T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KARBON TEMELLİ NANOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANS ANALİZLERİ

Seda Nur EROL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Seda Nur EROL

Tarih:28/06/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KARBON TEMELLİ NANOKATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANS ANALİZLERİ

Seda Nur EROL

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2021, 91 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER
Doç. Dr. Ünal ŞEN

Tez çalışması birbirinden bağımsız iki bölümden oluşmaktadır. İlk kısımda, oksijen indirgenme reaksiyonlarında (OİR) maliyeti Pt/C'e göre daha ucuz ve yüksek verimde elektrokatalizörler geliştirmek esas alınmıştır. Oksijenin indirgenmesi sırasında karbon allotroplarından olan çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp katalizörleri kullanılmıştır. Modifiye işlemi, N-katkılama ve bilyeli değirmende öğütme işlemleri ile gerçekleştirilmiştir. N- katkılı çok duvarlı karbon nanotüpler (N-ÇDKNT) bilyeli değirmende farklı dakikalarda öğütülmüştür. Çok duvarlı karbon nanotüplerin N katkılanarak bilyeli değirmende öğütme işlemiyle oksijen indirgeme reaksiyonu performansları araştırılmak istenmiştir. Bu performans analizlerine elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinden döngüsel voltametri (CV), doğrusal tarama voltametrisi (LSV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri (CA) yöntemleri ile bakılmıştır. CV, CA, EIS ve LSV ölçümleri sonucunda N-katkılanmış ve 5 dakika öğütülmüş ÇDKNT katalizörü en iyi oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) aktivitesini göstermiştir. Ayrıca N- katkılanması ile çok duvarlı karbon nanotüp katalizöründe akım piki aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Kıyaslama açısından da ticari Pt/C'nin CV, LSV, CA ve EIS deneyleri yapılmıştır. Oksijenin indirgenme reaksiyonu için N- katkılı ÇDKNT katalizörleri bazik ortam çözeltisinde, döner disk elektrot tekniği ile çalışılmıştır. 5 dakika öğütme işlemi ile elde edilmiş N-ÇDKNT-5dk BM katalizöründen elde edilen OİR pik akımı 1,627 mA/cm^2 iken, bu değer ÇDKNT ve N-ÇDKNT katalizörlerinde sırasıyla 0,552 ve 1,257 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak N- katkılama ve 5 dakika öğütme işleminin OİR performansını önemli ölçüde artırdığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasının ikinci kısmında, doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) için anot tarafında kullanılacak karbon nanosoğan (CNO) ve modifiye edilmiş karbon nanosoğan (SACo/N-CNO), kıyaslama amacıyla ticari Pt/C katalizörü hazırlanmıştır. Katalizörlerin metanolün oksidasyonuna karşı performansı bazik ortamda (1M KOH) ve 50 mV^{-1} tarama hızında döngüsel voltametrisi yapılarak

incelenmiştir. Yapılan döngüsel voltametri ölçümü ile CNO katalizörü -0.25V değerinde 0.699 mA/cm^2 akım yoğunluğundayken, metanol ilavesiyle bu değer 3.03 mA/cm^2 değerine ulaşmıştır. Modifiye edilmiş CNO katalizörü (SACo/N-CNO), başlangıçta -0.25V değerinde 0.659 mA/cm^2 iken, metanol eklenmesiyle bu değer 4.61 mA/cm^2 değerine ulaşmıştır. CNO ve modifiye edilmiş CNO katalizörlerinin kıyaslanması amacıyla, Pt/C (%10. wt) için aynı elektrokimyasal ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Pt/C başlangıçtaki değeri -0.2V değerinde 4.70 mA/cm^2 iken, hücreye metanol eklenmesiyle bu akım yoğunluğu değeri 4.87 mA/cm^2 değerine ulaştığı kaydedilmiştir. Ayrıca katalizörlerin kararlığı kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir. Ölçümler sonucunda SACo/N-CNO katalizörünün yaklaşık 0.163 mA/cm^2 değerinde kararlılık oluşturduğu, CNO katalizörünün ise yaklaşık 0.04 mA/cm^2 değerinde kararlı olduğu tespit edilmiştir. Pt/C katalizöründe ise 0.034 mA/cm^2 değerinde kararlılık sağlanmıştır. Bu doğrultuda SACo/N-CNO katalizörü Pt/C ve CNO katalizörlerine göre yaklaşık dört kat kadar daha kararlı hal sergilediği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metanol Oksidasyon, Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (OİR)

ABSTRACT

MS THESIS

CARBON BASED NANOCATALYST PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE ANALYSIS FOR FUEL CELL

Seda Nur EROL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE AND NANOENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2021,91 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞLU
Assoc. Prof. Yasin Ramazan EKER
Assoc. Prof. Dr. Ünal ŞEN

The thesis work consists of two independent parts. The first part is based on the development of cheaper and more efficient electrocatalysts than Pt/C in oxygen reduction reactions (OIR). Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and modified multi-walled carbon nanotube catalysts with carbon allotropes were used during the reduction of oxygen. The modification process was carried out with N doping and ball mill grinding processes. N-doped multi-walled carbon nanotubes (N-MWCNT) were ground in a ball mill at different minutes. It was desired to investigate the oxygen reduction reaction performances of multi-walled carbon nanotubes by N-doping and grinding in a ball mill. These performance analyzes were analyzed using electrochemical measurement methods such as cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronoamperometry (CA). The catalyst showed the best oxygen reduction reaction (ORR) activity. In addition, it was observed that the peak activity of the N-doped multi-walled carbon nanotube catalyst increased. CV, LSV, CA and EIS experiments of commercial Pt/C were performed for comparison. For the oxygen reduction reaction, N-doped MWCNT catalysts were studied in basic medium solution and with rotating disk electrode technique. The OIR peak current obtained from N-MWCNT 5min BM catalyst obtained by grinding for 5 minutes is 1.627 mA/cm^2, while this value is 0.552 and 1.257 mA/cm^2 for MWCNT and N-MWCNT catalysts, respectively. In other words, it has been observed that grinding for 5 minutes significantly improves OIR performance.

In the second part of this thesis, modified carbon nanoonions (SACo/N-CNO), carbon nanoonions (CNO) and commercial Pt/C catalysts for comparison purposes were prepared to be used directly on the anode side for methanol fuel cells (DMFC). The performance of the catalysts against oxidation of methanol

was investigated by performing cyclic voltammetry in basic medium (1M KOH) and scanning speed of 50 mV^{-1}. With the cyclic voltammetry measurement, the CNO catalyst reached a current density of 0.699 mA/cm^2 at-0.25 V, while this value reached 3.03 mA/cm^2 with the addition of methanol. The modified CNO catalyst (SACo/N-CNO) was initially 0.659 mA/cm^2 at-0.25V, but with the addition of methanol, this value reached 4.61 mA/cm^2. For comparison purposes, the same electrochemical measurement was completed for Pt/C. While the initial value of Pt/C was 4.70 mA/cm^2 at-0.2V, it was recorded that this current density value reached 4.87 mA/cm^2 with the addition of methanol to the cell. In addition, the stability of the catalysts was investigated by chronoamperometry technique. As a result of the measurements, it was determined that SACo/N-CNO was stable at a value of about 0.163 mA/cm^2, while the CNO catalyst was stable at about 0.04 mA/cm^2. Pt/C provided stability at 0.034 mA/cm^2. In this context, it has been observed that the SACo/N-CNO catalyst is approximately four times more stable than Pt/C and CNO catalysts.

Keywords: Methanol Oxidation, Oxygen Reduction Reaction (ORR)

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU danışmanlığında tamamlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu tez çalışmasının seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren, ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemeyen, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU' na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve beni her konuda destekleyen değerli dostlarım Maide BOZKAYA, Kamile KOÇAK, Gamze KÖKTEN ve Zeynep ŞENCANLI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem deneysel çalışmalarımdaki yardımları hem de değerli dostlukları için, sevgili arkadaşlarım Ebru CEYLAN ÜNLÜ, Elif Seda KONAKCI, Sümeyye SARIKAYA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Bütün yaşamım boyunca iyi ve kötü her durumda sonsuz, karşılıksız ve şartsız desteklerini hep yanımda hissettiğim, kıymetli annem Sema EROL ve kıymetli babam Selami EROL ile kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Seda Nur EROL
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1.Yakıt Hücreleri 1
1.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi 2
1.3. Yakıt Hücrelerinin Avantajları 3
1.4. Yakıt Hücrelerinin Dezavantajları 3
1.5. Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları 4
1.6. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi 5
1.7. Yakıt Hücresi Çeşitleri 6
1.7.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH) 7
1.7.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH) 7
1.7.3. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH) 9
1.7.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH) 10
1.7.5. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH) 11
1.7.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH) 12
1.7.6.1. Bipolar Tabaka (Çift Kutuplu Plaka) 14
1.7.6.2. Polimer Elektrolit Membran 15
1.7.6.3. Gaz Difüzyon Tabakası 15
1.7.6.4. Elektrot-Katalizör Tabakası 15
1.8. Karbon 16
1.8.1.Grafen 17
1.8.2. Elmas 17
1.8.3. Fulleren 18
1.8.4. Karbon Nanosoğan 19
1.8.5. Karbon Nanotüp 19
1.8.5.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDKNT) 20
1.8.5.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) 21
1.9. Tek Atomlu Katalizörler (Single Atom Catalysts) 21
1.10. Kobalt (Co) 22

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **23**

3. OKSİJEN İNDİRGENME REAKSİYONLARI İÇİN ÇDKNT BAZLI ELEKTROKATALİZÖR ÜRETİMİ 26

3.1. Giriş 26
3.2. Materyal ve Yöntem 26
3.2.1. Döngüsel Voltametri (CV) 26
3.2.2. Doğrusal Tarama Voltametresi (LSV) 27
3.2.3. Koutecky-Levich 28
3.2.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) 29
3.2.5. Kronoamperometri (CA) 29
3.2.6. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler 30
3.2.7. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması 31
3.2.8. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Esaslı Mürekkep Hazırlanışı 32
3.2.9. Bilyeli Değirmende Öğütme İşlemi (Ball Mill) 33
3.2.10. N katkılama işlemi 34
3.2.11. Mürekkep Hazırlanması 34
3.3. Araştırma Bulguları 35
3.3.1. ÇDKNT ve Modifiye Edilmiş ÇDKNT' lerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonları 35
3.3.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Döngüsel Voltametri (CV) 43
3.3.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Doğrusal Voltametri (LSV) Bulguları 46
3.3.4. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Empedans Bulguları 49
3.3.5. Pt/C (10 wt. %) ve 5 Dakika Öğütülmüş N Katkılanmış Çok Katmanlı Karbon Nanotüp Empedans ve Kronoamperometri Kıyaslamaları 50
3.4. Sonuçlar 52

4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN CNO BAZLI ELEKTOKATALİZÖR ÜRETİMİ 53

4.1.Giriş 53
4.2.Materyal ve Yöntem 54
4.2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler 54
4.2.2. Karbon Nanosoğan (CNO) Sentezi 54
4.2.3. SACo/N-CNO Sentezi 54
4.2.4. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması 55
4.2.5. SACo/N-CNO Esaslı Mürekkeplerin Hazırlanışı 55
4.3.Araştırma Bulguları 56
4.3.1. CNO ve Modifiye Edilmiş CNO Bazlı Katalizörlerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu 56
4.3.2. SACo/N-CNO Katalizörü için Metanol Oksidasyon Döngüsel Voltametri Bulguları 60
4.3.3. CNO, SACo/N-CNO Katalizörü ve Pt/C için Kronoamperometri Bulguları 64
4.4.Sonuçlar 66

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67

5.1 Sonuçlar 67
5.2. Öneriler 68

6. KAYNAKLAR 69

ÖZGEÇMİŞ 76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C: Santigrat Derece

H: Hidrojen

Pt: Platin

O_2: Oksijen

Co: Kobalt

C: Karbon

N: Azot

Kısaltmalar

KOH: Potasyum Hidroksit

CV: Döngüsel Voltametre

LSV: Doğrusal Taramalı Voltametre

EIS: Empedans Spektroskopisi

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

TEM: Geçirimli Elektron Mikroskobu

XPS: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

XRD: X-ışını Difraksiyon Spektroskopisi

DMYH: Doğrudan Metanol Yakıt Pili

MWCNT: Multi Walled Carbon Nanotube

SWCNT: Single Walled Carbon Nanotube

ÇDKNT: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

TDKNT: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

SACo: Tek Atomlu Cobalt

CNO: Karbon Nanosoğan

DI: Deiyonize Su

ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekiller

Şekil 1. 1. 1838 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi (P Panayiotou, A Kalogirou, & A Tassou, 2010)..... 2
Şekil 1. 2. Dünyanın ilk yakıt hücresi araç GM Electrovan -1966 (von Helmolt & Eberle, 2007)..... 4
Şekil 1. 3. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi (Larminie et al., 2003)..... 5
Şekil 1. 4. Alkali Yakıt Hücresi Bileşenleri (McLean, Niet, Prince-Richard, & Djilali, 2002)..... 7
Şekil 1. 5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi(Timurkutluk, 2007)..... 8
Şekil 1. 6. Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Şematik Diyagramı (Jia, Li, Wang, Cham, & Han, 2009)..... 10
Şekil 1. 7. Erimiş karbonat yakıt pilinin yapısı ve çalışma şekli (İlkılıç, Öner, Aytaç İlkılıç, Deviren, & Hazar, 2017)..... 11
Şekil 1. 8. Fosforik Asit Yakıt Hücresi Bileşenleri (Eapen, Suseendiran, & Rengaswamy, 2016)..... 12
Şekil 1. 9. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi (Benli, 2010)..... 13
Şekil 1. 10. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Bileşenleri (Köroğlu, 2019)..... 14
Şekil 1. 11. Karbon Atomu Allotropları (Neto, Guinea, & Peres, 2006)..... 16
Şekil 1. 12. Elmasın kristal yapısı (Burchell, 1999)..... 18
Şekil 1. 13. Bazı fulleren yapılarına ait örnekler(Calaminici, Carmona-Espindola, Geudtner, & Köster, 2012)..... 19
Şekil 1. 14. Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Cividanes, Simonetti, Moraes, Fernandes, & Thim, 2014)..... 20
Şekil 1. 15. Üç Değişik Tek Duvarlı Nanotüp Tipi: a) Zikzak Tipi b) Koltuk Tipi c) Helisel Tip (chiral) (Dresselhaus, Dresselhaus, & Eklund, 1996)..... 21

