile muameleden kaçınılmalıdır. Çünkü CNT ün elektriksel iletkenliğini ve korozyon direncini düşürebilir (Hsin, 2007). Bu yöntem sonucu hidrofobik olan CNT hidrofilik hale getirilmiş olur (Gooding, 2005).



Şekil 3.1. Karbon nanotüp yüzeyinin asitle aktive edilmesi (oksitlenmesi).

Karbon nanotüp, konsantre nitrik asitte 25 °C de 6 saat süre boyunca çalkalanarak bekletilmiştir. 6 saatin sonunda karbon nanotüp süzülerek 0,1 mg asitlendirilmiş karbon nanotüp 4 mL aseton içinde 1 saat ultrasonik banyoda çalkalandı. 0,25 mg/mL'lik siyah süspansiyondan 40 µL alındı ve grafit elektrot yüzeyine enjekte edildi. Elektrot çözücü uçana kadar açık havada bekletilerek hazırlandı.

3.2.3.Nikel Biriktirme:

Metal çöktürme işlemi hazırlanan metal banyosuna sabit akım uygulayarak üç elektrot tekniği ile yapılmıştır. 10,00 mA sabit akım 50, 80, 100, 200, 300 s, değişik sürelerde metal çöktürme yapılmıştır. Metal biriktirme sırasında karşı elektrot olarak 2 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak da Grafit ve Grafit/CNT kullanılmıştır. Metal çöktürmeler oda koşullarında (298 K'de) yapılmıştır.

3.2.4. Kaplama koşullarının belirlenmesi

Grafit/Ni ve Grafit/CNT-Ni elektrotların hazırlanmasında yüzeyde belirli sürelerle nikel biriktirilmiştir. Yüzeyde biriktirilen nikel miktarının hesaplanması aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır.

$$g \text{ Ni} = \frac{Ma \times I \times t}{TD \times 96485} \quad (3.1)$$

Ma: Nikelin mol kütlesi

TD: kaplaması yapılan metalin tesir değeri

I: devreden geçirilen akım miktarı

t: süre

Çizelge 3.1. Nikelin Grafit/CNT üzerindeki biriktirilme süreleri ve miktarları

Geçen Süre (s)	50s	80s	100s	200s	300s
Ni mik.(g)	1,52*10 ⁻⁴	2,43*10 ⁻⁴	3,04*10 ⁻⁴	6,08*10 ⁻⁴	9,12*10 ⁻⁴

Grafit ve Grafit/CNT elektrotların yüzeyinde biriktirilen nikel miktarları çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelge 3.1'e göre uygulanan süre arttıkça elektrotlarda biriktirilen nikel miktarı da artmaktadır.

3.2.5.Dönüşümlü Voltamogramların Elde Edilmesi

Dönüşümlü voltamogramlar üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 608 elektrokimyasal analiz cihazı ile elde edilmiştir. Platin karşı elektrot ve Ag/AgCl, Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotların karakterizasyonu 1,00 M KOH ve değişik derişimlerinde (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 M) metanol içeren ortamlarda, değişik tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV s⁻¹) ve değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318 K) yapılmıştır.

3.2.6. Kronoamperometri eğrilerinin elde edilmesi

Grafit, Grafit/CNT, 80 saniye nikel biriktirilmiş Grafit ve Grafit/CNT elektrotların zamanla kararlılık testleri metanolün yükseltgendiği potansiyel olan 0,6 V sabit potansiyelde kronoamperometri tekniği kullanılarak 1,00 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 298 K'de yapılmıştır

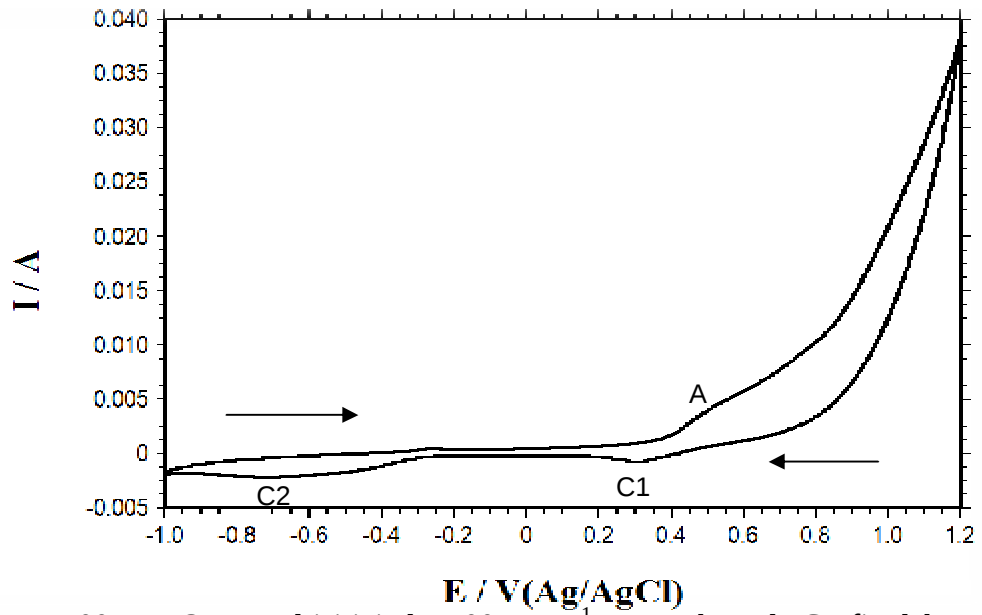
3.2.7. SEM Görüntüleri

Elektrotların yüzey görünütleri taramalı elektron mikroskop (SEM) ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri Carl Zeiss EVO 40 SEM cihazı ile alınmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Grafit Elektrotta 1,00 M KOH İçerisinde Elde Edilen Voltamogramlar ve Değerlendirilmesi

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



Şekil 4.1. 1,00 M KOH çözeltisi içinde, 100 mV s^{-1} tarama hızında Grafit elektrotun dönüşümlü voltamogramı

Eğri incelendiğinde pozitif yönde tarama sırasında $0,486 \text{ V}$ 'da (A) bir pik, negatif yönde taramada ise $0,308 \text{ V}$ (C1) ve $-0,706 \text{ V}$ 'da (C2) iki pik olmak üzere toplam üç tane pik oluşmaktadır. Pozitif yönlü taramada $0,486 \text{ V}$ 'tan itibaren oksijen gazı çıkışı görülmektedir. Oksidasyon ve redüksiyon pik akım değerleri sırasıyla 3,61, 8,05 ve 2,23 mA dir. Eğride oluşan A, C1 ve C2 piklerine karşılık gelen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (Pourbaix, 1966).





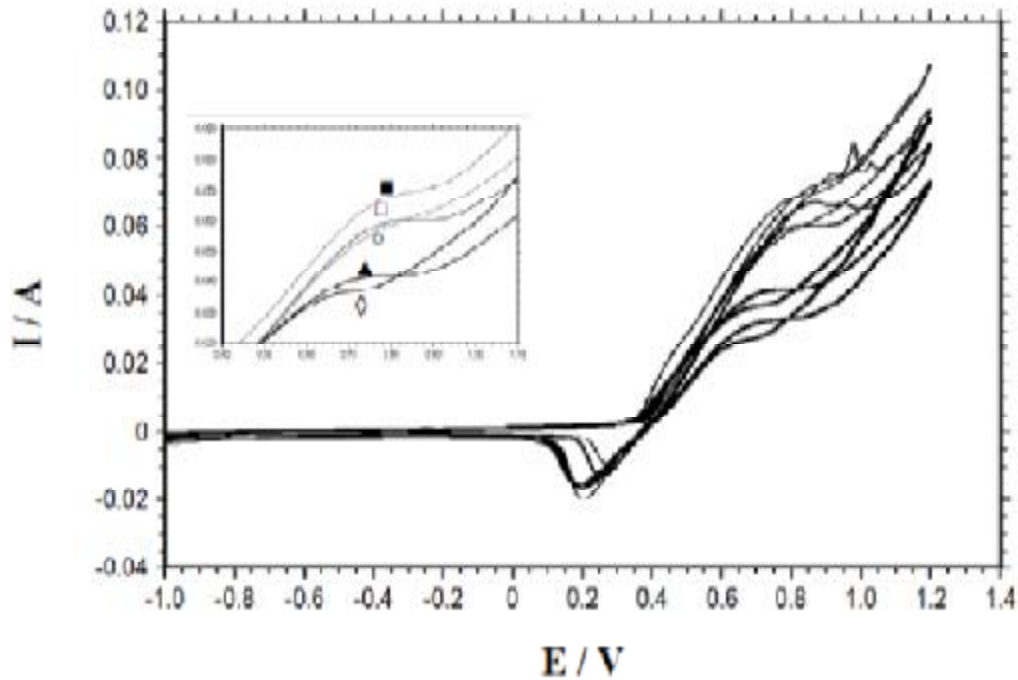
4.2. Grafit/CNT Elektrotta Nikel Biriktirilmesi

Sabit 100 mA'lık akım uygulanarak, farklı sürelerle nikel biriktirilmiş (50, 80, 100, 200, 300 s) Grafit/CNT-Ni elektrotların 0,50 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisindeki voltamogramları Şekil 4.2'de verilmektedir. Çizelge 4.1'de Grafit/CNT elektrotun yüzeyine biriktirilen nikellerin, biriktirme süreleri ve hazırlanan Grafit/CNT-Ni elektrotlarının metanol oksidasyon potansiyelleri ve akımları verilmektedir. En yüksek oksidasyon pik potansiyelinin ve en yüksek oksidasyon pik akımının 80 saniye süreyle nikel biriktirilmiş Grafit/CNT elektrotun voltamogramına ait olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Biriktirilen nikellerin metanol oksidasyon potansiyelleri ve akımları

Süre	50s	80s	100s	200s	300s
Oks. Pot.	0,795 V	0,817 V	0,792 V	0,738 V	0,671 V
Oks. Ak.	58,70 mA	68,90 mA	59,70 mA	41,40 mA	36,10 mA

Görüldüğü gibi nikel biriktirme süresi metanol oksidasyonunu etkilemektedir. Genelde çok yüksek nikel biriktirildiği zaman akım değerlerini düşürmektedir. Bunun sebebi ise yüzeyde porozitenin azalmasına, bu da aktif bölgelerin kapanmasına neden oluşabilmektedir. Çok fazla nikel biriktirilen yüzeylerde elektron transferi zor olabilir (Taraszewska ve ark, 1994). Bunun dışında yüksek miktarda nikel biriktirilmiş yüzeylerde oluşan film tabakası zamanla mekanik özelliğini yitirebilmektedir (Vaze ve ark, 1997).



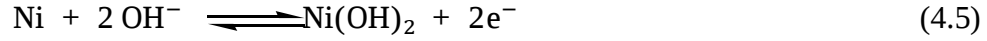
Şekil 4.2. □) 50 s, ■) 80 s, ○) 100 s, ▲) 200 s ve ◇) 300 s nikel biriktirilmiş, Grafit/CNT-Ni elektrotların 1,00 M KOH ve 0,50 M Metanol çözeltisi içindeki voltamogramları

4.3. Grafit/CNT-Ni Elektrotta 1,00 M KOH içerisinde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi

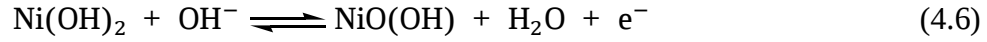
Nikel ve nikel içeren elektrotlar, yüksek aktiviteleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle bazik ortamda metanol oksidasyonu için uygun elektrot malzemeleri arasındadırlar. Bu tür alaşımlar elektrokimyasal biriktirme ile kolaylıkla oluşturulabilmektedir. Bu teknik diğer tekniklere göre genellikle daha kolaydır. Bu nedenle elektrot malzemelerinin hazırlanmasında elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak nikel, Grafit elektrotlar üzerinde ve CNT eklenmiş Grafit elektrotlar üzerinde oluşturulmuştur. Nikel elektrotlarda metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) aktifliği Grafit elektrota göre daha yüksek olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir (Singh ve ark, 2008).



Alkali ortamda nikel yüzeyinde Ni(OH)_2 'ler negatif potansiyellerde oluşmaktadır (Eşitlik 4.5). Nikelin oksidasyon reaksiyonu aşağıda verilmektedir (Pourbaix, 1966 ve Rahim ve ark, 2004).

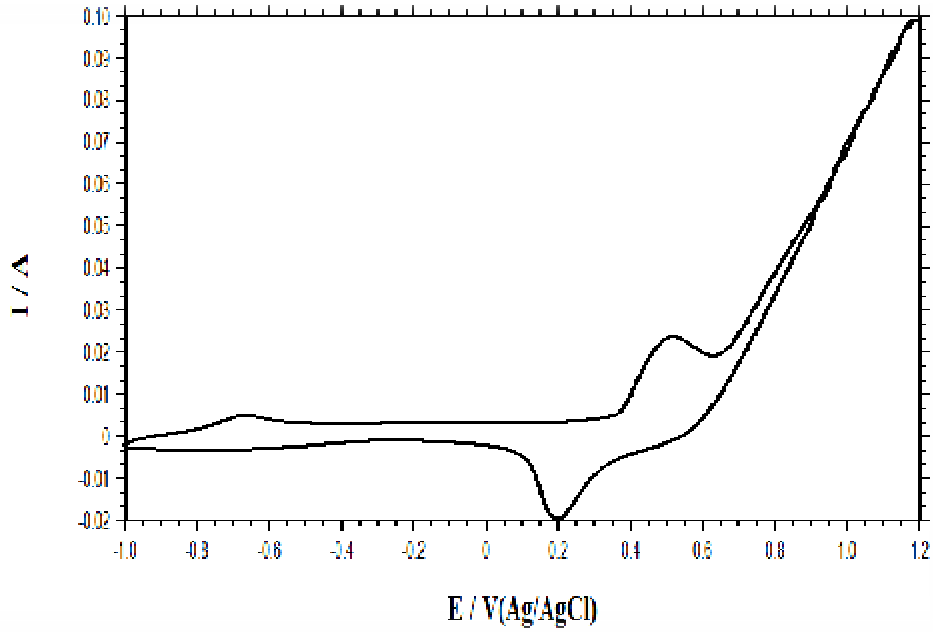


-0,5 V ile 0,4 V arasında, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ in $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e geçişi meydana gelir (Norby, 1999). 0,47 V da Ni(OH)_2 ler NiO(OH) e dönüşürler. Reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Norby, 1999):



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

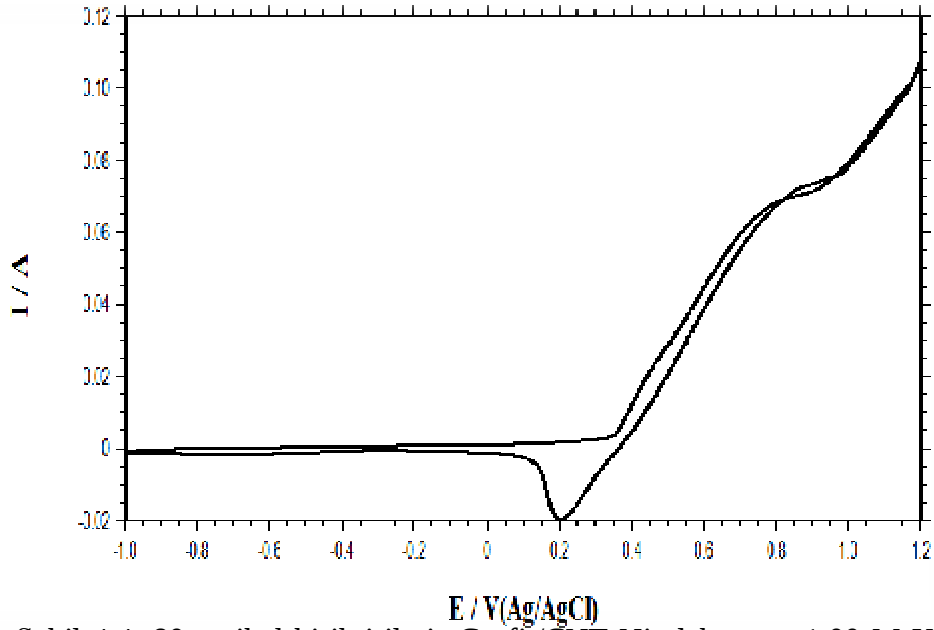
1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile Grafit/CNT-Ni elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Grafit elektrotun karakteristik pikleri oluşmamakta, yüzeyde nikel a ait pikler açıkça görülmektedir. Ni/Ni^{+2} , $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ ve $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ dönüşümlerine karşılık gelen akım değerleri sırasıyla, 4,88; 23,55; 19,73 mA olup Grafit/Ni elektrotta elde edilen voltamogramdaki akım değerlerinden daha yüksek olmaktadır. Akım değerlerinin Grafit/Ni elektrottan daha yüksek olmasının sebebi Grafit yüzeyine enjekte edilen çok duvarlı karbon nanotüpün elektrotun yüzey alanını arttırması yüzeyin oldukça gözenekli bir yapıda olması ve grafit nikel etkisinden kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.3. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde, 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı

4.4. Grafit/CNT-Ni Elektrotta Metanol İçeren 1,00 M KOH çözeltisinde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi

Grafit/CNT-Ni elektrot üzerinde metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.4’de verilmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde, ileri yönlü taramada iki ve geri yönlü taramada bir tane olmak üzere, toplam üç tane pik görülmektedir. Anodik tarama boyunca 0,543 V’tan itibaren metanol molekülleri NiOOH katalizörlüğünde okside olmaya başlamıştır. Potansiyelin artmasına paralel olarak oksidasyon akım değerleri hızla artmakta, ~0,923 V’tan itibaren oksijen çıkışı gözlenmektedir.



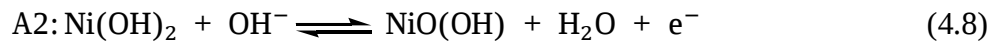
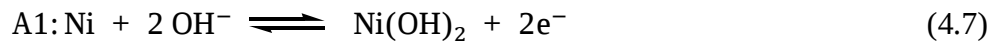
Şekil 4.4. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH + 0,50 M metanol çözeltileri içindeki dönüşümlü voltamogramı

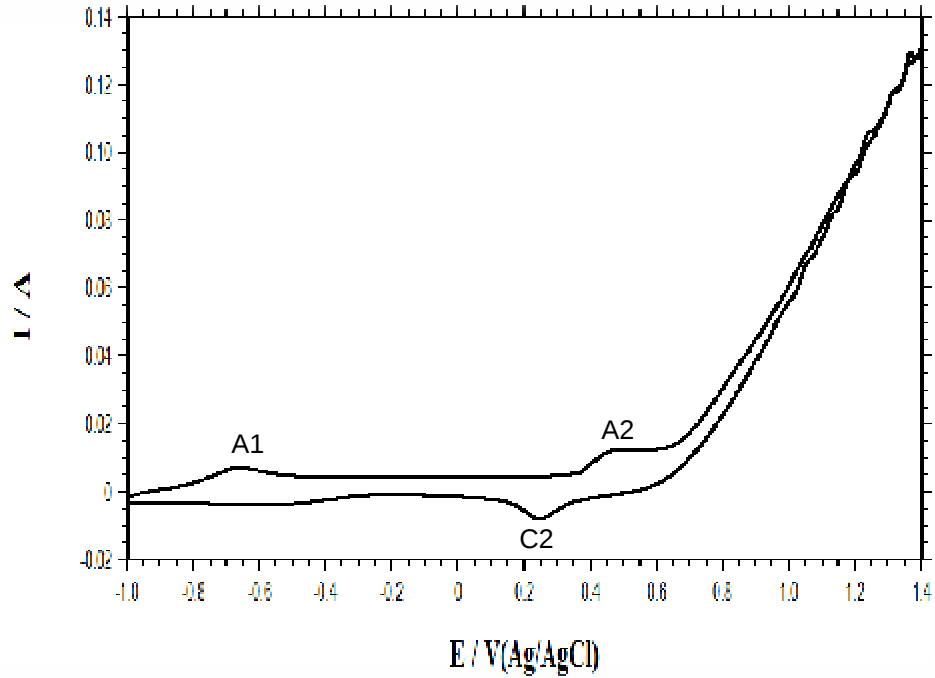
Grafit/CNT-Ni elektrot üzerinde meydana gelen metanol oksidasyonu ile Grafit/Ni elektrot üzerindeki metanol oksidasyonu karşılaştırıldığında elde edilen akım değerleri ve potansiyeller sırasıyla 68,90, 48,40 mA ve 0,819, 0,800 V'tur. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi Grafit yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüp enjekte edildikten sonra 80 s Ni biriktirildiğinde metanol oksidasyon akım değerleri artmakta, potansiyelde daha pozitif değerlere kaymaktadır.