Şekil 3. 1. Tipik bir döngüsel voltamogramın şematik diyagramı katodik potansiyel (E_{pc}), anodik potansiyel (E_{pa}), katodik akım(i_{pc}) ve anodik akım (i_{pa}) (Guy & Walker, 2016) 27
Şekil 3. 2. Potansiyostatik üç elektrotlu lineer taramalı voltametrik sistem (Temür, 2006) 28
Şekil 3. 3. Tipik bir lineer tarama voltamogramı (Eggins, 2002)..... 28
Şekil 3. 4.Döner Disk Elektrot ve Gamry İnterface 1010E..... 31
Şekil 3. 5.Elektrokimyasal Hücre..... 32
Şekil 3. 6.Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin XRD Bulguları..... 35
Şekil 3. 7. Hazırlanan numunelerin TEM resimleri: **a-b)** N-ÇDKNT **c-d)** N-ÇDKNT-5 dk BM **e-f)** N-ÇDKNT-10 dk BM **g-h)** N-ÇDKNT-15 dk BM **i-j)** N-ÇDKNT-30 dk BM **k-l)** N-ÇDKNT-45 dk BM **m-n)** N-ÇDKNT-60 dk BM..... 38
Şekil 3. 8.Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin XRD Bulguları **a)**ÇDKNT **b)**N-ÇDKNT **c)**N-ÇDKNT 5 dk BM **d)**N-ÇDKNT 10 dk BM **e)**N-ÇDKNT 15 dk **f)**N-ÇDKNT 30 dk BM **g)** N-ÇDKNT 45 dk BM..... 42
Şekil 3.9. Döngüsel voltamogram grafikleri **a)**ÇDKNT **b)**N-ÇDKNT **c)**N-ÇDKNT 5 dk BM **d)**N-ÇDKNT 10 dk BM**e)**N-ÇDKNT 15 dk BM **f)**N-ÇDKNT 30 dk BM **g)**N-ÇDKNT 45 dk BM **h)** Pt/C (10 wt. %) **i)** ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT döngüsel

voltametri kıyaslamaları **j)** Pt/C ve N-ÇDKNT 5 dk BM katalizörlerinin CV kıyaslamaları 46
Şekil 3. 10. Doğrusal voltamogram grafikleri **a)**ÇDKNT **b)**N-ÇDKNT **c)**N-ÇDKNT 5 dk BM **d)**N-ÇDKNT 10 dk BM **e)**N-ÇDKNT 15 dk BM **f)**N-ÇDKNT 30 dk BM **g)**N-ÇDKNT 45 dk BM **h)** Pt/C (10 wt. %) **i)**ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT doğrusal voltamogram kıyaslamaları **j)** Pt/C ve N-ÇDKNT 5 dk BM doğrusal voltametri (LSV) kıyaslaması 49
Şekil 3. 11.ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi 50
Şekil 3. 12. a) Pt/C ve N-ÇDKNT 5 dk BM kronoamperometri kıyaslamaları **b)**N katkılı 5 dakika öğütülmüş çok duvarlı karbon nanotüp ve Pt/C elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi 51
Şekil 4. 1.CNO katalizörlerinin TEM görüntüleri……...56

Çizelgeler Dizini

Çizelge 1.1.Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Yakıt Pilleri (Linden, 1984).....6

Çizelge 1.2.Karbonun bazı allotroplarının fiziksel özellikleri (Choi et al., 2012)……..17

Çizelge 3.1. ÇDKNT ve Modifiye Edilmiş ÇDKNT katalizörleri……..…33

Çizelge 3.2.ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörlerin akım yoğunlukları (mA/cm^2)…….43

Çizelge 3.3.ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörleri için limit akım yoğunluğu hesaplaması…….....47

Çizelge 4.1. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri(Benli,2010)……...53

Çizelge 4.2.Üretilen modifiye edilmiş elektrotların DMYH'ler için verimliliklerinin karşılaştırılması(Tarama hızı:50 mV^{-1})……....64

1. GİRİŞ

1.1. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi, uygun bir yakıt (anot) ve oksitleyici (katot) sayesinde kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir. Bu elektrokimyasal dönüşüm için farklı yakıtlar ve oksitleyiciler kullanılmaktadır (Wilberforce, Alaswad, Palumbo, Dassisti, & Olabi, 2016). Bir yakıt hücresi genel olarak anot, katot ve serbest iyon içeren elektrolit membran olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Elektrolit, proton iletkenliği sağlayan bir yapı içermektedir. Anot ve katot arasında oluşan potansiyel fark, elektrik ya da ısı enerjisine dönüşmektedir (Basu, 2007). Yakıt hücresinde kullanılacak olan uygun yakıt, hücrenin anot tarafına, oksitleyici (hidrojen ya da oksijen) ise hücrenin katot tarafına beslenmektedir. Yakıt hücresinde elektrik veya ısı üretimi esnasında elektronlar daima anot uçtan katot uca doğru bir akım sergilemektedir (Çavuşoğlu, 2006). Yakıt hücrelerini parçalar halinde ele almak yerine, anot, katot ve elektrolit membranın oluşturduğu bir bütün olarak düşünebiliriz. Kimyasal enerjiyi yüksek verimlilikle elektrik ve ısı enerjisine dönüştürebilen yakıt hücreleri, Carnot sınırına bağlı değildir. Ayrıca ekolojik bakımdan çevre dostu ve gürültüsüz çalışma prensibine sahiptir (Minh, 1993).

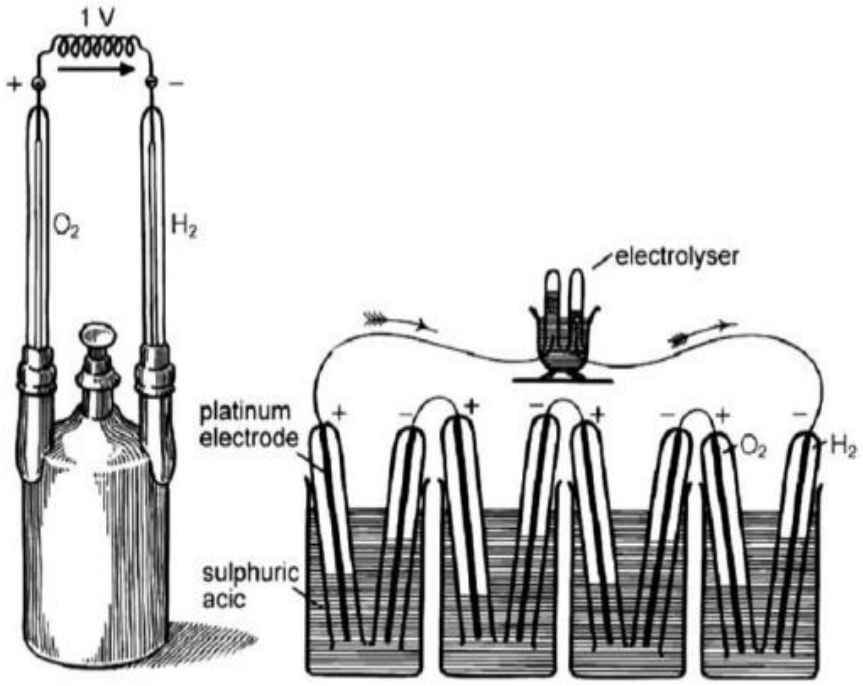
Yakıt hücresi ve pil benzer özelliklere sahip olsalar da bazı farklı özelliklere sahiptirler (Hoogers, 2002). Pil, enerji depolamaya yardımcı olmaktadır. Mevcut enerji, pilin kendisinde depolanan kimyasal reaktan miktarına göre belirlenir. Kimyasal reaktifler tüketildiğinde pil elektrik enerjisi üretmeyi durduracaktır. İkincil bir pilde, reaktanlar yeniden şarj edilerek enerji oluşturulmaktadır. Bataryaya harici bir kaynaktan enerji aktarılarak bataryada enerji oluşumu sağlanır (Stauffer, Hirschenhofer, Klett, & Engleman, 1998). Yakıt hücresi ise, yakıt ve oksidant elektrotlara verildiği sürece elektrik enerjisi üretme kabiliyetine sahip bir enerji dönüşüm cihazıdır (Hoogers, 2002).

Su elektroliz edilirken suya bir akım verilmesi sonucunda suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması söz konusuyken, yakıt hücrelerinde ise bu olay tam tersi bir şekilde gerçekleşmektedir. Yani hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda elektrik ve ısı enerjisi gibi bir güç üretilmesi durumudur (Çavuşoğlu, 2006).

1.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Yakıt hücresi gelecek vaat eden önemli hidrojen teknolojilerinden biri olup, son 20 yıldır içten yanmalı motorların yerini almaya başlamıştır. Son 20 yıldır geleceğin teknolojisi denilmesine rağmen yakıt hücreleri kökende 200 yıldan fazla bir geçmişe sahiptir (Andújar & Segura, 2009).

Geleceğin teknolojisi olarak nitelendirilen yakıt hücrelerinin ilk keşfedilmesi 1838 yılına dayanmaktadır (Perry & Fuller, 2002). Sir William R. Grove suyun elektrolizini yaparak, suyu bileşenlerine ayırdığı esnada tesadüfî olarak yakıt hücresi teknolojisini keşfetmiştir. "Yakıt pilinin babası" olarak bilinen Grove, suyu elektroliz edebildiğine göre tam tersi bir işleminde yapılabileceğini düşünerek konuyla ilgili geniş araştırma yapmaya başlamıştır (Rayment & Sherwin, 2003).



Şekil 1. 1. 1838 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi (P Panayiotou, A Kalogirou, & A Tassou, 2010)

Yakıt hücreleri Grove tarafından yıllar öncesinde keşfedilmiş olsa da, aplikasyonu hemen gerçekleşmemiştir (Apak, Atay, & Tuncer, 2017). İlk kez 1958 yılında Apollo, Gemini gibi NASA' nın uzay araçlarında yakıt olarak kullanılmıştır. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt hücresinde görev alan her bir bileşenin işlevinin ve özelliklerinin neler olduğunu incelemiştir. Daha sonra 1896 William W. Jacques ise erimiş karbonat yakıt hücresi ile ilgili çalışmalarda bulunmuştur. Emil Baur ise 1937

senesinde Nerst'in katı oksit yakıt hücresi ile ilgili başlatmış olduğu projeye katkı sağlayarak projenin sonuca ulaşmasına katkıda bulunmuştur (Çetinkaya & Karaosmanoğlu, 2003).

1939 yılında Francis Thomas Bacon yakıt hücresi çeşitlerinden alkali yakıt pili ile ilgili çalışmalarda bulunmuş (Hajimolana, Hussain, Daud, Soroush, & Shamiri, 2011) ve ikinci Dünya Savaşı'nda denizaltında kullanılabilecekleri bir hücre geliştirmiştir. Bu hücre çok maliyetli olmasına rağmen bir firmanın dikkatini çekmeyi başarmış ve firma Bacon'un yapmış olduğu bu çalışmaya lisans vermiştir (Bıyıkoğlu, 2003).

1.3. Yakıt Hücrelerinin Avantajları

Son yıllarda üzerinde yapılan araştırmaların hız kazandığı yakıt hücrelerinin diğer enerji kaynaklarına göre avantajları maddeler halinde sıralanmıştır.

1. Yakıt hücrelerinde herhangi bir hareketli parça olmadığından dolayı gürültüsüz bir şekilde çalışmaktadırlar.
2. Yakıt hücreleri çevreye katı atık bırakmamaları ile ekolojik bakımdan sorun teşkil etmemektedirler.
3. Alternatif enerji kaynaklarıyla kıyaslandığında, yakıt hücrelerinden yüksek oranda verim elde edilmektedir (Bozay, 2014).
4. Yakıt eklemeye devam edildiği sürece çalışan, uzun ömürlü sistemlerdir.
5. Ulaşım sektöründe yenilikçi bir hücredir.
6. Son derece dayanıklı ve güvenilir yapılardır (Demir, 2019).

1.4. Yakıt Hücrelerinin Dezavantajları

1. Çok fazla bilgi ve ileri düzeyde teknoloji gerektiren bir sistemdir.

2. Maliyet açısından pahalı bir enerji üretim sistemine sahiptir. Özellikle yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı yakıt pillerinde maliyeti önemli ölçüde arttırmaktadır (Kirubakaran, Jain, & Nema, 2009).

3.Sistemde kullandığımız yakıta göre hücrenin kullanım ömrü değişiklik göstermektedir.

4.Özellikle ulaşım araçları için önemli olan dağıtım sistemine sahip olmaması gibi dezavantajları vardır (Fırtına, 2008).

1.5. Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları

Dünya üzerinde enerji ihtiyacımızın %80'i gibi büyük bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Artan nüfusla beraber fosil yakıt kaynakları hızla tükenmektedir. Bu nedenle alternatif enerji kaynak arayışı ve geleceğin parlak enerji üretim sistemi olan yakıt hücresine dair araştırmalar hız kazanmaktadır. Yakıt hücresinin günümüzde aplikasyon anlamında farklı alanlarda kullanımı mevcuttur (Dündar, 2018).

Yakıt hücrelerinin keşfi çok eskiye dayansa da aplikasyon anlamında ilk çalışmalar 1960'lı yıllarda uzay alanındaki çalışmalarla başlamıştır. Otomotiv sektörü başta olmak üzere atık su uygulamaları, taşınabilir güç kaynağı uygulamaları, evsel uygulamalar, askeri uygulamalar gibi alanlarda kullanılmaktadır (Alkaya, Behçet, & İlkılıç, 2008).