Moleküler yapısı fulleren yapısına benzediğinden dolayı iki farklı yüzey alanına sahiptir (Niyogi ve ark, 2002). Bu yüzeyler tüpün yan duvarları ve tüpün uç kısımlarıdır. Bu özellik ona diğer karbon malzemelerden daha geniş yüzey alanı olmasını sağlamakta, nano boyutta olmasından dolayı elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektron transferi ve reaktantın elektrokimyasal aktif bölgelere ulaşabilmesi kolaylaşmaktadır (Li ve ark, 2003 ve Liang ve ark, 2008). Yüksek yüzey alanından dolayı nano katalizör (Ni), CNT yüzeyine kolayca adsorbe olur ve homojen olarak yayılır. Yüzeyine biriktirilen katalizörle kolayca uyum sağlayarak kararlı bir yapıya sahiptir (Prabhuram ve ark, 2004 ve Niu ve ark, 2008). Bu gibi üstün özelliklerinden dolayı metanol oksidasyonu esnasında Grafite oranla oksidasyon akım değerleri daha yüksek çıkmıştır.

4.5. Grafit/Ni Elektrotta 1,00 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Voltamogramlar ve Değerlendirilmesi

Şekil 4.5’de Grafit üzerine 80 saniye süreyle nikel biriktirilmiş Grafit (Grafit/Ni) elektrotla 1,00 M KOH içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında 298 K’de elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde pozitif yönde taramada biri -0,670 V (A1) ve diğeri 0,460 V’ta (A2) iki tane pikin oluştuğu görülmektedir. A1 piki Ni/Ni⁺² dönüşümüne karşılık gelmektedir (Seghioer ve ark, 1998 ve Weininger ve ark, 1963). Pozitif yönlü taramaya devam edildiğinde -0,6 V ile 0,3 V potansiyel aralığında α-Ni(OH)₂’nin β-Ni(OH)₂’ye dönüşümü gerçekleşmektedir (Vukovic ve ark, 1994). 0,481 V ta görülen pik (A2) ise Ni⁺²/Ni⁺³ (Ni(OH)₂’nin NiOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir (Fleischmann ve ark, 1971, Vukovic ve ark, 1994 ve O. Enea ve ark, 1990). Yaklaşık 0,64 V’ tan itibaren görülen akım artışı ise oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır. Ters yönde tarama sırasında 0,245 V potansiyelde oluşan pik ise Ni⁺³/Ni⁺² dönüşümüne karşılık gelmektedir (Vukovic ve ark, 1994). Yüksek katodik potansiyellerde ise hidrojen çıkışı görülmektedir (Besson ve ark, 1963).





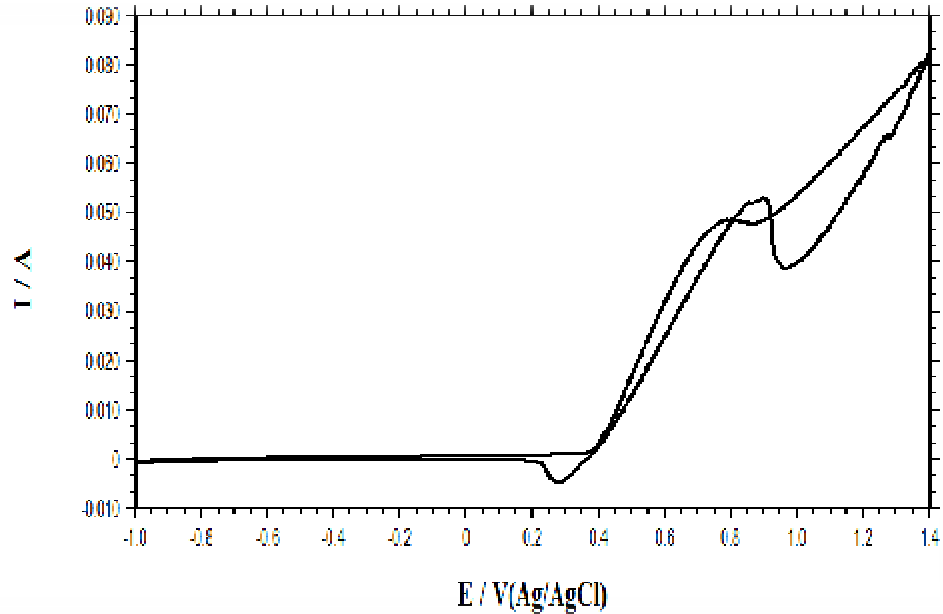
Şekil 4.5. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/Ni elektrotun 1,00 M KOH çözeltisi içinde, 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü

4.6. Grafit/Ni Elektrotta 1,00 M KOH ve Metanol İçeren Ortamda Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi

Platinin soy olması, elektrokimyasal tepkimelerde etkin olması nedeniyle tercih edilen bir elektrokatalizördür (Steele ve ark, 2001). Ancak platinin endüstriyel uygulamalar için pahalı olması ve yüzeyinde CO gibi güçlü absorbe türlerin oluşması gibi nedenler metanol oksidasyonunda kullanımında 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 ve 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 ve

Casadei ve ark, 1998). Aynı zamanda nikelin platin ile alaşımı (Pt-Ni) CO adsorplanma enerjisini düşürerek CO zehirlenmesini azalttığı belirtilmektedir (Khalil ve ark, 2005).

Grafit/Ni elektrotta metanol içeren bazik ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramını incelenecek olursa, ileri ve geri yönlü taramada nikel aİt karakteristik pikler görölmektedir. Metanol molekülleri nikel metali üzerinde pH'nın yüksek olduğu ortamda okside olmakta ve ileri ve geri yönde olmak üzere toplam iki tane oksidasyon piki vermektedir. Bu pikler Şekil 4.6'de açıkça görölmektedir. 1,00 M KOH ortamına metanol eklendiği zaman Grafit/Ni elektrotta anodik yönde bir oksidasyon piki oluşmaktadır. Bu oksidasyon piki $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ dönüşümünün gerçekleştiği potansiyele karşılık gelmektedir.



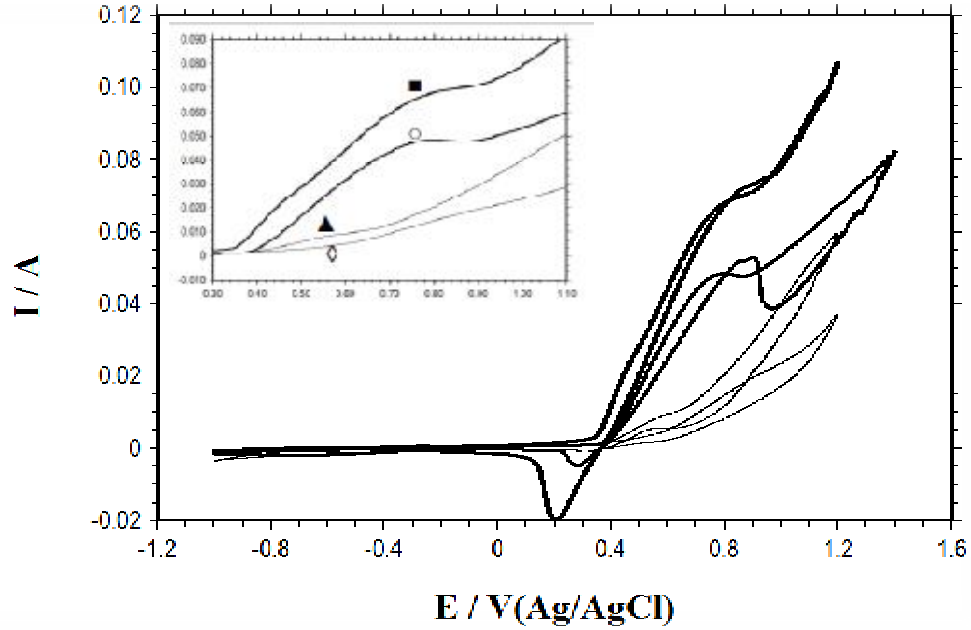
Şekil 4.6. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/Ni elektrotun 1,00 M KOH + 0,50 M metanol çözeltileri içindeki dönüşümlü voltamogramı

İlerleyen potansiyelerde NiOOH miktarına bağlı olarak oksidasyon azalmakta ve yerini oksijen çıkışına bırakmaktadır. Literatürde alkollerin oksidasyonu için farklı hipotezler vardır. Fleischmann ve ark, (1971-1972) göre alkolün oksidasyon mekanizmasında NiOOH 'lar elektrokatalizör olarak görev görür. Bu hipotezi Vertes ve ark, (1974) da desteklemektedir. Roslonek ve ark, (1994) göre ise nikel filmi içinde metanol molekülleri NiOOH filmine nüfus ederek OH^- iyonları

varlığında oksidasyona uğramaktadır. Şekilde görüldüğü gibi oksidasyon sadece ileri yönde değil aynı zamanda katodik çevirimin başında da oluşmaktadır. Bunun nedeni aktif merkezleri kapatan ara ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu ile metanol adsorpsiyonu artmakta ve oksidasyon yeniden başlamakta, buna bağlı olarak akım tekrar artmaktadır (Roslonck ve ark, 1994). $\sim 0,8 \text{ V'}$ ta nikel yüzeyde NiOOH formunda olup metanolün oksitlenmesine katkıda bulunurken, NiOOH 'ten Ni(OH)_2 formuna dönüşmektedir (Fleischmann ve ark, 1971 ve Berchmans ve ark, 1995). Oksidasyon son basamakta format anyonu oluşuncaya kadar devam etmektedir.

4.7. Hazırlanan Elektrotların Karakterizasyonu

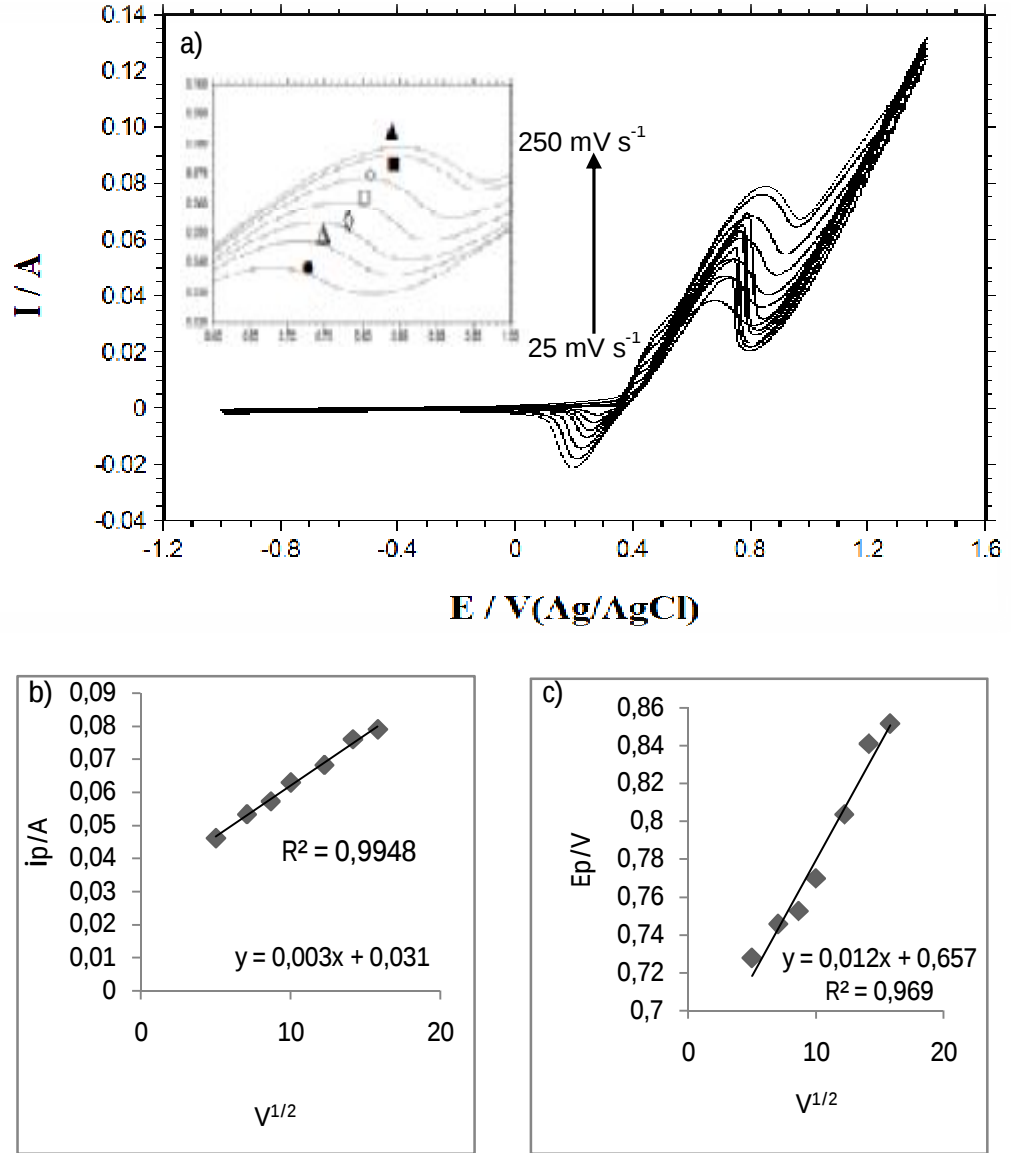
Grafit, Grafit/CNT, Grafit/Ni ve Grafit/CNT-Ni elektrotların 0,50 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.7'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü Grafit ve Grafit/CNT üzerinde metanol oksidasyonuna karşı herhangi bir metanol oksidasyon piki görülmemektedir. Metanol oksidasyonu bakımından elektroaktif olan nikel, elektrotlar üzerinde az bir miktarda biriktirildiğinde metanol oksidasyonunu katalizlemiş ve oksidasyon her iki elektrotta da net bir Şekilde gözlenmiştir. Karbon nanotüpün sahip olduğu gözenekli yapı ve yüzey alanının daha geniş olması sebebiyle yüzeye biriktirme yapılan Grafit/CNT-Ni elektrotun Grafit/Ni elektrotundan katalitik yönden daha etkin olduğu görülmektedir (Şekil 4.7). Bununla birlikte nikel redoks çiftlerine ait oksidasyon akımları Grafit/Ni elektrotundan daha yüksektir.



Şekil 4.7. ■) Grafit/CNT-Ni, ○)Grafit/Ni, ◇)Grafit/CNT ve ▲)Grafit elektrotların 1,00 M KOH ve 0,50 M Metanol çözeltisinde elde edilen voltamogramları

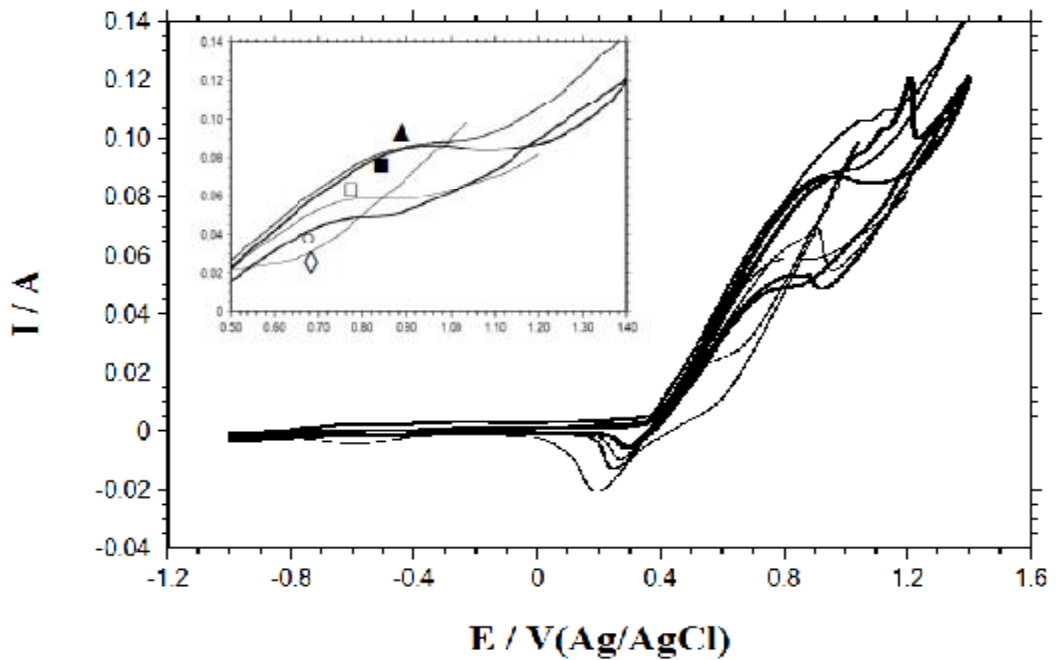
Grafit/CNT-Ni elektrot üzerinde metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında (250, 200, 150, 100, 75, 50, 25 mV s^{-1}) alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.8'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, tarama hızının artırılması ile nikelin redoks çiftlerine ait yükseltgenme piklerinin akım değerleri artmakta ve metanol oksidasyonuna karşılı gelen pikin akım değerleri de artmaktadır. Oksidasyon potansiyelleri daha pozitif değerlere doğru kaymaktadır. 25 mV s^{-1} tarama hızında metanol oksidasyonu 0,676 V' da gerçekleşirken, pik akımı 38,20 mA akım değerindedir. 250 mV s^{-1} da ise pik potansiyeli 0,850 V ve pik akımı 79,90 mA olmuştur. Ters taramada ise, ileri yönde taramada alkol oksidasyonu ile birlikte oluşan NiOOH'lerin Ni(OH)₂'e indirgenmesi görülmektedir. Yani elektrot yüzeyinde oluşan NiOOH'ler metanolün oksidasyonuna öncülük etmektedirler. Şekil 4.8.b de pik akımının tarama hızının karekökü ile olan değişimi görülmektedir. Elde edilen eğrinin doğrusallık göstermesi, Grafit/CNT-Ni elektrot üzerine metanol oksidasyonunun difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8.c de pik potansiyelinin tarama hızının kareköküyle olan değişimi verilmiştir. Elde edilen doğru tarama hızının sıfır olduğu yere ekstrapole edildiğinde deneysel olarak

potansiyostatik koşullardaki yükseltgenme potansiyeli belirlenmektedir. Şekil 4.8.c deki doğrunun ekstrapole edilmesi ile belirlenen yükseltgenme potansiyeli 0,657 V değerindedir.



Şekil 4.8. a) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol çözeltisi içinde değişik tarama hızlarında [$\bullet$)25, Δ)50, $\diamond$)75, $\square$)100, $\circ$)150, $\blacksquare$)200, $\blacktriangle$)250 mV s⁻¹] elde edilen voltamogramları, b) Pik akımının tarama hızlarının kareköküne karşı değişimi, c) Pik potansiyelinin tarama hızlarının kareköküne karşı değişimi.