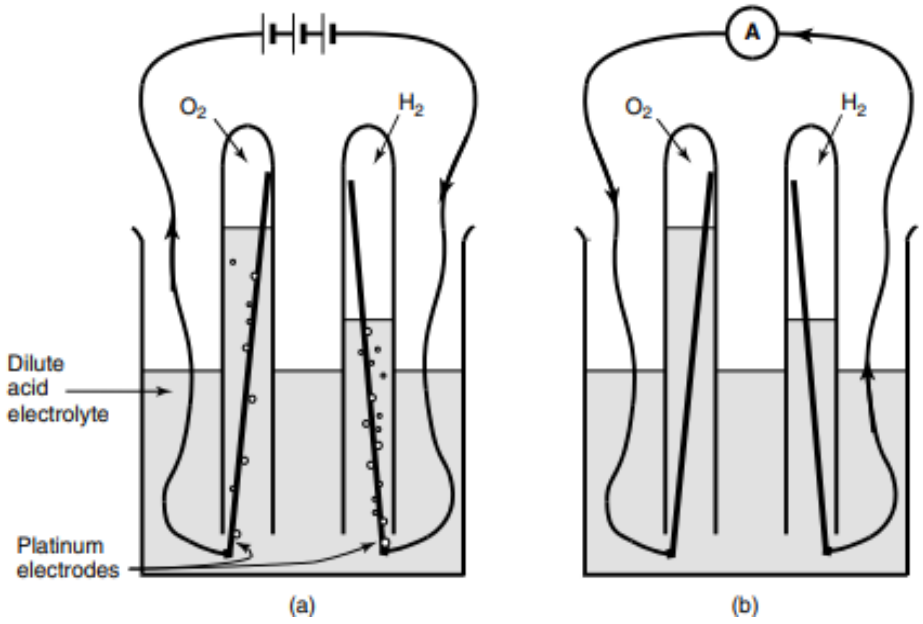
Günümüzde özellikle şahsi taşıt kullanımının artmasıyla beraber çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Bu bağlamda yakıt pili ile çalışan araçlar geliştirilmektedir ve bu taşıtlar çevreyi dizel mazota göre daha az kirletmektedir. Elektrikli araçlar içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimlidir (Maiyalagan, Viswanathan, & Varadaraju, 2005). Ayrıca yakıt hücresi taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için güç kaynağı konumundadır (Jin, Ruan, Yang, & Xu, 2008).



Şekil 1. 2. Dünyanın ilk yakıt hücresi araç GM Electrovan -1966 (von Helmolt & Eberle, 2007)

1.6. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri oldukça basit bir çalışma prensibine sahiptir. 1838 yılında Grove ilk yakıt hücresini keşfetmiştir. Günümüzde önemi gittikçe artmakta olan yakıt hücrelerinin çalışma prensibi, suyun elektroliz olayının tam tersi şekilde nitelendirilmektedir (Thomas, 2012). Suyun elektrolizi esnasında nasıl ki su bileşenlerine ayrışıp hidrojen ve oksijeni oluşturuyorsa, yakıt hücreleri oluşurken de hidrojen ve oksijen elektrokimyasal yöntemlerle bir araya gelerek elektrik ve ısı üretimi sağlamaktadır. Şekil 1.3.a'da su elektroliz olayı ile ayrışarak hidrojen ve oksijen meydana gelmiştir. Şekil 1.3.b'de ise verilen küçük bir akım sayesinde hidrojen ve oksijen elektrokimyasal olarak bir araya gelerek güç kaynağı olan yakıt hücrelerini oluşturmuştur. Yakıt hücresinin çalışmasına ilişkin gösterilen bu şekilde akım çok küçük değerde olduğu görülmekte olup bunun sebebi ise; elektrot ve gaz arasındaki temas alanının çok küçük olması ve aynı zamanda elektrotlar arasındaki geniş mesafe olmasından kaynaklanmaktadır (Larminie, Dicks, & McDonald, 2003).



Şekil 1. 3. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi (Larminie et al., 2003)

1.7. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Kullanılan yakıta göre çalıştığı sıcaklığa ve kullanılan elektrolite göre farklı sınıflandırmalar yapılan yakıt hücresinin pek çok çeşidi bulunmaktadır. Bir yakıt hücresi genellikle kullanılan elektrolite ve kullanılan yakıtın ismine göre adlandırılır (S. Wang & Jiang, 2017). Çalışma sıcaklığına bağlı olarak yakıt hücrelerini düşük sıcaklık yakıt hücreleri ve yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olmak üzere iki sınıfta incelemek mümkündür. 60-250 °C arası sıcaklıklarda çalışan piller "Düşük Sıcaklık Yakıt Hücresi" kategorisine girmektedir ve buna örnek olarak PEMYH (Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi) verilebilir. 600-1000 °C aralıkta çalışan piller ise "Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücresi" olarak adlandırılır ve KOYH (Katı Oksit Yakıt Hücresi) yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi sınıfına girmektedir (Aydın, 2007). Belli başlı yakıt hücreleri elektrolit tiplerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır: (Dincer, Şahin, Yayla, & Ahmet, 2014).

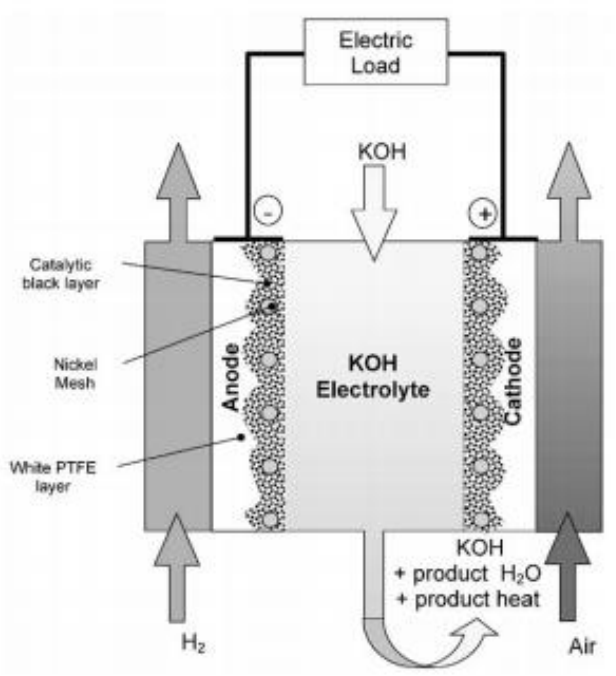
1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)
3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)
4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)
6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Çizelge 1.1.Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Yakıt Pilleri (Linden, 1984)

Yakıt Pili Çeşidi	**Elektrolit**	**Çalışma Sıcaklığı °C**
Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	KOH	50-90
Proton Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	Polimer	0-125
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	Sülfürik Asit veya Polimer	50-120
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Fosforik Asit	190-210
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Li/K Karbonat Karışımı	630-650
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	Stabilize Zirkonyum	900-1000

1.7.1. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

En eski ve basit yakıt tipi olan alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak KOH (Potasyum hidroksit) kullanılır (Gülzow, 1996). Kullanılan KOH miktarına göre alkali yakıt hücresinin çalıştığı sıcaklık referansı değişiklik gösterir. %85 oranında KOH içeren alkali yakıt hücreleri 250°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışırken, %35-50 oranında KOH içerenler ise daha düşük sıcaklıklarda çalışma sistemine sahiptirler. NASA uzay programlarında Nikel (Ni), Gümüş (Ag) ve soy metallerden elektrokatalizör olarak yararlanılmıştır (Barbir, 2005).



Şekil 1. 4. Alkali Yakıt Hücresi Bileşenleri (McLean, Niet, Prince-Richard, & Djilali, 2002)

1.7.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

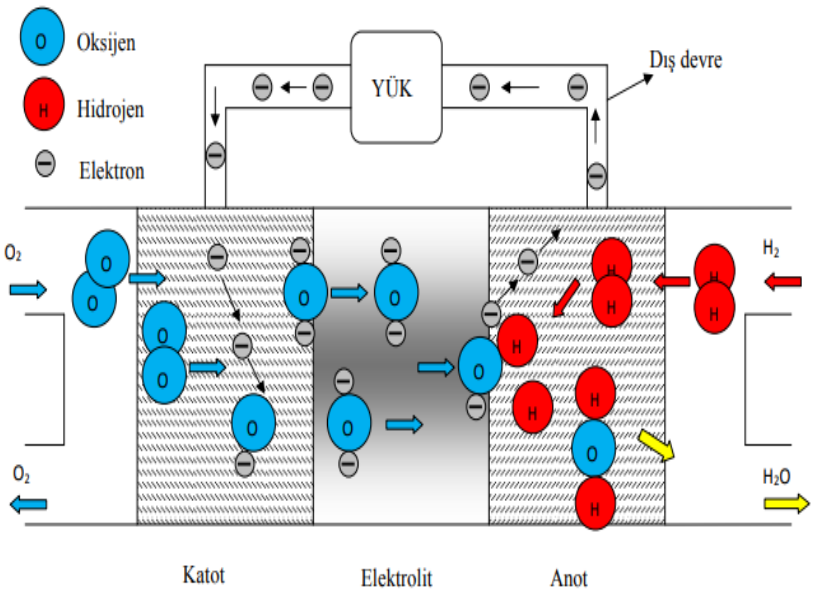
Yüksek sıcaklıklarda çalışan katı oksit yakıt hücreleri, çevre dostu teknoloji için elektrik üretimi yapan yüksek derecede verim alınma şansına sahip olan elektrokimyasal cihazlardan biridir. Bu yakıt hücrelerinin güvenilir olması, yakıt uyarlanabilirliği, çok düşük oranda NO_x ve SO_x emisyonu vermesi gibi konularla diğer yakıt hücresi türlerine göre avantaj sağlamaktadır (Singhal, 2000).

Aynı zamanda sessiz çalışmasıyla ön plana çıkan katı oksit yakıt hücresi, ev ve iş yerlerinde elektrik üretme, ısınma gibi konularda önemli bir yer teşkil etmektedir. Aslında KOYH, basit bir doğalgaz bağlantısı ile doğalgazdan hidrojen gazını üreterek ve

yükseltgen madde olan oksijeni havadan alarak sorunu çözüme ulaştırmıştır (Çınar, 2011).

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklık (600-1000°C) yakıt hücresi olup, anot kutbu, katot kutbu ve katı elektrolit olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır (Koç, Timurkutluk, & Çelik, 2014). Bileşenlerinden anot elektrotu tercihen anot aktif tabakayla kullanılabildiği gibi, anot kutbu olmadan sadece aktif tabakayla oluşturulabilmektedir. Aynı mantıkla katot elektrotu da katot aktif tabaka ile birlikte katı oksit yakıt hücresini oluşturabilmektedir. Anot aktif tabakanın içerisinde anot elektrotu ve katı elektrolit bulunurken; katot aktif tabakanın içeriğini ise katot elektrotu ve katı elektrolit bulunmaktadır (Jacobson, 2010).

Katı oksit yakıt hücresi çalışırken, anot kutbuna gönderilen H_2, bu hücresinin yapısında bulunan O^{-2} ile tepkimeye girer ve elektron ile su buharı meydana gelir (Gorte, Kim, & Vohs, 2002). Çıkan elektronlar dış devreyi gezerek katot kutbuna ulaşmaktadır. Bu esnada elektronların hareketinden kaynaklı olarak enerji üretimi meydana gelir. Katot kutbuna gönderilen elektronlar O_2 gazı ile tepkimeye girerek O^{-2} iyonu oluşturulurlar ve bu iyonlar katı elektrolitten geçerek anot kısma ulaşırlar. Böylece katı oksit yakıt hücrelerinde güç üretimi sağlanmış olur (Çakar, 2011).



Şekil 1. 5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi(Timurkutluk, 2007)

1.7.3. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

Yakıt hücreleri içinde düşük sıcaklık aralığında (yaklaşık 90°C) çalışabilme özelliğine sahip olan proton elektron membran yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan pillerdir. İlk çalışma gerektiren yerlerde örneğin otomobillerde kullanılabilmekte olup, hafif özellikteki yakıt pilleridir. Düşük sıcaklık ve hızlı çalışması gibi özelliklerden dolayı son yıllarda polimer elektron membran yakıt hücresi ile ilgili araştırmalar hız kazanmıştır (Uzunoğlu, 2011).

Proton elektrolit membran ya da polimer elektrolit membran yakıt hücresi olarak bilinen PEMYH'de, elektrolit olarak proton ileten bir polimer membran kullanılır (Dur, Cora, & Koç, 2011). Oksidant olarak oksijeni kullanırken, yakıt olarak hidrojene ihtiyaç duyulmaktadır. Düşük çalışma sıcaklığı olan PEMYH, alkali yakıt hücrelerinde olduğu gibi elektrotlarda bir platin elekrokatalizörlü karbondan yapılmıştır (Ormerod, 2003).

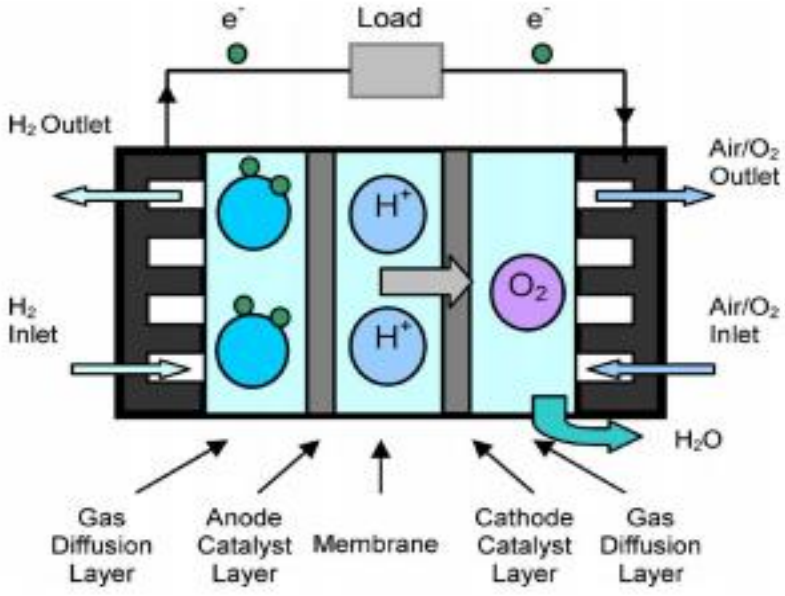
Polimer elektron membran yakıt hücresinde kullanılan protonlar, elektronik zar aracılığıyla yakıt hücresinin anot kutbundan katot kutbuna taşınır ve elektronlar dış devre yoluyla katot kısmına geçerler (Nguyen & White, 1993). Atomların bir araya gelmesiyle oluşan moleküller doğada iyonik olarak bulunmak istemezler. Bundan dolayı nötr olabilmek için hemen diğer moleküllerle yeniden birleşirler. Yakıt pillerindeki hidrojen protonları, özel malzemeler kullanılarak molekülden moleküle geçerek iyonik durumda kalır. Protonlar, bir teflon omurgasına sahip persülfonik asit gruplarından oluşan bir polimer membrandan geçer (Bose et al., 2011). Elektronlar iletken malzemelere çekilir ve gerektiğinde yüke gider. Katot kısımda oksijen, proton ve elektronlarla tepkimeye girerek su oluşturur ve bir miktar ısı üretir. Bir PEMYH aşağıdaki reaksiyonlara sahiptir.