Farklı derişimlerde metanol içeren 1,00 M KOH içerisinde Grafit/CNT-Ni elektrotta alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.9’da verilmektedir. Alkol derişiminin artması ile pik akımı artmakta ve pik potansiyeli daha pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Derişim arttıkça pik potansiyelinin pozitifte kayması elektrotlar üzerindeki aktif merkezlerin daha fazla molekül ile paylaşılması ile açıklanabilir. 1,00 M metanol derişiminde 86,90 mA ve 0,10 M metanol derişiminde ise pik akımı 21,80 mA değerinde oluşmaktadır.



Şekil 4.9. 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH ve farklı derişimlerde; $\diamond$)0,10 M $\circ$)0,25 M $\square$)0,50 M $\blacksquare$)0,75 M $\blacktriangle$)1,00 M metanol içeren çözeltilerde 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar

Akım değerlerinin metanol derişimlerine bağlı olarak artmasının sebebi, elektrot yüzeyinde okside olacak metanol molekülü ortamda daha fazla bulunduğundan dolayıdır.

Metanol oksidasyonuna farklı ortam sıcaklıklarının etkisi araştırılmış ve elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.10’da verilmektedir. Bilindiği gibi birçok tepkimenin reaksiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır. Şekil 4.10.a’da görüldüğü gibi sıcaklığın artması, elektrokimyasal reaksiyondaki elektron transferini hızlandırmış ve buna bağlı olarak metanol oksidasyon akımının artmasına neden

olmuştur. En yüksek akım değerleri, en yüksek sıcaklık olan 318 K olduğu görülmüştür. Metanolün kaynama noktası (337,5 K) göz önüne alınarak daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır.

Çizelge 4.2. Grafit/CNT-Ni elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen metanol oksidasyon potansiyelleri ve akımları.

Sıcaklık	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K
Oks. Pot.	0,872 V	1,101 V	1,108 V	1,123 V	1,152 V
Oks. Ak.	86,40 mA	144,70 mA	165,20 mA	184,90 mA	222,30 mA

Şekil 4.10.b’de farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının doğal logaritmasının $1/T$ ’ye karşı çizilen yarı logaritmik grafikten metanolün 1,00 M KOH içerisindeki yükseltgenme tepkimesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Bir kimyasal tepkimede genel hız bağıntısı aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\text{Hız} = k.C^m \quad (4.9)$$

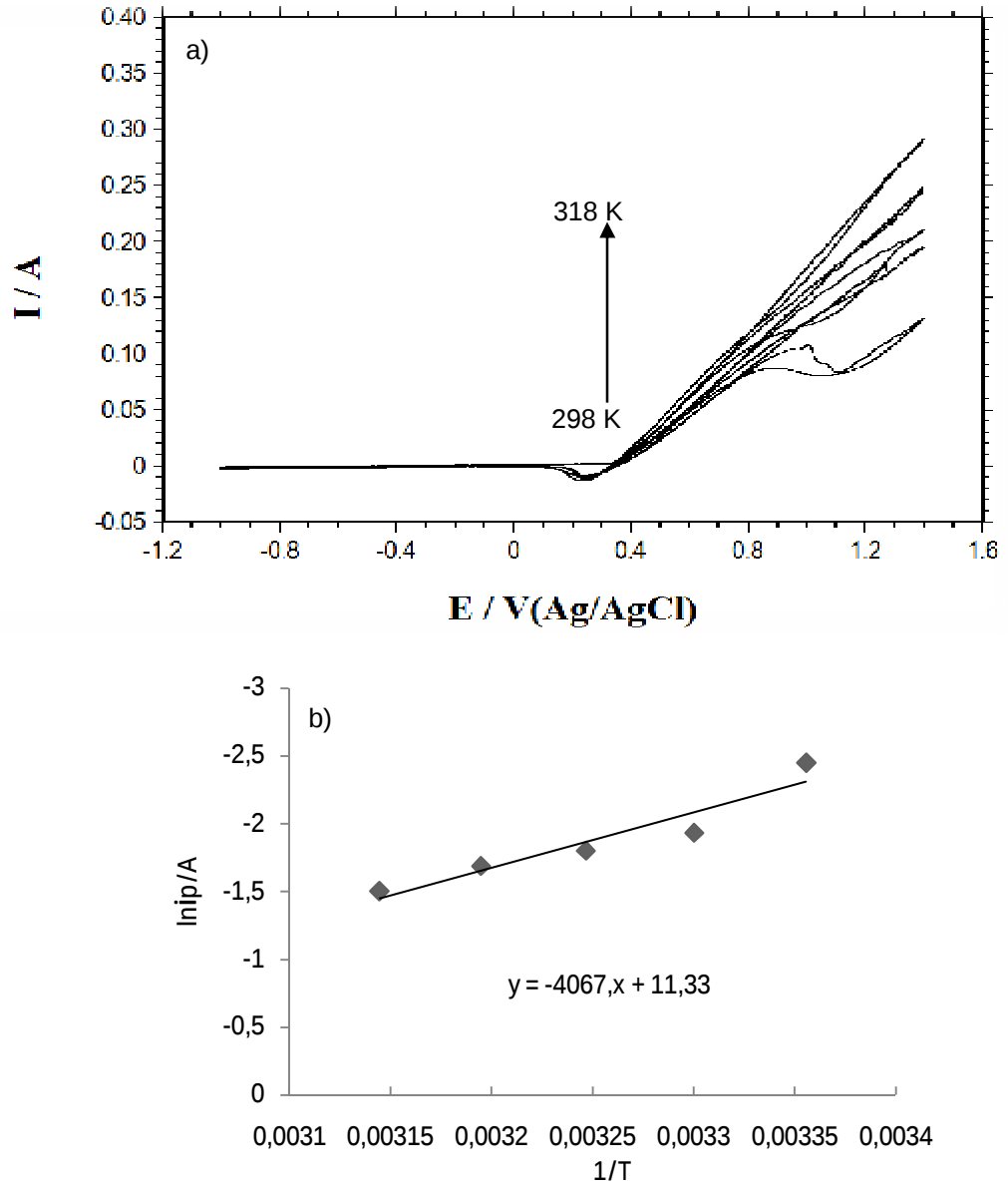
Burada k hız sabiti, c konsantrasyon, m ise tepkime derecesidir. Elektrokimyasal bir tepkimede ise hız yerine pik akım değerleri kullanılabilir. Sıcaklıkla pik akımının değişiminden aktivasyon enerjisi aşağıdaki Şekilde bulunabilir. Elektrokimyasal bir tepkimenin hızı aşağıdaki gibi yazılabilir;

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

n : transfer edilen elektron sayısı

F : Faraday sabiti

v : kimyasal reaksiyon hızı



Şekil 4.10. a) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun 1,00 M KOH ve 1,00 M Metanol çözeltisi içinde değişik sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313, 318 K) elde edilen voltamogramları, b) pik akımının sıcaklığın tersiyle değişimi

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

k: reaksiyon hız sabiti

C: konsantrasyon

m: reaksiyon derecesi

4.10 ve 4.11 numaralı denklemler birleştirilirse;

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

Ve akım,

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

şeklinde yazılabilir.

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

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

Denklem 4.14 logaritmik formda yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

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

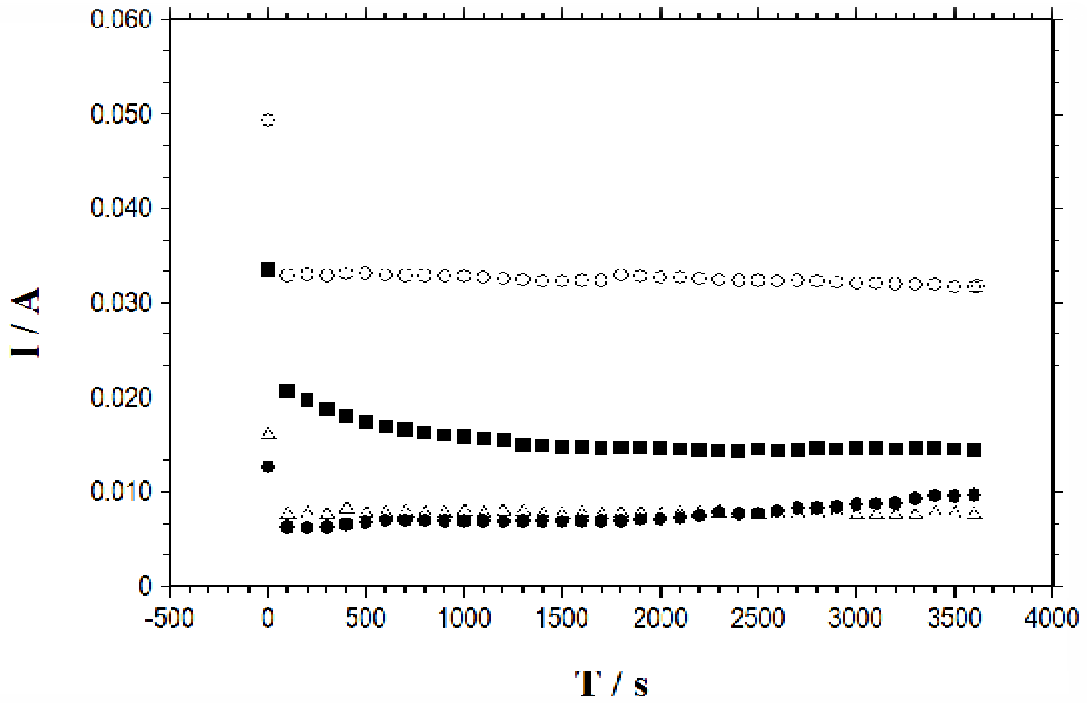
4.13 ve 4.15 numaralı denklemler birleştirilirse elektrokimyasal bir reaksiyon için akım, aktivasyon enerjisi, sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren denklem elde edilir.