Anot: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(s) + 2e^-$ (1.1)

Katot: $\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H + (s) + 2e- \rightarrow H_2O$ (1.2)

Genel: $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(1)$+elektrikenerjisi+ısı (1.3)

Reaktanlar, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katalize elektrot yüzeylerine difüzyon veya konveksiyon yoluyla taşınmaktadır. Yakıt hücreleri tarafından oluşturulan atık ısı ve su sürekli olarak uzaklaştırılmalıdır. Çünkü bu PEMYH için kritik düzeyde sorun oluşmasına sebep olabilir (Spiegel, 2011).

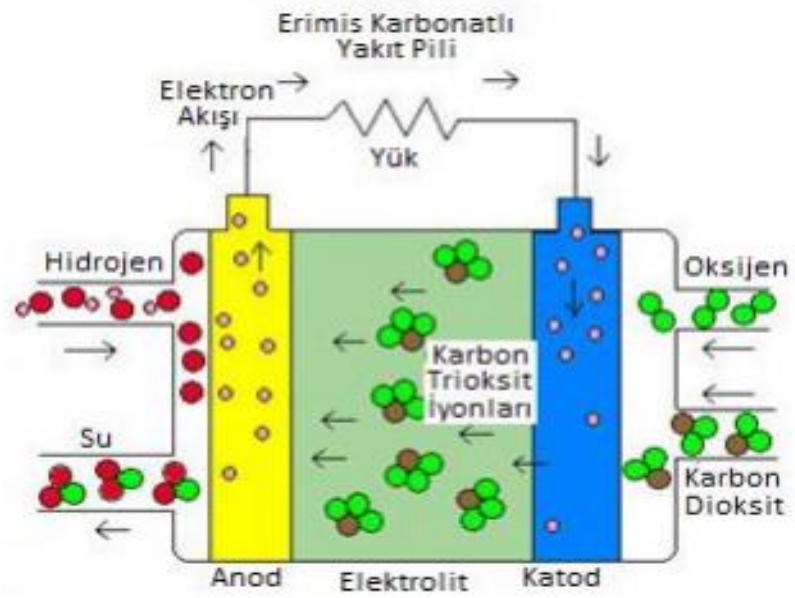


Şekil 1. 6. Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Şematik Diyagramı (Jia, Li, Wang, Cham, & Han, 2009)

1.7.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

20. yüzyıl ortalarında geliştirilmeye başlanan erimiş karbonat yakıt hücresi, yüksek sıcaklıklarda çalışmaya uyumlu (600-700°C) yakıt hücresi çeşitlerinden biridir (Carrette, Friedrich, & Stimming, 2000). Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde genellikle lityum ve potasyum karbonatların (tuzların) bir karışımı olan bir karbonat elektroliti kullanılır. Bu karbon elektrolitinin yeterli düzeyde iyonik iletkenliğe ulaşması yüksek sıcaklıklarda çalışması ile oluşmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışması sayesinde metan dönüştürme, karbon monoksit ve hidrokarbon yakıtlarını elektrokimyasal olarak oksitleme ve yakıt hücresi içerisindeki hidrokarbon formlarını yeniden biçimlendirebilme özelliklerine sahiptir (Apple, 1998). Yeterince hızlı elektrokimyasal kinetik üretmesi nedeniyle erimiş karbonat yakıt hücreleri çalışırken ekstra metal bir katalizörün varlığına ihtiyaç duymazlar. Bu yakıt hücresi ortaya konulurken artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak, yüksek verimlilik elde etmek ve en düşük seviyede çevreye etki edecek şekilde eriyebilen yakıt sistemleri geliştirilmesi göz önüne alınmıştır. Yakıt hücrelerinin çalışma prensibinde bir yakıtta kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme amacıyla yapılırken, erimiş karbonat yakıt hücrelerinde ise diğer fosil yakıt bazlı yakıt hücrelerinin aksine düşük kirletici ve yüksek verimlilikle enerji elde edilmesi amacı vardır. Günümüzde artık erimiş karbonat yakıt hücreleri temin edilebilmekte ve gelecek

için umut vaat eden bir yakıt hücresi konumuna gelmektedir (Brouwer, Jabbari, Leal, & Orr, 2006).



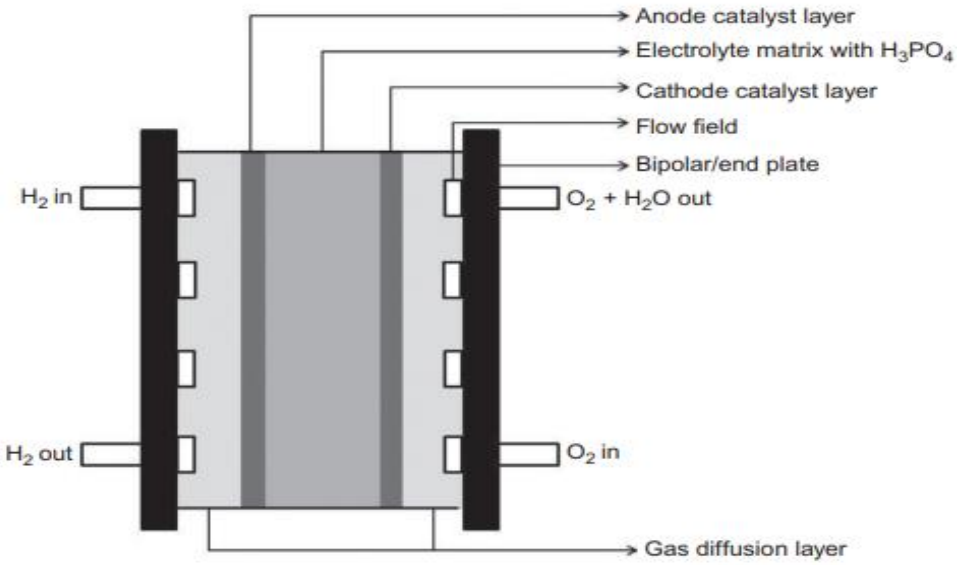
Şekil 1. 7. Erimiş karbonat yakıt pilinin yapısı ve çalışma şekli (İlkılıç, Öner, Aytaç İlkılıç, Deviren, & Hazar, 2017)

1.7.5. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

Fosforik yakıt hücreleri yakıt hücresi çeşitlerinden biri olup tarih olarak çok eski bir geçmişe dayanmaktadır. 1970'lerde ilk ortaya çıkmış olan fosforik yakıt hücreleri günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olup, beş yüzden fazla dünya üzerinde enerji santrali kurulmuştur. Kurulan bu enerji santrallerinin içinde en büyük olanı ise Japonya'dadır (Sammes, Bove, & Stahl, 2004).

Fosforik yakıt hücrelerinde elektrolit olarak fosforik asit kullanılmakta olup katalizör olarak da genellikle platin tercih edilmektedir. Fosforik asit yakıt hücrelerini başarılı kılan en temel sebep, platin ya da polietrafloretilen gibi gözenekli elektrotları tercih etmesidir (Yılmaz, Ünvar, Ekmen, & Aydın, 2017). Bu yakıt hücresi ayrıca 160-220 dereceler arasında elektrik ve ısı üretebilmektedir. Verim açısından diğer yakıt hücrelerine göre daha düşük oranda verim elde edilmesi en büyük dezavantajlarındandır. Fosforik yakıt hücrelerinde güç yoğunluğu diğer pillere göre daha azdır, bundan dolayı onun daha ağır olmasına neden olur ve taşınabilirliğini de güçleştirmektedir. Anot, katot ve elektrolit olarak fosforik asitten oluşan bu yakıt hücrelerinde anot uca hidrojenler fosforik asitten geçerek ulaşırlar. Elektronlar katot uca dış devreden bağlanırlar. Oksijen

ile hidrojen iyonlarının burada bir araya gelmesiyle yakıt hücresinin çalışması tamamlanmış olur (Çavuşoğlu, 2006).



Şekil 1. 8. Fosforik Asit Yakıt Hücresi Bileşenleri (Eapen, Suseendiran, & Rengaswamy, 2016)

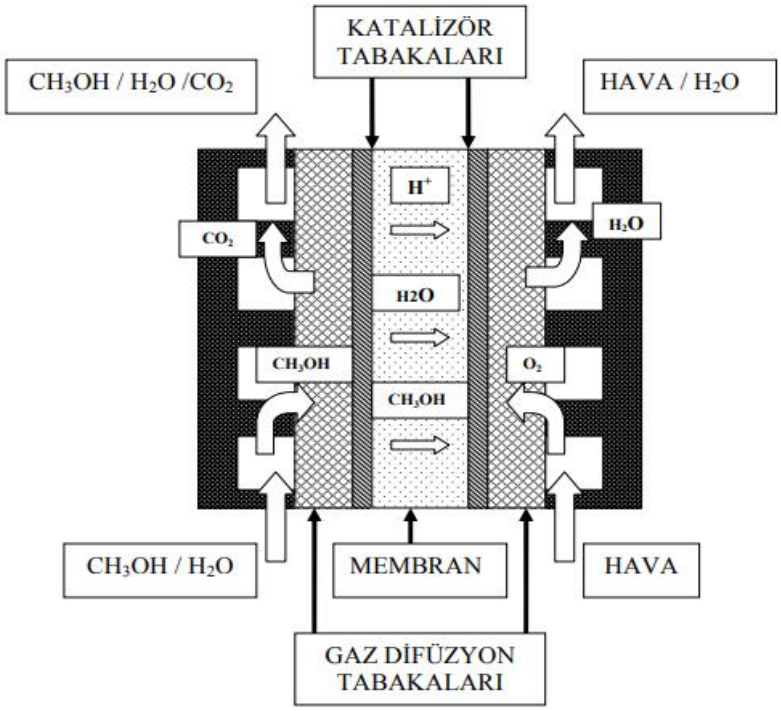
1.7.6. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Doğrudan metanol yakıt hücreleri, proton membran yakıt hücrelerinin alt kategorisi olarak düşünülebilir. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde anot kutbu, katot kutbu ve bunların arasında bulunan bir katı polimer membran bulunmaktadır. Doğrudan metanol yakıt hücresindeki en önemli özellik yakıt olarak sıvı metanol kullanılmasıdır (Hacquard, 2005).

Enerji tüketiminin çok olduğu bir dönemde alternatif enerji kaynağı üretmeye yönelik faaliyetler söz konusu olmuştur. Fosil yakıtların yerini alabilecek çevre dostu enerji kaynakları araştırılmaya başlanmıştır (Aslan, 2007). Bu doğrultuda yakıt hücreleri çeşitlerinden doğrudan metanol yakıt hücresi elektronik cihazlara güç vermekte etkili bir elektrokimyasal pildir. Anot kısmına metanol ve su bileşimi verilir. Metanol anotta hidrojen iyonuna ve elektronlara oksitlenir. Serbest bırakılan elektronlar anottan katota taşınırlar. Hidrojen iyonları da elektrolit membranı boyunca katota doğru taşınırlar. Son olarak katot ucunda hem elektronlar hem de hidrojen iyonları oksijen ile reaksiyona girerler. Reaksiyon sonucunda su ve ısı üretilmesi sağlanır (Govindarasu & Somasundaram, 2020).

Çalışma prensibi olarak proton membran yakıt hücresine benzeyen doğrudan metanol yakıt hücrelerinde herhangi bir dönüştürücüye ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden

küçük yapılı olmaları taşınabilirliklerini kolaylaştırmakta olup, taşıt araçlarında kullanılmasının önünü açmaktadır. Özellikle yer tasarrufundan dolayı, elektronik cihazlarda kullanımı etkili olacağı düşünülmektedir (Oliveira, Falcao, Rangel, & Pinto, 2007). Ayrıca 50 ve 120 derece gibi düşük sıcaklıklar arasında çalışabilen doğrudan metanol yakıt hücresinde metanol kolaylıkla depo edilmektedir. Metanolün içerisinde hidrojen hacim olarak yoğun formdadır. Hacim olarak hidrojenin yoğun olması yakıt pilinin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasındandır. Sıvı yakıtlar içerisinde en basit ve organik yapıda olan metanoldür (Kaytakoğlu & Akyalçın).

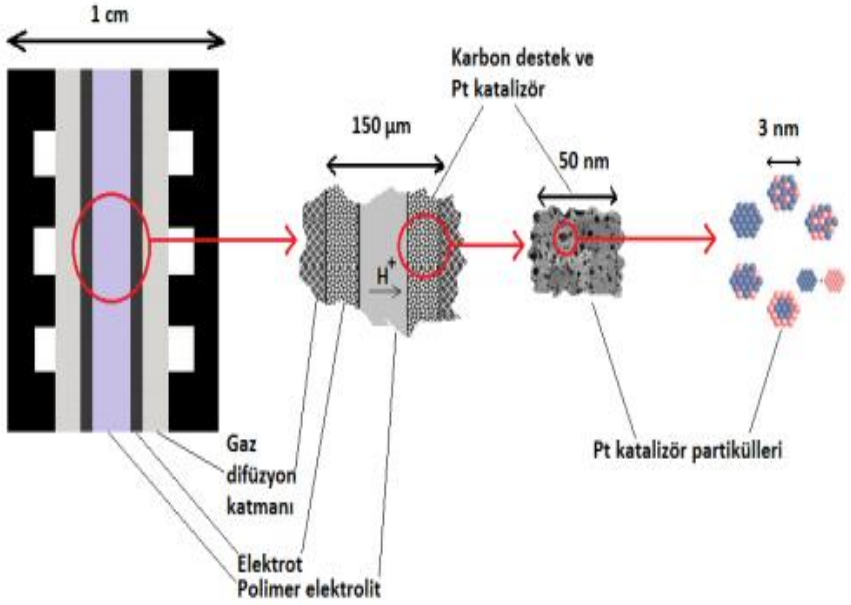


Şekil 1. 9. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi (Benli, 2010)

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin yakıt işleme sistemine ihtiyaçları yoktur. Çevre dostu olup sessiz çalışırlar ve az yakıtla çok enerji üretme esasına dayanırlar. Boyut olarak küçüklüğü onu taşınabilir kılmakta olup ağır olmamaları da ayrıca avantajlar arasındadır.