$$\ln i_p = \ln A - E_a / RT \quad (4.16)$$

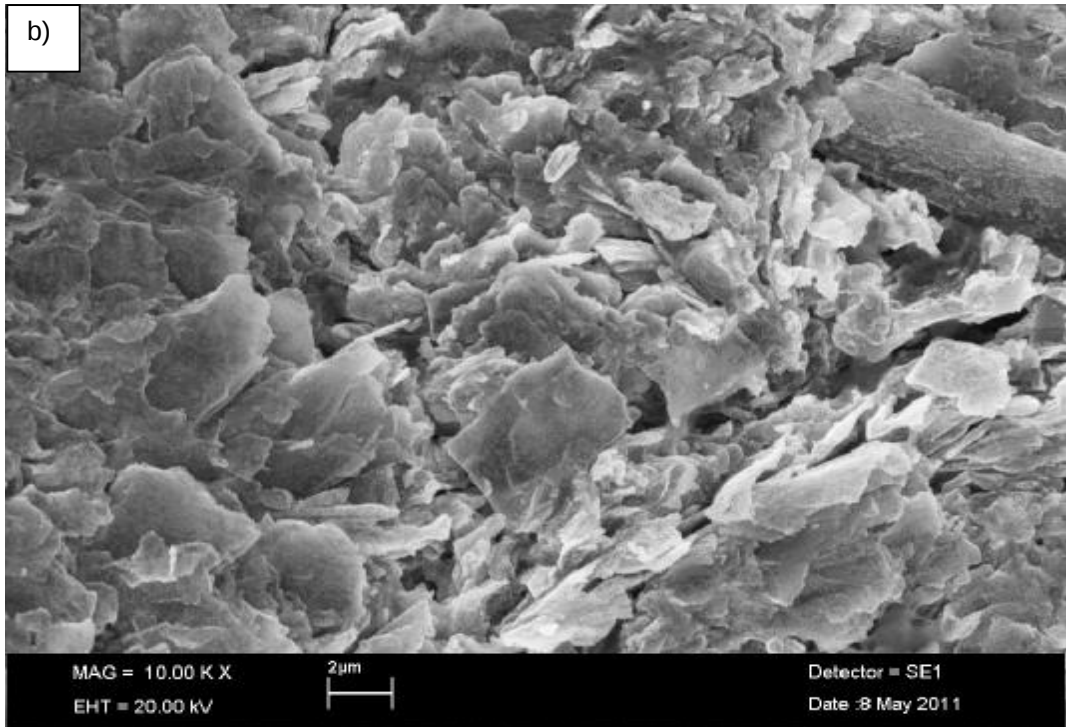
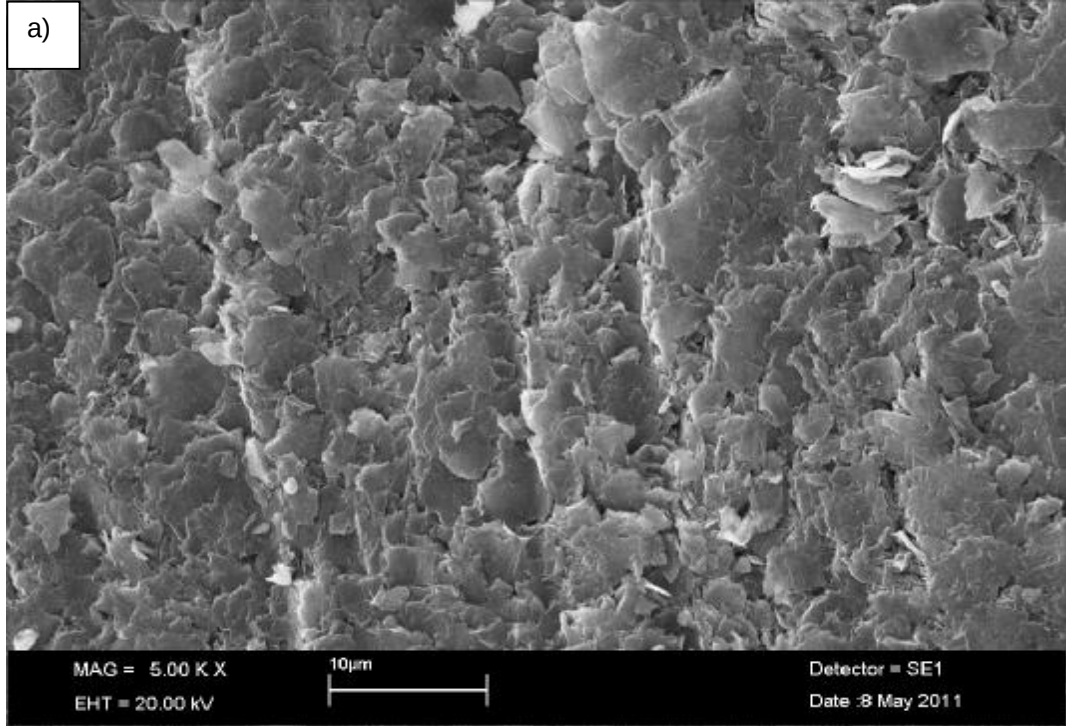
Eşitlik 4.16 daki Arrhenius bağıntısı uyarınca Şekil.4.10.b den metanolün Grafit/CNT-Ni elektrot üzerinde elektrokimyasal yükseltgenme tepkimesine ait aktivasyon enerjisi 33,81 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük çıkması olayın hızlı gerçekleştiğini göstermektedir (Rahim ve ark, 2004).

Şekil 4.11’de 80 saniye nikel biriktirilmiş Grafit/Ni ve 80 saniye nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotların, 1,00 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen zamana bağlı akım değişimi görülmektedir. Karşılaştırmak için Grafit ve Grafit/CNT elektrotların aynı potansiyeldeki kronoamperometrik eğrisi verilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde, elektroaktif olan

Grafit ve Grafit/CNT elektrotlarda elde edilen akım değerleri birbirine yakın olup zamanla çok fazla bir değişim görülmemiştir. Grafit/CNT elektrot yüzeyine 80 saniye nikel biriktirildiğinde akım ilk sürelerde hızla azalmış daha sonra ise deney süresi olan 3600 saniyeye kadar stabil kalmıştır. Başlangıçta akımın azalması yüzeydeki CO'lerin yüzeyi zehirlemesinden kaynaklanmaktadır ve buna bağlı olarak da elektrotun aktifliğinin azalmasına sebep olmuştur (Antolini, 2007). 3600 saniye sonunda en yüksek akımın Grafit/CNT-Ni elektrotuna ait olduğu görülmektedir. Bu elektrot diğer elektrotlara göre zamanla daha kararlı bir yapıdadır.