Bazı hususlarda doğrudan metanol yakıt hücresinin geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Bunlardan bir tanesi metanolün membrandan geçerken iyonlarına ayrılmadan katot uca geçmesiyle verim düşmektedir. Proton elektrolit membran yakıt hücreleri ile kıyaslandığıdnda, doğrudan metanol yakıt hücrelerinde metanolün doğrudan CO_2 ve hidrojene dönüşmesi, daha çok miktarda platin katalizörüne gereksinimini ortaya

çıkarmıştır. Platinin maliyetli olması doğrudan metanol yakıt hücresinin fiyat olarak artmasına neden olmaktadır (Uludağ, 2016) Doğrudan metanol yakıt hücresi bipolar tabaka, polimer elektrolit membran, gaz difüzyon tabakası bileşenlerinden meydana gelmektedir (Zengin, 2019).



Şekil 1. 10. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi Bileşenleri (Köroğlu, 2019)

1.7.6.1. Bipolar Tabaka (Çift Kutuplu Plaka)

Çift kutuplu plaka olarak adlandırılan bipolar tabakalar genellikle kesit alanları dikdörtgen olsa da üçgen, yarım çember gibi farklı şekillerle karşımıza çıkabilmektedir. Yakıt hücresi elemanlarından önemli bir bileşen olan bipolar tabakalar, karbon bir plakadan ya da koruyucu ile kaplanmış metal tabakadan oluşabilmektedir. Yakıt pilinin çalışması esnasında gaz sızıntısı ya da reaksiyonda üretilen sudan oluşan bir sıkıntı ile birlikte yakıt pili yığının sekteye uğramasına neden olabilir (Sopian & Daud, 2006).

Çift kutuplu plakaların bir tarafı anot iken diğer tarafı ise katot ucudur. Anot ve katot ucunun her iki tarafında da yakıt ve oksidantı eşit şekilde dağılmasını sağlayan akış kanalları bulunmaktadır. Eşit olarak dağılmasıyla yakıt hücresinin performansı artmaktadır. Bipolar tabakada gaz akışı kanallarının kanal boyutlarının dikkatli seçilmesi yakıt hücresinin verimliliğinin istenilen düzeye ulaşmasına ve hücre akımının artmasına yardımcı olacaktır (Arıç, Bilgili, & Özsunar, 2019).

1.7.6.2. Polimer Elektrolit Membran

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde metanol konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı performansı ciddi derecede etkilemektedir. Elektrolit membran stabilizesi, anot ve katot kutbundaki gaz ve su yönetimi yakıt hücresinin çalışmasını yani performansına etki eden diğer unsurlar arasında yer almaktadır. Bu bağlamda proton elektrolit membranları, protonların anot kutbundan katot kutbuna geçmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca reaktanların (H_2 ve O_2) birbirine karışmasını önleyerek performansı arttırıcı bir niteliğe sahiptir (Junoh et al., 2020).

1.7.6.3. Gaz Difüzyon Tabakası

Gaz difüzyon katmanı olarak adlandırılan difüzyon tabakası karbon bazlı gözenekli malzemelerden oluşmaktadır (Ekiz, 2010). Bu malzemeler karbon bezler, hidrofobik karbon kağıtları ya da metal köpükler olabilmektedir. Kullanılan gözenekli malzemenin yapısına ve iletkenliğine bağlı olarak yakıt hücresinin performansı değişmektedir. Gaz difüzyon katmanının en önemli görevi katalizör tabakasına reaktanların iletilmesini sağlamak ve katalizör tabakayı çift kutuplu plakalara bağlamak ve polimer elektrolit membran için destek vermektir (Karanfil, 2020).

1.7.6.4. Elektrot-Katalizör Tabakası

Doğrudan metanol yakıt hücrelerindeki katalizör tabakası, karbon bazlı bir katalizör ile kaplıdır ve bu katman DMYH için çok önemli bir konuma sahiptir. Elektrolit ve difüzyon tabakasına doğrudan bağlanan katalizör elektrotu oluşturur. Elektrot, katalizör ve difüzyon katmanının bir araya gelmesiyle membran-elektrolit (MEA) düzeneği oluşur. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde katalizör olarak nafyon çözeltileri ile birlikte mürekkep elde edilmiş Platin, Platin ikili ve Platin üçlü metal karışımları kullanılmaktadır. Platinin kullanılma sebeplerinden en önemlisi, yakıt hücresine yüksek derecede performans sağlamasıdır. Yakıt hücresinden yüksek derecede verim elde etmek için Platinin kullanım oranının fazla olması gerekmektedir.

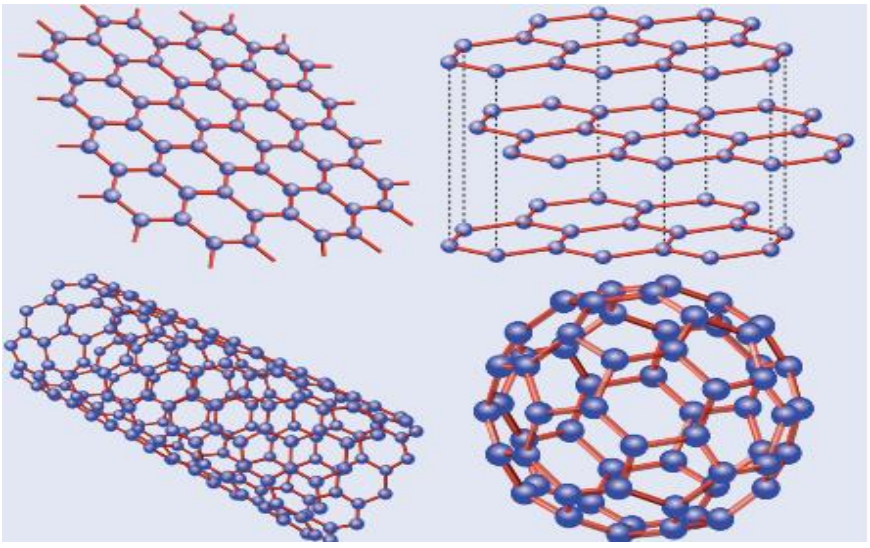
Ancak platinin maliyetinin yüksek olmasından dolayı bu durum yakıt hücresi açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Bu doğrultuda düşük oranda platin kullanarak yüksek verim elde etme amacıyla katalizör tabakası ile ilgili çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar

sonucunda santimetre kare başına kullanılan platin miktarını düşürme çalışmaları yapılmıştır (Karaoğlan & Kuralay, 2014).

Yakıt hücresinin çalışması sırasında yüksek verim elde etmek aynı zamanda potansiyel kayıp oluşumunu minimum düzeye indirebilmek için katalizör tabakasını ince tutmak ve metal yüzeyi arttırmak önemlidir. Yüzey alanının artması için genellikle Pt/C bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler de Nafyon çözeltileri ile mürekkebin bir araya gelerek katalizör tabakası oluşturmasıyla meydana gelmektedir (Erkan, 2009).

1.8. Karbon

Karbon dünya üzerinde eşsiz ve üstün özelliklere sahip olan bir elementtir (Sheng, Yan, Ye, Zheng, & Su, 2011). Periyodik sistemde 4A grubunda bulunur ve atom numarası 6'dır.Karbon elementi en hafif elementtir ve 4A grubunda bulunan diğer elementlerden Ge, Si ve Sn'den çok farklı özellikleri vardır (Ebbesen, 1996). Karbon kelime olarak Romalılar için odun kömürü anlamına gelen 'karbo' kelimesinden türetilmiştir. Günümüzde sadece odun kömürü ile sınırlı kalmayıp, neredeyse her canlı ve maddenin yapısında bulunmaktadır. Hidrojen, helyum, oksijen gibi elementlerden sonra güneş sisteminde bol miktarda karbon elementi bulunmaktadır (Henning & Salama, 1998).



Şekil 1. 11. Karbon Atomu Allotropları (Neto, Guinea, & Peres, 2006)

Karbon özellikleri bakımından farklıdır. Diğer elementlerden karbonu farklı kılan karbonun çeşitli allotropları olmasıdır. Bu allotroplardan elması oluşturan karbon atomları arasındaki bağlar çok güçlüdür. Bu yüzden elmas çok güçlü ve çok sert bir yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Başka bir allotrop olan grafit siyah katı renkli bir madde

olup, yağ haline getirilip makinelerde kullanılmaktadır. Fullerenler çok sayıda karbon atomunun bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Bu maddelerin yanı sıra yeni karbon biçimleri için araştırmalar günümüzde hala devam etmektedir (Pierson, 2012).

Çizelge 1.2. Karbonun bazı allotroplarının fiziksel özellikleri (Choi et al., 2012)

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey Alanı (m^2/g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/m. K)	5000	>3000 (çok duvarlı KNT)	3000	0.4
Hareketlilik (cm^2/Vs)	15000 SiO üzerinde 200.000 serbest halde	100.000	13000	0.56
Young modülü (TPa)	1	0.64	1.06	0.01

1.8.1.Grafen

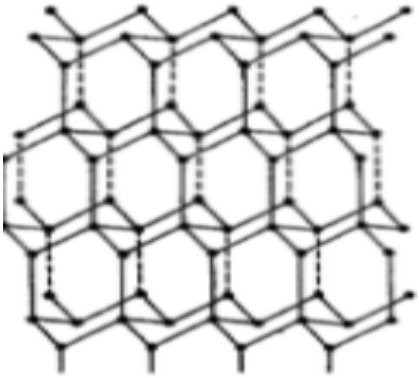
Teknolojide devrim niteliğinde gelişmelere yol açan grafen, bilinen en ince malzeme olup, karbon allotropu olarak nitelendirilir. Esnekliğinin çok iyi olması ve çelikten 100 kat güçlü olması gibi özelliklere sahiptir. Grafen, yüksek iletkenliğe sahip 2 boyutlu malzemedir. İletkenlerin genelde metal olduğu düşünüldüğünde, grafen karbon temelli bir ametaldir. Radyoaktif atık temizlenmesinde, su kirliliği ve bataryaların hızlı şarj edilmesi gibi alanlarda uygulanabilirliğinden dolayı grafen hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Grafene günlük hayatımızde en bilinen örnek, kalem uçlarımızda kullanmaktayız. Kurşun kalemlerimizin ucu grafit adı verilen kimyasal bir maddeden oluşmaktadır. Yani grafen tabakasının üst üste yığılmış halinden oluşmuştur. Grafen grafitin en ince tabakasıdır (Mercan, Demir, & Civalek).

1.8.2. Elmas

Karbon allotroplardan biri olan elmas, en sert nanomalzeme özelliği gösteren malzemedir. Kübik ve kristal yapıya sahip olan elmas atomları yapı olarak sp3 hibritleşmesi yapar ve atomlar arasında çok güçlü bağlar bulunmaktadır. Bu bağlardan kaynaklanan üstün fiziksel özellikleri vardır. Bir elmastaki her karbon atomu, tetrahedron

yapıda diğer dört karbona kovalent bağlar aracılığıyla bağlanmaktadır. Yüksek termal iletkenlik ve yüksek erime sıcaklığına sahip olması, elmasın önemli özellikleri arasında yer alır (Pan & Kania, 1995).

Elmas bu özellikleri düşünüldüğünde, çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilecek olağanüstü özelliklere sahiptir. Bu nadir bulunan özellikleri yarı iletken cihazlarda uygulanabilirliğin önünü açmaktadır. Yüksek basınçlı ve yüksek sıcaklıkta elmas üretimi için kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılmaktadır. Her ne kadar olağanüstü özellikleri olsa da elmasın aplikasyonunu zorlaştıran birçok sorun mevcuttur. Bu sorunlardan en önemlilerinden biri malzemenin sertliğidir (Wort & Balmer, 2008).

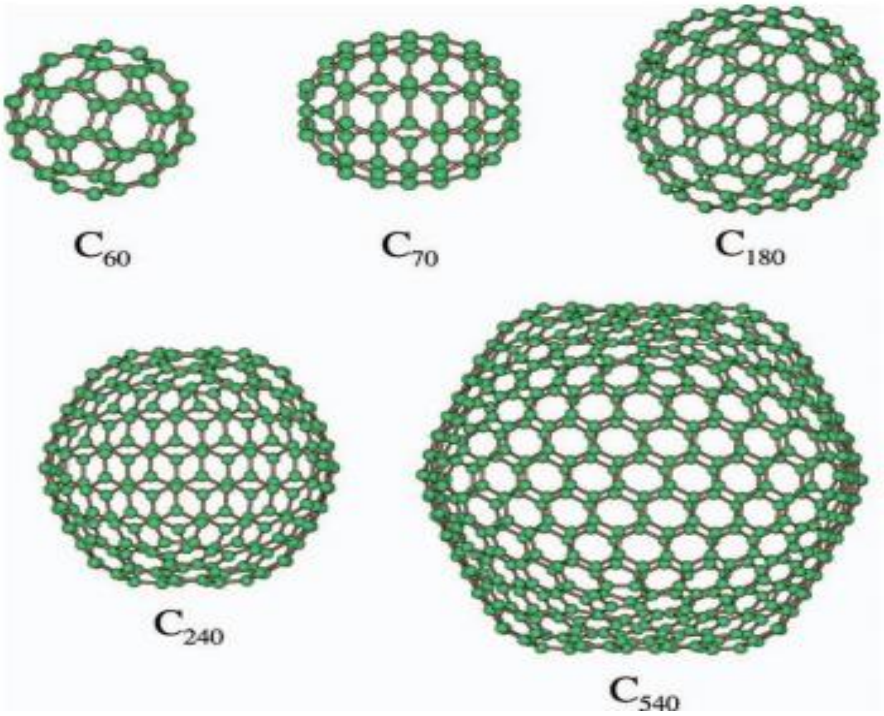


Şekil 1. 12. Elmasın kristal yapısı (Burchell, 1999)

1.8.3. Fulleren

Grafit ve elmasla birlikte karbonun üçüncü allotropu olan fullerenler 1985'te ortaya çıkmış molekül haldeki yapılardır. Çok sayıda atomun bir araya gelmesiyle oluşan fullerenler küresel yapılar şeklinde bulunurlar. Fullerenlerin sıra dışı bir şekilde uzayda ve güneş sistemimizde en başından beri var olduğu bilinmektedir. Fullerenin C60 ve C70 formlarına son zamanlarda bir bulutsu kızılötesi ışıklar tarafından ulaşılmıştır. Burada bulunan fullerenler, bulutsularda bulunan karbon elementinin yaklaşık %1,5 kadardır.