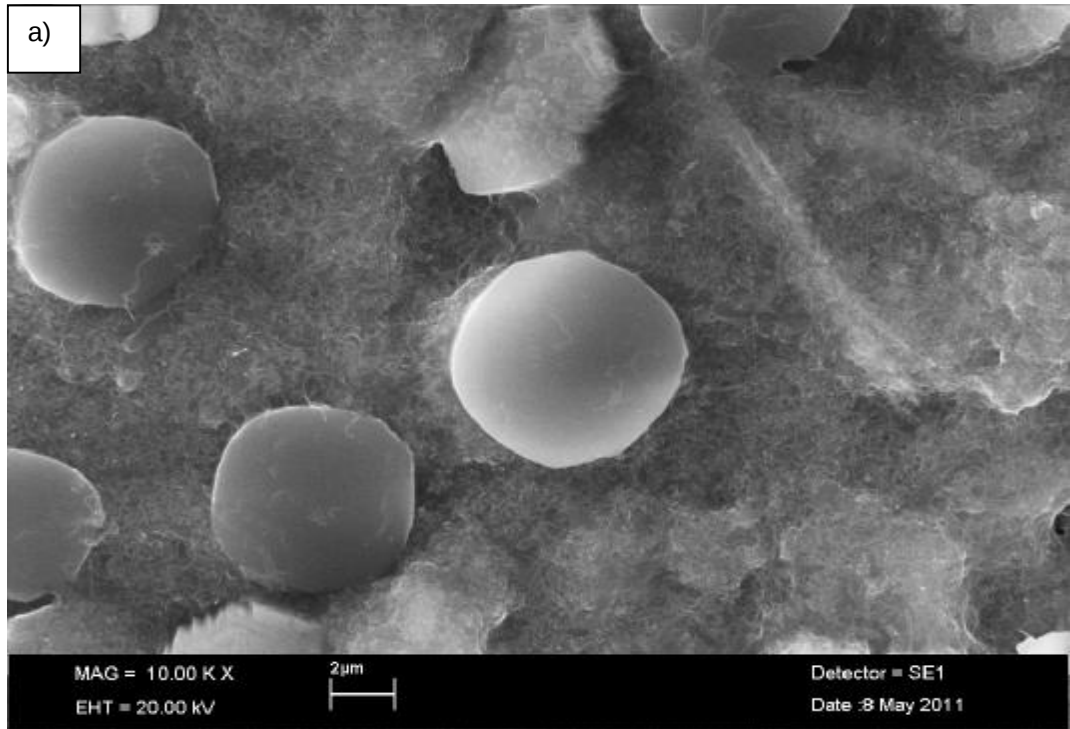


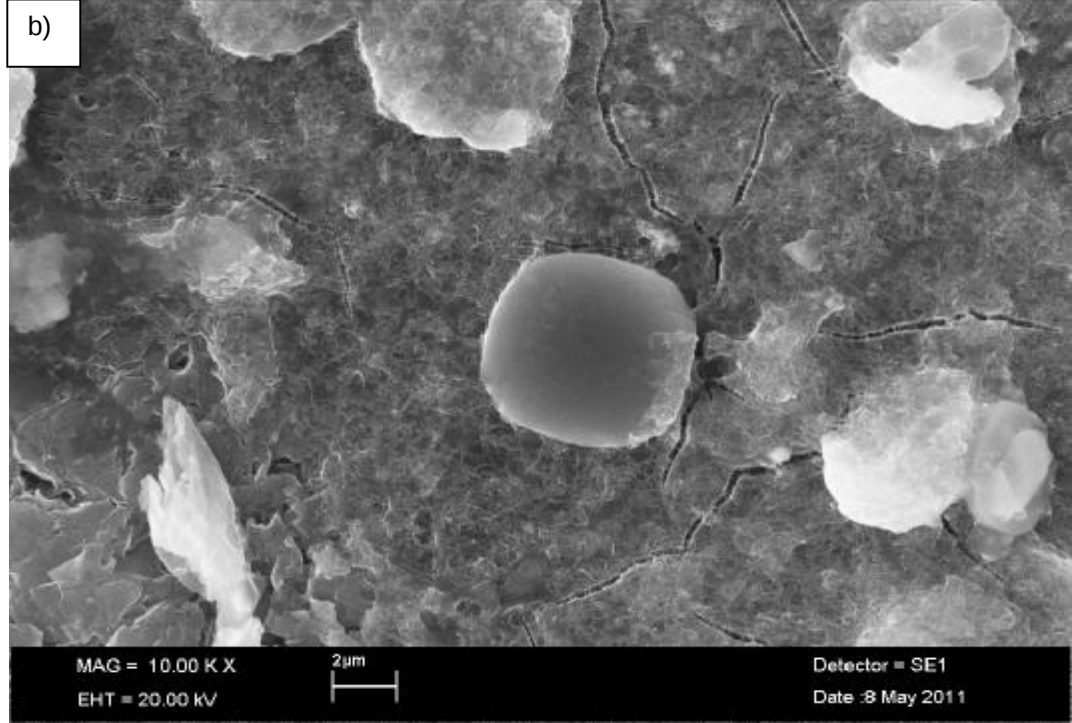
Şekil 4.11; Δ)Grafit, ●)Grafit/CNT, ■) Grafit/Ni ve ○)80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotların 0,6V'da, 1,00 M KOH ve 1,00 M metanol çözeltisi içindeki 3600 s 'lik kronoamperogramları

4.8. Taramalı Elektron Mikroskopu Görüntüleri

Şekil 4.12. a) Grafit (MAG 5.00 KX) ve b) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/Ni elektrotun (MAG 10.00 KX) SEM görüntüleri.

Şekil 4.12’de Grafit ve 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.12.a’da Grafitin yüzey görüntüsü incelendiğinde yüzey yapısı çeşitli büyüklükte mikro yapraklardan oluşmaktadır. Yüzeyde zımpara izleri açıkça görülmekte ve yüzeyde herhangi bir işlem yapılmadığı için düz yapıdadır. Şekil 4.12.b’de ise Grafit yüzeyine 80 saniye nikel biriktirildiğinde yüzey yapısı değişmiş yapraklar üzerinde çeşitli büyüklükte nikel tanecikler görülmüştür. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi yüzeyde az miktarda nikel biriktirilmesi dönüşümlü voltamogramlardan da anlaşılmıştır.





Şekil 4.13. a) Grafit/CNT (MAG 10.00 KX) ve b) 80 s nikel biriktirilmiş Grafit/CNT-Ni elektrotun (MAG 10.00 KX) SEM görüntüleri.

Şekil 4.13’de Grafit/CNT ve 80 saniye nikel biriktirilmiş Grafit/CNT elektrotların yüzey morfolojisi görülmektedir. Şekil 4.13.a’da Grafit yüzeyine CNT enjekte edildiğinde Grafit yüzey yapısı oldukça değişmiş, mikro yapraklar gözükmemektedir. Grafit/CNT elektrodun yüzey alanı Grafit elektrotun yüzey alanına göre arttığı görülmüştür. Bununla birlikte yüzeyde gözenekli bir yapı oluşmuştur. Grafit/CNT elektrodun yüzeyine 80 saniye nikel biriktirildiği zaman yüzey yapısı değişmiş, yüzeyde çeşitli çatlaklar oluştuğu gibi nikel tanecikler açıkça görülmektedir (Şekil 4.13.b). Grafit Yüzeyinde CNT yapılar SEM görüntüleri ile karakterize edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 1,00 M KOH ve 1,00 M KOH içerisinde değişik derişimlerde (0,10 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M ve 1,0 M), metanol ile hazırlanmış çözeltilerde, Grafit, CNT/Grafit, Grafit/Ni ve Grafit/CNT-Ni elektrotlarda, farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313 ve 318 K) ve farklı tarama hızlarında (200, 150, 100, 75, 50 ve 25 mV s⁻¹) dönüşümlü voltametri tekniği ile metanol oksidasyonu araştırılmıştır. Elektrotların zamanla kararlılıkları kronoamperometri yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

- Grafit ve Grafit/CNT yüzeyine nikel biriktirildiği zaman yüzeyde nikelin varlığı dönüşümlü voltamogramlarda açıkça görülmüştür. Nikel biriktirilen elektrotlarda, 1,00 M KOH çözeltisi içerisinde nikelin karakteristik piki olan Ni/Ni⁺², Ni⁺²/Ni⁺³ ve Ni⁺³/Ni⁺² redoks çiftleri görülmüştür.
- Grafit ve Grafit/CNT yüzeyine nikel biriktirildiği zaman 1,00 M KOH içeren 0,5 M metanollü ortamda dönüşümlü voltamogramlarda metanol molekülleri, NiOOH katalizörlüğünde okside olduğu gözlemlenmiştir. Metanol oksidasyonuna karşılık gelen oksidasyon piki, Ni⁺²/Ni⁺³ dönüşümünün gerçekleştiği potansiyele yakın olduğu için Ni⁺²/Ni⁺³ pikini bastırmıştır.
- Metanol oksidasyonuna Grafit/CNT elektrot yüzeyinde nikel biriktirme süreleri araştırılmış ve en uygun biriktirme süresinin 80 s olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek biriktirme sürelerinde yüzey daha fazla nikel filmi ile kapandığından dolayı porozite ve pasif filminden kaynaklanan elektriksel iletkenlik azalmıştır.
- Nikel biriktirilmiş grafit ve Grafit/CNT elektrotlarda, 0,5 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlara göre metanol oksidasyon pikleri her ikisinde de oluştuğu görülmüştür. CNT'nin gözenekli yapıda oluşu ve grafit yüzeyini genişlettiği için metanol oksidasyon akımlarını arttırmış. Buna bağlı olarak oksidasyonu katalizlemiştir.
- Grafit/CNT yüzeyinde en uygun nikel biriktirme süresi belilendikten sonra bu şekilde hazırlanan elektrot (80 s Grafit/CNT-Ni) yüzeyinde değişik tarama hızlarında (250, 200, 150, 100, 75, 50, 25 mV s⁻¹) dönüşümlü voltamogramlar

elde edilmiştir. Tarama hızının artması oksidasyon sırasında elektron transferini hızlandırdığından dolayı metanol oksidasyon pik akımları da artmıştır. Tarama hızı ile oksidasyon pik akımlarının artışı düzenli olduğundan dolayı oksidasyon prosesinin difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir.

- Farklı derişimlerde metanol (0,10 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,00 M) içeren çözeltilerde 100 mV s^{-1} elde edilen dönüşümlü voltamogramlarına göre, derişim arttıkça metanol oksidasyon pik akımlarının arttığı ve pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmüştür. Derişim arttıkça pik potansiyelinin pozitive kayması elektrotlar üzerindeki aktif merkezlerin daha fazla molekül ile paylaşılması ile açıklanabilir. Derişimin artmasına paralel olarak yüzeyde daha fazla okside olacak metanol molekülü olduğundan dolayı metanol oksidasyonu artmıştır.
- Grafit/CNT-Ni elektrotta, 1,00 M metanol içeren 1,00 M KOH çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda (298, 303, 308, 313 ve 318 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlara göre sıcaklığın artmasının reaksiyonu hızlandırarak metanol oksidasyon akımının artmasına neden olduğu görülmüştür. Metanol oksidasyonu difüzyon denetimli bir reaksiyon olduğu için, sıcaklık arttıkça moleküllerin hızı artarak, elektrot yüzeyine daha hızlı difüzlenip, oksidasyonu daha hızlı gerçekleştirdiği söylenebilir. Oksidasyon bakımından pik akımının en yüksek olduğu ortam sıcaklığı 318 K olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlara bağlı olarak Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi $33,81 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.
- Elektrotların zamanla kararlılıklarını belirlemede kronoamperometri yöntemi kullanılmıştır. Buna göre 80 saniye biriktirilmiş Grafit/CNT elektrotun zamanla diğer elektrotlara göre oldukça kararlı bir yapıda olduğu ve akım değerlerinin diğer elektrotlara göre çok daha yüksek olduğu saptanmıştır.
- Elde edilen SEM görüntülerine göre Grafit yüzeyi oldukça homojen mikro yapraklardan oluşan bir morfolojiye sahiptir. Grafit yüzeyine nikel biriktirildiğinde morfoloji değişerek nikel taneciklerin yüzeyde varlığı açıkça

görülmektedir. Grafit yüzeyine CNT enjekte edildiğinde ise yüzey morfolojisi CNT'nin yapısına bağlı olarak lifli bir hal almıştır. Bu elektrodun üzerine nikel biriktirildiğinde yapıda çatlaklar oluştuğu gibi nikel taneciklerin yüzeyde rastgele dağıldığı görülmüştür.