Fullerenlerin keşfedilmesinden kısa bir süre sonra çok duvarlı karbon nanotüp daha sonra tek katmanlı karbon nanotüp ve en son olarak grafen keşfedilmiştir. Bu malzemelerden daha az yaygın olan nanosoğan, nanobud, peapod gibi malzemeler de keşfedilmiştir (Siegel & Yao-Ting, 2014).



Şekil 1. 13. Bazı fulleren yapılarına ait örnekler(Calaminici, Carmona-Espindola, Geudtner, & Köster, 2012)

1.8.4. Karbon Nanosoğan

Karbon nanosoğan, karbon allotroplarından olan fulleren ailesinin bir üyesi olan nanoskala bir yapıdır (Mykhailiv, Zubyk, & Plonska-Brzezinska, 2017). 1992 yılında Ugarte tarafından bulunan karbon nanosoğan iç içe geçmiş karbon kürelerden oluşmuştur. Karbon nanosoğanlar farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Elmasın ısıl işleme tabi tutulmasıyla ya da ark deşarjı gibi yöntemlerle eldesi mümkün olabilmektedir (Bartelmess & Giordani, 2014).

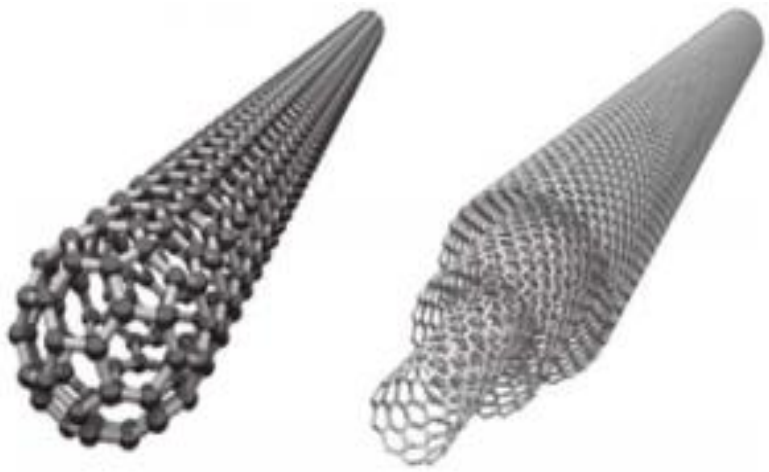
Karbon nanosoğan sıfır boyutlu bir karbon nanomalzemedir ve yapı olarak tipik bir soğana benzemektedir. İç içe geçmiş kürelerin en içinde yani çekirdeğinde genellikle fulleren ailesinden C_{60} ya da C_{80} bulunmaktadır. Ayrıca karbon nanosoğanın önemli özellikleri endüstriyel alandaki uygulanabilirliğinin önünü açmıştır (Bartkowski & Giordani, 2020).

1.8.5. Karbon Nanotüp

Karbonun bir allotropu olan karbon nanotüpler, nanoteknoloji ile üretilen birçok üründe kullanılmaktadır. Karbon nanotüp, grafen örgüsünün bir araya gelerek oluşturmuş olduğu silindir bir yapıya sahiptir. Karbon nanotüplerin çapları 1 ile 100 nm arasında değişkenlik gösterir (Küçükyıldırım & Eker, 2012).

Karbon atomlarının birbirlerine altıgen oluşturacak şekilde bağlanarak oluşturduğu grafen tabakasında karbon atomları birbirleriyle sp2 hibritleşmesi yapmaktadır. Bu grafen tabakasında her atomun üç komşusu vardır. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) ve tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) olmak üzere 2 yapıda bulunmaktadır. Karbon nanotüpler boru şeklinde olup içi boştur (Ahıska, 2009). İlk üretilen karbon nanotüp Japonya'da Iijima tarafından 1991 yılında fullerenin ark boşalması buharlaştırması yöntemiyle sentezlenen çok duvarlı bir karbon nanotüp (ÇDKNT) yapısıdır. Çapları birkaç nanometre gibi çok küçük yapılar olan karbon nanotüplerin uzunlukları mm cinsinden ifade edilebilir. Lazerle aşındırma, ark boşaltma yöntemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi birçok yöntemle karbon nanotüpler sentezlenebilmektedir (O'connell, 2018).

Karbon nanotüpler elektrik iletkenliği, sağlamlık, termal ve ısı iletkenliği gibi özelliklere sahiptir. Grafen tabakasının kıvrılmasına bağlı olarak mekanik ve elektronik özellikler karbon nanotüplerde farklılık göstermektedir. Karbon nanotüpün kıvrılma yönünün, çapının değişmesi de karbon nanotüpün iletkenliğinin değişmesine neden olmaktadır (Ahıska, 2009).

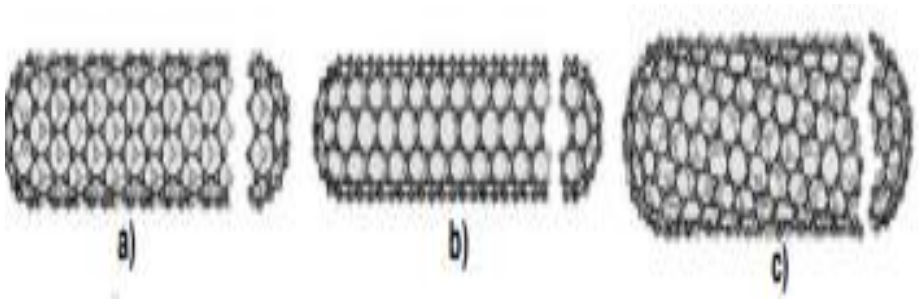


Şekil 1. 14. Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Cividanes, Simonetti, Moraes, Fernandes, & Thim, 2014)

1.8.5.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDKNT)

Yuvarlanmış tek bir grafen tabakasından oluşan tek katmanlı karbon nanotüp (TDKNT), karbon nanotüplerin çeşitlerinden biridir. TDKNT yapıları zikzak, koltuk tipinde, şiral veya sarmal yapıda olabilirler. Çapları birkaç nm olabilirken, uzunlukları ise

mikrometre seviyesindedir. Çapları değişkenlik gösteren tek katmanlı karbon nanotüpler, doğada yarı iletken ve metal halde bulunur (Basri, Kamarudin, Daud, & Yaakub, 2010).



Şekil 1. 15. Üç Değişik Tek Duvarlı Nanotüp Tipi: a) Zikzak Tipi b) Koltuk Tipi c) Helisel Tip (chiral) (Dresselhaus, Dresselhaus, & Eklund, 1996)

1.8.5.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT)

Çok katmanlı karbon nanotüplerin keşfedilmesi 1991 tarihine dayanırken, ilk uygulanma tarihi ise 1998 tarihinde gerçekleşmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler, tek katmanlı karbon nanotüplerden ayıran özellikler mevcuttur. Bu özelliklerden biri bu karbon nanotüpün çok yüksek mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Ayrıca yüksek sıcaklık kararlılığına sahip olmasının yanı sıra farklı elektronik ve optik özelliklere de sahiptir (Shen, Brozena, & Wang, 2011).

Çok duvarlı karbon nanotüplerde içi boş iki veya ikiden daha fazla grafen levhaları eş eksenli olarak bir araya gelmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüp bir grafen yaprağının kâğıt şeklinde sarılmasından ortaya çıkarken, çok duvarlı katmanda ise birden çok yaprak bir araya gelmişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüpün çapı 10 nm ile 40 nm arasındadır (Makar, Margeson, & Luh, 2005).

1.9. Tek Atomlu Katalizörler (Single Atom Catalysts)

Tek atomlu katalizörler (SAC), bir metal atomunu kullanarak maksimum seviyede performans elde edilmesi için umut verici bir yol olarak karşımıza çıkmaktadır. Günümüzde tek atomlu katalizörler oksijen indirgenmesi, oksijen evrim reaksiyonu ve metanol oksidasyonu gibi reaksiyonlar için maliyet anlamında kritik bir yaklaşım sergilemektedir (L. Yang, Shi, Wang, Lv, & Cao, 2018). Tek atomlu katalizörlerin tek düze bir yapıda olması katalitik reaksiyonlara avantaj sağlamaktadır. Ayrıca heteroatomlara kıyasla tek atomlu katalizörler daha yüksek verim eldesi ve benzersiz özellikler nedeniyle avantaj sağlamaktadır (Cao et al., 2019).

1.10. Kobalt (Co)

Son yıllarda kullanımı ve önemi gitgide artan kobalt (Co), manyetik özellik taşıyan bir metaldir (Barceloux & Barceloux, 1999). Periyodik sistemde demir ve nikel elementinin arasında bulunan 27 atom numarasına sahip olan geçiş metalidir. Kobalt elementinin iki oksidasyon durumu vardır. Bunlar Co (II) Oksit, Co(III) Oksittir (Kobayashi & Shimizu, 1999).

Oksijen indirgenme reaksiyonları, çevre dostu enerji kaynakları için büyük bir önem arz etmektedir. Yakıt hücrelerinde katalizör olarak genellikle Pt/C kullanılmaktadır ve bu da yakıt pillerini maliyet açısından dezavantajlı kılmaktadır. Bu bağlamda Pt/C yerine tek atomlu katalizörler kullanılarak maliyetin çok daha düşürülmesi amaçlanmıştır (Wan et al., 2018)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kıvrak ve Berdan (Kıvrak & Berdan, 2017) yapmış oldukları çalışmada yakıt pillerinin avantajlarından kaynaklı günümüzde en çok çalışan konulardan biri olduğunu bu bağlamda Pt'nin yakıt pili açısından iyi bir katalizör olduğunu fakat düşük sıcaklıklarda CO ile zehirlendiğini belirtmiştir. Bu doğrultuda Rutenyum (Ru) iyi bir metanol katalizörü olduğundan Platine Rutenyum eklemesi yapmışlar ve katalizör aktivitesinin arttığını tespit etmişlerdir. Fakat Ru-Pt/C katalizörünün neden ve nasıl arttırdığı belirlenememiştir.

Dikmen ve Ergün (Dikmen & Ergün, 2004) yapmış oldukları çalışmada özellikle madencilik gibi alanlarda son yıllarda çok ince yapıda olan malzemeye ve ince öğütmeye dayalı sistemlere olan ihtiyacın artacağını vurgulamıştır. Endüstriyel ve sanayi alanında ürün küçültme yani öğütme ihtiyacına paralel olarak geliştirilen ekipman boyutlarının büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu bağlamda bilyeli değirmenin aslında boyut küçültmede önemli bir alternatif olduğuna değinmişlerdir. Bu öğütmenin ekonomik olması ve öğütme işlemi sonucunda yüksek oranda verim elde edilebilmesi için çalışmalarında bilyalı değirmen sistemlerinin nasıl olabileceğine dair modellemelere yer verilmiştir.

Dökme ve Güven (Dökme & Güven, 2014) yapmış oldukları çalışmada hem mikser hem öğütme işlevi gören bilyeli değirmenlerin performansına etki eden faktörler incelenmiştir. Günümüzdeki özellikle bilyelı değirmen kullanan firmalar için yüksek oranda verim elde etmek esas alınmaktadır. Bu bağlamda değirmen hızının, kapasite, ürün boyutu ve enerji gibi birçok unsuru da etkilediği düşünülerek, değirmenlere astar plaka tasarımları geliştirilmiştir. Astar plakaların temel amacı öğütülen malzemeyi dış darbelere karşı korumaktır ve bu çalışmada 5 tip plaka içerisinden Plaka Tip 3(Yükseklik:40 mm ve 20° açı) en az güç tüketen plaka olarak belirlenmiştir.

Akaydın (Akaydın, 2011) yapmış olduğu çalışmada yakıt hücreleri, yakıtın içindeki enerjiyi elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Çevre dostu enerji sistemleri içinde bulunmaları, diğer enerji kaynaklarına göre yüksek verim eldesi ve hücreye yüksek kalitede güç sağlamaları gibi özellikleri ile günümüzde önemli bir yere sahiptirler. Yakıt hücreleri çeşitlerinden (DMYH) ve (PEMYH) gibi pillere yakıt desteği farklı katalizörlerle yapılabilmektedir. Katalizör olarak yakıt hücrelerinde ise en çok Pt kullanılmaktadır. Bu bağlamda Akaydın 2011 yılında yapmış olduğu çalışmada yakıt hücresinde kullanılan Pt elementinin maliyetli olması sebebiyle yeni katalizör arayışına dikkat çekmek istenilmiştir. Pt metalini farklı metallerle alaşım yapılarak yeni ve daha uygun maliyetli katalizör elde etmek amaçlanmıştır. Oksijen indirgeme reaksiyonunda

PtSn/C katalizörünün Pt/C katalizörüne göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir

Benli (Benli, 2010) yapmış olduğu çalışmada doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışmasına etki eden metanol sıcaklığı, pil sıcaklığı, metanol ve oksijenin yoğunluğu gibi birçok faktör olduğuna dikkat çekmiştir. Bu bağlamda Benli, çalışmasında doğrudan metanol yakıt hücresine metanol konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. Yapmış olduğu modelleme çalışması sonucunda en iyi performans 2M metanol debisinde elde edilmiştir. 2M'dan daha düşük konsantrasyona sahip metanollerde ise sisteme yeteri kadar metanol girişi olmadığından istenilen performansa ulaşılamamıştır. Ayrıca bu çalışma ile artan sıcaklığın da doğrudan metanol yakıt hücresine olumlu etkisi gözlemlenmiştir. Fakat belirli bir sıcaklıktan sonra performansta kayıplar meydana gelmiştir.

Shao ve ark. (Shao, Chang, Dodelet, & Chenitz, 2016) yılında yapmış oldukları çalışmada son yıllarda polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için oksijen indirgeme reaksiyonlarının en önemli bileşeni olan elektrokatalizörün önemine dikkat çekmişlerdir. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) için paladyum bazlı katalizörler, metal içermeyen katalizörler, platin katalizörler ve düşük maliyetli olması açısından platin içermeyen katalizörlere odaklanmışlardır. Daha aktif ve daha düşük maliyette elektrokatalizörler geliştirilmesi baz alınarak, karbon bazlı malzemelerin yakıt pillerindeki performansları ve stabilizeleri Pt malzemelerle karşılaştırılarak veriler elde edilmiştir.

Jaouen ve ark. (Jaouen et al., 2011) yılında yapmış oldukları çalışmada yakıt hücresinin öneminden ve hidrojen enerjisinden yararlanılarak gelecekte yapılabilecek uygulama alanlarına dikkat çekmişlerdir. Yakıt hücrelerinin performansını önemli ölçüde etkileyen elektrokatalizörlerde Pt elementine bağımlılık söz konusu idi ve Pt maliyet açısından pahalı bir katalizördür. Platinin ucuz olmaması yakıt hücrelerini gelecekte uygulanabilir olmasının önünde büyük bir engel olmaktaydı. Pt yerine yüzlerce yıldır incelenen Co ve Fe katalizörleri araştırılmıştır. Bu bağlamda Jaouen ve ark. Pt yerine oksijen indirgeme reaksiyonu ile katotta maliyetli olmayan Co ve Fe bazlı katalizörler kullanarak performans elde etmeye çalışmışlardır.

Zhang ve Xia (Zhang & Xia, 2011) yılında çalışmalarında, grafen ve türevlerinin eşsiz özelliklerinin yakıt hücreleri uygulamaları için önemli bir yere sahip olduğuna dikkat çekmişlerdir. Çalışmalarında elektrokatalitik uygulamalarda grafen tabakasına asidik ortamda azot katkılaması yapmışlardır. Yoğunluk-fonksiyon teorisi kullanılarak grafen tabakasına azot katkılanmasının oksijen indirgeme reaksiyonuna etkisi

incelenmiştir. Bu çalışma ile grafen tabakasına azot katkılanmasının(doping) oksijen indirgeme reaksiyonu için yüksek elektrokatalitik özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

3. OKSİJEN İNDİRGENME REAKSİYONLARI İÇİN ÇDKNT BAZLI ELEKTROKATALİZÖR ÜRETİMİ

3.1. Giriş

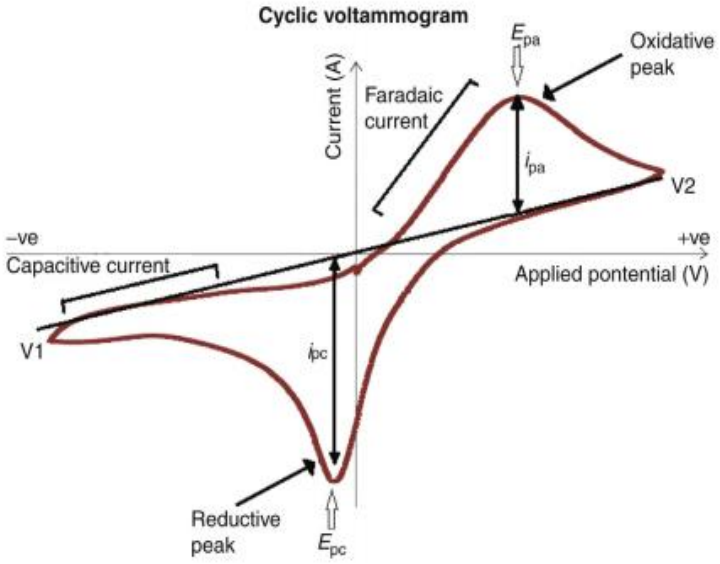
Bir elementin kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla elektron alması işlemine redüksiyon ya da indirgenme adı verilmektedir. Oksijen doğada gaz halde moleküler yapıda bulunan bir elementtir. Oksijen gazı molekülü farklı reaksiyon yolları ve ürünleri ile indirgenebilir (B. Wang, 2005). Elektrokatalik oksijen indirgeme reaksiyonu çoklu adımlarda gerçekleşmekte ve bu adımlar gerçekleşirken elektron transferi olmaktadır. Bu aktivite oksijen indirgeme reaksiyonlarında katalizör yüzeylerinin ciddi öneme sahip olduğunu göstermektedir. Aktif karbon, karbon allotroplarından grafen ve karbon nanotüp gibi nanomalzemelerde meydana gelmektedir (Şahin, 2013).

Oksijen indirgeme reaksiyonları temelde düşük başlangıç potansiyeli ve düşük akımıyla ilgilidir. Bu bağlamda heterojen karbon atomları ile oksijen indirgeme reaksiyonları ile ORR için uygun olan katalizörleri keşfetmektir (Q. Yang et al., 2019). ORR katalizörlerine daha iyi elektron transferi yapılması amacıyla katalizör destekleri kullanılmaktadır. Karbon destek ve katalizör arasındaki yapıyı, karbon yüzeyi değiştirilerek tasarlanabilmektedir. Bu bağlamda etkili yüzey modifikasyonları yoluyla ORR aktivitesini arttırmak amaçlanmıştır. Oksijen indirgeme reaksiyonunda N, O, B, P, S gibi elementlerle doping işlemi yapılmaktadır (D.-W. Wang & Su, 2014).

3.2. Materyal ve Yöntem

3.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)

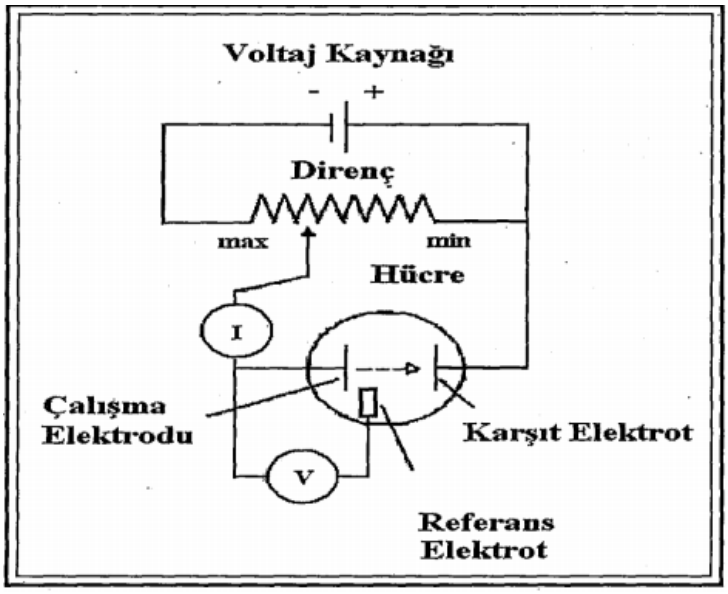
Elektrokimyasal olayların incelenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biri döngüsel voltametridir. Bu yöntemde çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasında oluşan gerilimden yararlanılarak akım ölçümü yapılmaktadır. Oluşan bu akım değerine karşı çizilen grafiğe voltamogram denilmektedir (Ermiş, 2013). Döngüsel voltametri deneyinde çalışma elektrotunun oluşturmuş olduğu akım potansiyeli, belirli bir tarama hızında doğrusal olarak arttıktan sonra maksimum değerine ulaşır ve aynı tarama hızında doğrusal olarak azalarak geri dönmektedir. Döngüsel voltametri deneyleri aynı ya da farklı tarama hızlarında gerektiği kadar tekrar edilebilmektedir. Döngüsel voltametri ile çözelti içindeki analitin elektrokimyasal özelliklerini belirlemede, yükseltgenme indirgenme reaksiyonların termodinamiğinde ve adsorpsiyon olaylarını incelemek gibi birçok alanda kullanılabilmektedir (Tunç, 2017).



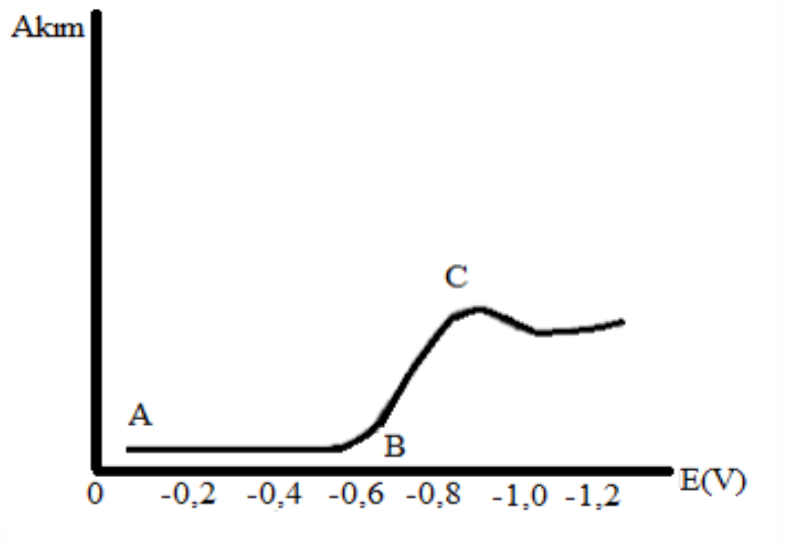
Şekil 3. 1. Tipik bir döngüsel voltamogramın şematik diyagramı katodik potansiyel (E_{pc}), anodik potansiyel (E_{pa}), katodik akım(i_{pc}) ve anodik akım (i_{pa}) (Guy & Walker, 2016)

3.2.2. Doğrusal Tarama Voltametresi (LSV)

Voltametri yöntemlerden biri olan doğrusal süpürme voltametrisinde durgun bir çözelti içerisinde bulunan çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyelin zaman içinde doğrusal olarak taranması esnasında, çalışma elektrotunda oluşan akımın ölçülmesi amaçlanmaktadır (Kaban, 2015). Oluşan bu akımın ölçülmesi sonucunda doğrusal voltamogram elde edilmektedir. Doğrusal tarama voltametrisi yapılırken üçlü elektrot sistemi kullanılmaktadır (İnan, 2013). Çalışma elektrotunun indirgendiği veya oksitlenmeye başladığı potansiyelde sinyalde tepe noktası olarak kaydedilmektedir. Tarama hızı 0,01-1,00 V/s arasında çalışma elektrotuna göre değişkenlik göstermekte olup bu tarama hızı doğrusal voltamogram için çok büyük önemi vardır. Doğrusal voltametreyi devam ettirdiğimizde oluşan akım grafiği ise döngüsel voltametreyi vermektedir. Bu yüzden döngüsel voltametri doğrusal tarama voltametresinin tamamlayıcısı şeklinde düşünülmektedir (Perçin, 2008).



Şekil 3. 2. Potansiyostatik üç elektrotlu lineer taramalı voltametrik sistem (Temür, 2006)



Şekil 3. 3. Tipik bir lineer tarama voltamogramı (Eggins, 2002)

3.2.3. Koutecky-Levich

Oksijen indirgenme reaksiyonları için ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörleri RDE (Rotating disk electrode) tekniği ile incelenmiştir. RDE ile alınan doğrusal voltametri ölçüm sonuçlarından Kouteck-Levich hesaplanmıştır. RDE eğrilerini analiz etmede kullanılan Koutecky-Levich denklemi şu şekildedir (Gottesfeld, Raistrick, & Srinivasan, 1987)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{j_k}$$

Bu denklemde B Levich sabiti, w ile verilen döner disk elektrotta elektrotun dönüş hızıdır. J_k kinetik akım yoğunluğu ve J ise toplam akım yoğunluğunu vermektedir. Oksijen molekülü başına aktarılan elektron sayısı Levich sabitinden (B) şu denklem ile elde edilebilmektedir (Bron, Fiechter, Hilgendorff, & Bogdanoff, 2002).

$$B = 0.2nFc_0 D^{2/3} v^{-1/6}$$

Bu denklemdeki n transfer edilen elektron sayısı, F (Faraday sabiti: 96 486.7 C mol^{-1}), c_0(oksijenin bulk konsantrasyonu:1:13×10^{-6} mol cm^{-1}), D (oksijenin difüzyon katsayısı 1.8×10^{-5} cm^2 s^{-1}), v (elektrolit viskozitesi 10.78×10^{-2} cm^{-2} s^{-1}) olarak belirlenmiş sabit değerler olarak Koutecky-Levich denkleminde yerlerine yazılarak RDE voltamogramları analiz edilmektedir (Lefevre, Dodelet, & Bertrand, 2000).

3.2.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Bir devredeki tüm dirençlerin toplanmasıyla elde edilen sonuca impedans denilmektedir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi de alternatif akımın (AC) akışına karşı olan direncin ölçüsü olarak tanımlanmaktadır (Köylü Tokgöz, 2008). Elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak hem hacim incelenmesinde hem de dakikalardan mikro saniyelere uzanan ara bağlantılarının var olması nedeniyle spektroskopi ismini almıştır (Dolaş, 2014).

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tek bir frekanstan ziyade farklı frekansları tayin edebilme özelliği taşımaktadır. Elektrokimya, malzeme bilimi, tıp, yarı-iletken endüstrisi ve sensörler gibi birçok uygulama alanında kullanılan güçlü bir ölçüm tekniğidir (Durgun, 2015). Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin en önemli avantajlarından biri sistemin dengede çalışma sağlayan alternatif akım (AC)'dır. Alternatif akım sayesinde sistemin dengesi bozulmamaktadır ve bu spektroskopi değiştirilmiş yüzeylere bile zarar vermeyen tekniktir (Telli, 2011).

3.2.5. Kronoamperometri (CA)

Çalışma elektrotunun potansiyelinin kademelendirildiği, durgun bir çözeltide karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasına sabit bir gerilim değeri uygulandığında faradaik işlemlerden meydana gelen akımın zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir ölçüm tekniğidir (Mengü, 2017). Genellikle kronoamperometride üçlü elektrot sistemi (referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu) kullanılmaktadır. Akım -zaman grafikleri genellikle difüzyon kontrollü olduğundan elektrot yüzeyinin yakınlarındaki

gradyanları yansıtmaktadır. Akımın zamana bağlı olan değişimi ise Cottrell eşitliğiyle verilir.