Metanollü yakıt pillerinde kullanılan anot katalizörler, yakıt pillerinin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Anot olarak kullanılan katalizörlerin başında Pt oldukça etkin bir materyaldir. Fakat Pt'nin pahalı olması ve oksidasyon sırasında CO gibi ara ürünler tarafından zehirlenmesi gibi dezavantajlardan dolayı hem fiyatının düşük hem de katalitik yönden aktif olan nikelin kullanılması daha uygundur. Metanollü yakıt pillerinde akım toplayıcılar ve akış kanalları genelde grafit malzemeden yapılmıştır. Bu nedenden dolayı çalışmamızda grafit destek elektrot olarak kullanılmıştır. Az bir miktarda, düşük maliyete sahip olan nikel, yüzey alanı daha geniş olan CNT yüzeyine biriktirildiğinde ve bu şekilde hazırlanan katalizör metanollü yakıt pillerinde anot katalizörü olarak kullanıldığında maliyeti düşürerek verimi artıracaktır. Hazırlanan Grafit/CNT-Ni elektrot doğrudan metanollü yakıt pilleri için anot malzemesi olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- AÇIKGÖZ V., 2009. Geleceğin enerjisi hidrojen Kimya mühendisliği dergisi sayı. 173:34-36.
- ANONYMOUS, 2004. Tübitak nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi,
- ANTOLINI E., 2007. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Appl. Catal. B: Environ., 74:337-350.
- ARICO A.S., SRİNIVASAN S., ANTONUCCI V., 2001. DMFCs: from fundamental aspects to technology development. Fuel Cells, 1133-161.
- BARD, J.A., 2001. Electrochemical Methods Fundamental and Applications , John Wiley& Sons. Inc., Newyork,USA. 856p.
- BENSEBAA F., FARAH A.A., WANG D., BOCK C., DU X., KUNG J., et al., 2005. Microwave synthesis of polymer-embedded Pt-Ru catalyst for direct methanol fuel cell. J. Phys. Chem. B, 109:15339-15344
- BISURAS, P.C., NODASAKA, Y., ENYO, M., 1996. Electroctalytic Activities Of Graphite- Supported Platinum Electrodes For Methanol Electrooksidasion.J.Applied Electrochemistry, 26:30-35.
- BOCKRIS J.O'M., and REDDY,A., 1970. Modern Electrochemistry. Vol.2.
- BRİTTO P.J., SANTHANAM K.S.V., AJAYAN P.M., 1996. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. Bioelectrochem. Bioenerg., 41:121-125
- CHETTY R., XIA W., KUNDU S., BRON M., REINECKE T., SCHUHMANN W., et al., 2009. Effect of Reduction Temperature on the Preparation and Characterization of Pt– Ru Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes. Langmuir, 25:3853-3860.
- COLEMAN J.N., KHAN U., BLAU W.J., GUN'KO Y.K., 2006. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon, 44:1624–1652

- ÇIRACI S., ÖZBAY E., GÜLSEREN O., DEMİR H. V., BAYINDIR M., ORAL A., SENER T., AYDINLI A., DANA A., 2005. Yeni Ufuklar, Türkiye’de Nanoteknoloji. Bilim ve Teknik Dergisi, Ağustos
- 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.
- DEMİR E., 2005. Nikel Kaplı Platin Elektrotta Bazik Ortamda Metil Alkol Oksidasyonunun İncelenmesi. Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi-Yüksek Lisans Tezi
- DOĞAN G., ŞENOL F., TAYYAR E., YAMAN N., 2005. Karbon nanotüpler. Tekstil ve Konfeksiyon, 3:135-138
- EL-SHAFFI A.A., 1999. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium, J. Electroanalytical chem., 471:89-95
- ENEA O., 1990. Molecular structure effects in electrocatalysis-II. Oxidation of D-glucose and of linear polyols on Ni electrodes. Electrochim. Acta 35:375-378.
- ERKOÇ, Ş., 2001. Karbon Nanoyapılar, Bilim ve Teknik Dergisi. Ocak
- FLEISCHMANN M., KORINEK K., PLETCHER D., 1971. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. J. Electroanal. Chem. 31:39-49.
- FONG H., RENEKER H., Electrospinning and the Formation of Nanofibres. University of Akron, Akron, Ohio, USA
- GOODING J. J., 2005. Electrochimica Acta, 50:3049–3060
- GÜNEY K., BECERİK İ., 2006. Metanollü Yakıt Pillerinin Metal Oksit Elektrotlar Varlığında incelenmesi, Kimya ve Sanayi, 39: 44-51,
- HİURA H., EBBESEN T.W., TANIGAKI K., 1995. Adv. Mater., 7:275
- HSIEH C.T., LIN J.Y., YANG S.Y., 2009. Physica E, 41:373–378
- HSIN Y.L., HWANG K.C., YEH C.T., 2007. J. Am. Chem. Soc., 129:9999–10010

- IWASITA, T., 2002. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 47: 3663-3674.
- JAFARIAN M., MOGHADDAM R.B., MAHJANI M.G., GOBAL F., 2006. Electrocatalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 913-918.
- KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve Katodik Tepkimeler İçin Elektrokatalitik Yüzeyli Elektrot Seçimi. Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi- Doktora Tezi.
- KOWAL, A., PORT, S.N., NICHOLS, R.J., 1997. Nickel hydroxide electrocatalysts for alcohol oxidation reactions: An evaluation by infrared spectroscopy and electrochemical methods. *Catalysis Today*, 38: 483-492
- KÖLELİ, F. 1992. Elektrokimya, Bassaray Basımevi, izmir, 385p.
- LI L., XING Y., 2007. Pt–Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Methanol Fuel Cell Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:2803-2808
- Li L., Xing Y., 2006. Electrochemical Durability of Carbon Nanotubes in Noncatalyzed and Catalyzed Oxidations. *J. Electrochem. Soc.*, 153:A1823–A1828
- Lİ W.Z., LİANG C.H., ZHOU W.J., QİU J.S., ZHOU Z.H., SUN G.Q., XİN Q., 2003. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B*, 107:6292
- LİANG Y., Lİ J., XU Q.C., HU R.Z., LİN J.D., LİAO D.W., 2008. Characterization of composite carbon supported PtRu catalyst and its catalytic performance for methanol oxidation. *Alloys Compd.*, 465:296
- LİU J., RİNZLER A.G., DAİ H.J., HAFNER J.H., BRADLEY R.K., BOUL P.J., LU A., IVERSON T., SHELİMOV K., HUFFMAN C.B., MACİAS F. R., SHON Y.S., LEE T.R., COLBERT D.T., SMALLEY R.E., 1998. *Science*, 280:1253

- MACHIDA K.I., ENYO, M., ADACHI, G.Y. VE SHIOKAWA, J. 1998. Methanol Oxidation Characteristics of Rare Earth Tungsten Bronze Electrodes Doped with Platinum. *Journal of Electrochem. Society*, 135:1955
- NİU JJ, WANG JN., 2008. Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells *Electrochim Acta*, 53:8058-63
- NİYOĞİ S., HAMON M.A., HU H., ZHAO B., BHOWMIK P., SEN R., ITKİS M.E., HADDON R.C., 2002. *Acc. Chem. Res.*, 35:1105
- ÖZDOĞAN E., DEMİR A., SEVENTEKİN N., 2006. *Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları*, 3:156
- P.M. AJAYAN, 1999. *Chem. Rev.*, 99:1787
- PATRA S, MUNICHANDRAIAH N, *Langmuir*, 25(2009)1732-1738
- PETRII VE ARK. 1994. Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction. *Electrochimica Acta*, 39: 1739-1747.
- POURBAIX, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384s
- PRABHURAM J., ZHAO TS., WONG CW., GUO JW., 2004. *J Power Sources*, 134:1-6
- RAHIM, M.A.A., HAMEED, R.M.A., KHALIL, M.W., 2004 a. the role of a bimetallic catalyst in enhancing the electro-catalytic activity towards methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 135: 42-51.
- _____, 2004 b. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134: 160-169.
- RAKOV, E.G., GRISHIN, D.A., GAVRILOV, YU.A., RAKOVA, E.V., NASIBULIN, A.G., DZHIAN, KH., and KAUPPINEN, E.A., 2004. *Zh. Fiz. Khim.*, 78:2204
- SEGHIOUER A., CHEVALET J., BARHOUN A., LANTELME F., 1998. Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling. *J. Electroanal. Chem.* 442:113-123.
- SELVAM, P., 1991. *Energy and Environment .An All Time search. International Journal of Hydrogen Energy*, 16(1): 35–45.

- SHAO Y., YIN, G., GAO Y., SHI P., 2006. Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. J. Electrochem. Soc., 153:A1093–A1097
- TABAKOVI, I., 1995. Anodic oxidation of enaminones. *Electrochimica Acta*, 40:
- TONG H., LI H-L., ZHANG X-G., 2007. Ultrasonic synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles supported on MWCNTs and their electrocatalytic activity towards methanol oxidation. *Carbon*, 45:2424-2432
- TRIPKOVIC, A.V., POPOVIC, K.Dj., LOVIC, J.D., JOVANOVIĆ, V.M., 2004. Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572: 119-128.
- VALCARCEL M., SÍMONET B., CARDENAS S., SUAREZ B., 2005. Present and future applications of carbon nanotubes to analytical science. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382:1783
- VUKOVIĆ M., 1994. Voltammetry and anodic stability of a hydrous oxide film on a nickel electrode in alkaline solution. *J. Appl. Electrochem.* 24:878-882
- WANG Z.-C., ZHAO D.-D., ZHAO G.-Y., LI H.-L., 2009. J. Solid State Electrochem., 13: 371–376
- WANG Z-B., ZUO P-J., YIN G-P., 2009. Effect of W on activity of Pt-Ru/C catalyst for methanol electrooxidation in acidic medium. *Journal of Alloy and Compounds*, 479:395-400
- WEININGER J.L., BREITER M.W., 1963. Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel. *J. Electrochem. Soc.*, 110:484
- Y.J. GU, W.T. WONG, 2006. *Langmuir*, 22:11447–114452
- YILDIZ A., GENÇ Ö., VE BEKTAS S., 1997. *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 356p.
- YUFEREV, N.N., BLINOV, S.N., ZAVARUKHIN, S.G., TIMOFEEV, A.A., RAKOVA, E.V., and RAKOV, E.G., 2007. *Khim. Tekhnol.*, 8:168.

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. *Int. Jour. of Hydrogen Energy*, 35:3249-3257

ÖZGEÇMİŞ

14/05/1986 yılında Amasya’da doğdu. İlk öğrenimini İzmir’de, orta öğrenimini Hakkari’de ve lise öğrenimini Çanakkale’de tamamladı. 2004 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu ve aynı yıl Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalı yüksek lisansa başladı ve 2011 yılında tamamladı.