Bu eşitlik:

$$id = \frac{nFACd^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Kronoamperemetri ile bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir ve elektrotun reaksiyon mekanizması belirlenebilir (Büyükkaya, 2011).

3.2.6. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasının ilk kısmında oksijen indirgenme reaksiyonunun elektrokimyasal ölçümleri için Gamry İnterface 1010E Potansiyostat cihazı ve döner disk elektrot (RDE) kullanılmıştır. Ölçümler esnasında üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı /karşıt elektrot olarak platin tel (Pt wire), çalışma elektrotu olarak çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT), modifiye edilmiş (N katkılanmış ve öğütülmüş ÇDKNT katalizörler) kullanılmıştır.

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp: www.nanografi.com'dan hazır temin edildi. Ortalama Çapı: 110x170 nm, uzunluğu: >5,9µm, saflığı: >%90. Ayrıca oksijenin indirgenme reaksiyonunda %10 Platin bazlı Sigma-Aldrich marka Pt/C kullanılmıştır.

Camsı karbon elektrot, melamin, cila için 0.05 µm alümina süspansiyon, CH_3OH, etil alkol (C_2H_5OH), ACS etil alkol, nafyon, manyetik karıştırıcı, sentez aşamalarında kullanılan malzemelerdir. Şekil 3.4'de kullanılan potansiyostat cihazı (Gamry İnterface 1010E) ve döner disk elektrot cihazı görülmektedir.

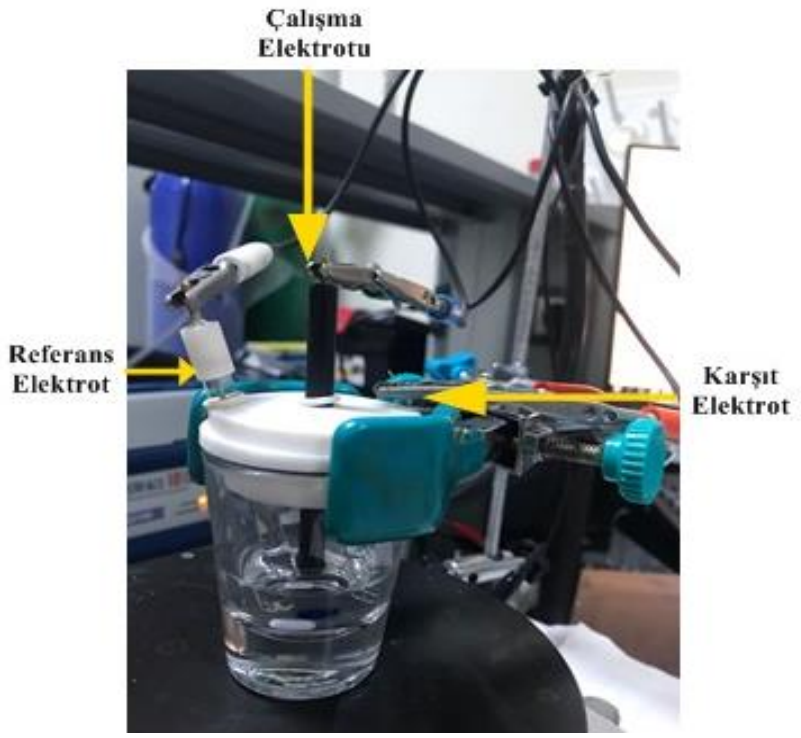


Şekil 3. 4.Döner Disk Elektrot ve Gamry İnterface 1010E

3.2.7. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

Oksijen indirgeme reaksiyonu için üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak çapı 3 mm olan camsı karbon elektrot (GC) kullanılmıştır. Çalışma elektrotunun yüzeyi 0.05 µm alümina süspansiyon ile parlatılmıştır. Daha sonra sırasıyla etanol ve saf su ile yüzeyi temizlendikten sonra ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca yüzeyin temizlenmesi sağlanmıştır. Çalışma elektrotu dışında üçlü elektrot düzeneğinde karşıt elektrot ve referans elektrot bulunmaktadır. Referans elektrot çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek amacıyla üçlü elektrot sisteminde kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrotu ve karşıt elektrot olarak ta Platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrotunda ise ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörleri kullanılmıştır. Döngüsel voltametri deneyi için elektrokimyasal hücredeki oksijen gazının uzaklaştırılması için yüksek saflıkta Azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı kullanarak, çözeltiye oksijen girmesi engellenmiş ve inert bir ortam elde edilmiştir. Daha sonra hücreye O_2 gazı verilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş ÇDKNT katalizörlerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü ise üçlü elektrot sisteminde hücreye gaz verilmeden gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler için kullanılan üç elektrot sistemi şekil 3.5.'de verilmiştir.



Şekil 3. 5.Elektrokimyasal Hücre

3.2.8. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Esaslı Mürekkep Hazırlanışı

Oksijen indirgeme reaksiyonu için ticari çok duvarlı karbon nanotüp ve modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp katalizörler kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında kullanılan katalizörler çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge.3.1. ÇDKNT ve Modifiye Edilmiş ÇDKNT katalizörleri

Kullanılan Katalizörler	Özellikleri
ÇDKNT	www.nanografi.com'dan Ortalama Çapı: 110x170 nm, uzunluğu: >5,9µ, saflığı:> %90 hazır olarak temin edilmiştir.
N-ÇDKNT	Ticari ÇDKNT' e N katkılanmıştır
N-ÇDKNT 5 dk Öğütülmüş	N katkılanmış ÇDKNT, bilyalı değirmende 5 dakika boyunca öğütülmüştür
N-ÇDKNT 10 dk Öğütülmüş	N katkılanmış ÇDKNT, bilyalı değirmende 10 dakika boyunca öğütülmüştür
N-ÇDKNT 15 dk Öğütülmüş	N katkılanmış ÇDKNT, bilyalı değirmende 15 dakika boyunca öğütülmüştür
N-ÇDKNT 30 dk Öğütülmüş	N katkılanmış ÇDKNT, bilyalı değirmende 30 dakika boyunca öğütülmüştür
N-ÇDKNT 45 dk Öğütülmüş	N katkılanmış ÇDKNT, bilyalı değirmende 45 dakika boyunca öğütülmüştür

Bu numunelerin her biri için ayrı ayrı mürekkep hazırlanmıştır. Mürekkepler hazırlanırken sırasıyla şu adımlar gerçekleştirilmiştir. Öncelikle çok duvarlı karbon nanotüpleri modifiye etmek için beş numune bilyalı değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Bu öğütme işleminde çok duvarlı karbon nanotüpler için farklı dakikalarda öğütme işlemi uygulanmıştır. 5 dakika öğütme,10 dakika öğütme,15 dakika öğütme, 30 dakikalık ve 45 dakikalık öğütme olmak üzere toplam beş numuneye öğütme işlemi uygulanmıştır.

3.2.9. Bilyeli Değirmende Öğütme İşlemi (Ball Mill)

0,6 gram ÇDKNT glove box ortamında kontrollü Ar atmosferi altında melamin ile karıştırılarak viyale yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin kontrollü atmosfer altında yapılması ile öğütme işlemi sırasında meydana gelebilecek oksitlenme reaksiyonlarının önüne geçilmiştir. 0,6 gram ÇDKNT'e karşılık 0,4 gram melamin eklemesi yapılmış ve tüm öğütme süreleri için bu oran korunmuştur. Ayrıca

ÇDKNT/bilye ağırlık oranı da literatür ile tam uyumlu olacak şekilde 1/100 olarak sabit tutulmuştur (Dikmen & Ergün, 2004). 19 küçük bilye (1.1 gr/bilye), 19 büyük bilye (2.06 gr/bilye) kullanılarak farklı sürelerde öğütülmüştür. Öğütme işlemi sırasında her 10 dakikada bir işlem duraklatılmış, 15 dakika ortam atmosferinde bekletilerek viyalin ve numunenin soğuması sağlanmıştır.

3.2.10. N katkılama işlemi

Öğütme işlemi uygulanmamış ÇDKNT' nin N katkılama işleminde 0,6 gram C (Karbon) ve 0,4 gram melamin tartılarak 5 dakika boyunca vortex kullanılarak homojen toz karışımı elde edilmiştir. Vortexleme işlemi sonrası numune kayığa konularak silindirik fırın içerisine yerleştirilmiştir. Silindirik fırında 800 ° C'de 1 saat bekletilir ve yaklaşık 12 saat soğumaya bırakılmıştır. Melamin ile öğütme işlemi uygulanmış numuneler için yukarıda anlatılan ısıl işlem şartları aynı şekilde kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüpler azot katkılandıktan sonra mürekkep hazırlama aşamasına geçilmiştir.

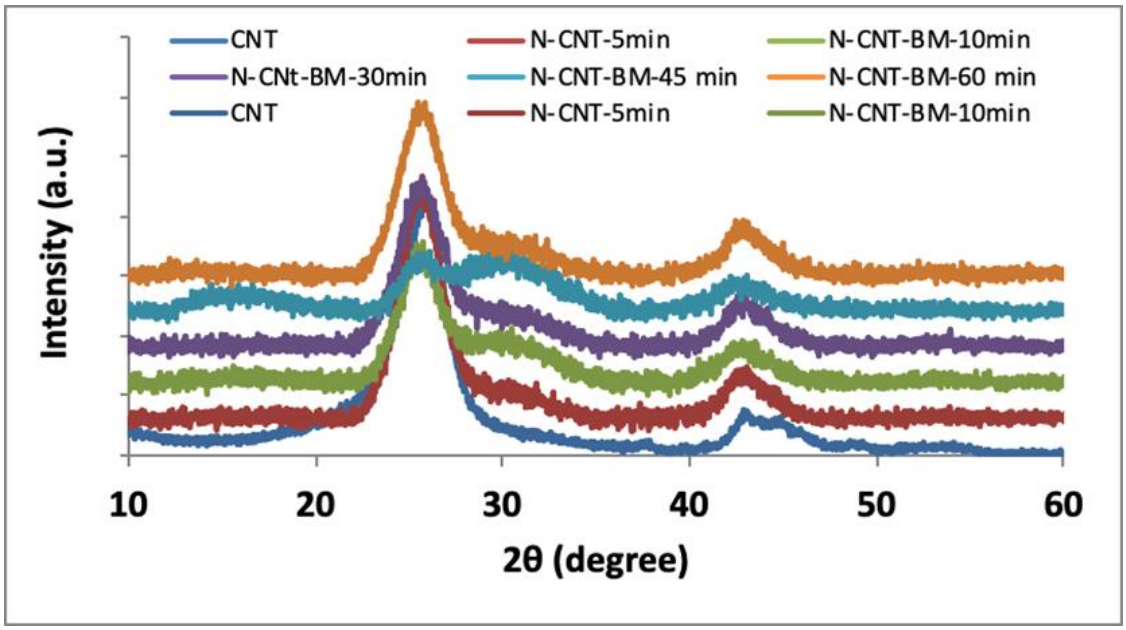
3.2.11. Mürekkep Hazırlanması

4 mg çok duvarlı karbon nanotüp katalizör numunesi,200 µL deiyonize su (DI), 20 µL nafyon ve 400 µl ACS etanol karıştırılarak 30 dakika boyunca homojen karışım olması için ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Çalışma elektrotunun yüzeyine (3 mm çap) 10 µL mürekkep damlatılmış ve kuruması için 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Elde edilen performans sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla ticari Pt/C katalizörü kullanılarak da deneyler yapılmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Pt/C katalizörü için de aynı mürekkep kompozisyonu kullanılmıştır.

3.3. Araştırma Bulguları

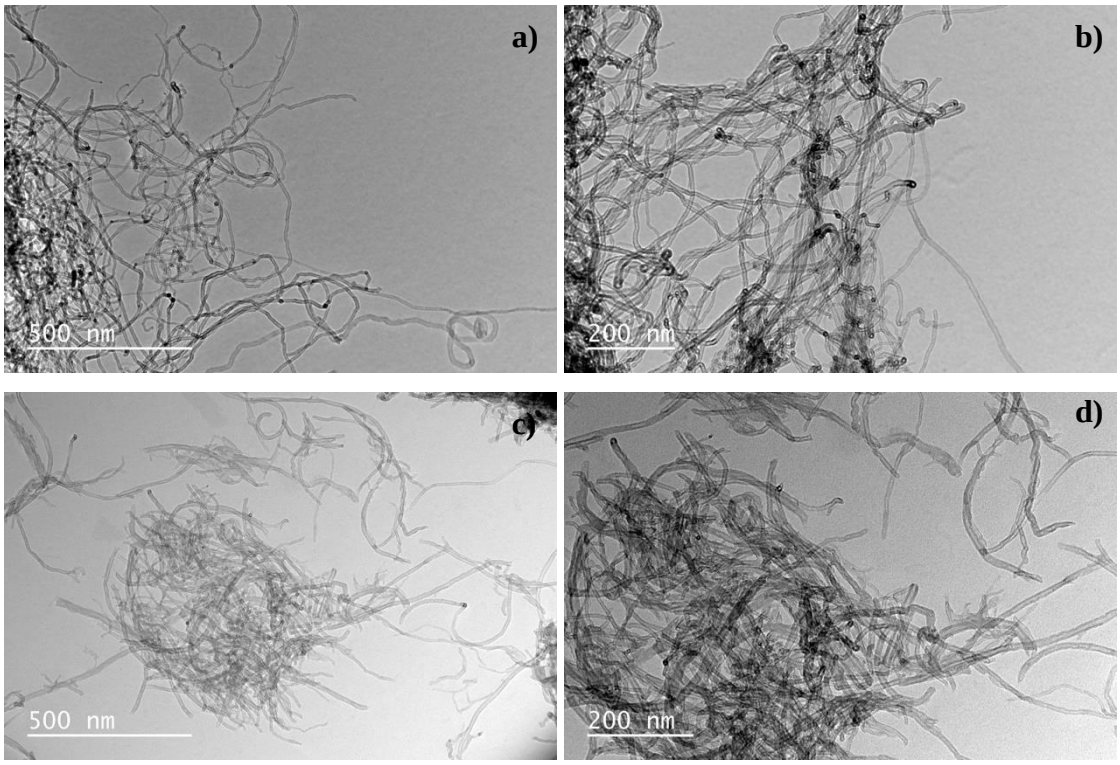
3.3.1. ÇDKNT ve Modifiye Edilmiş ÇDKNT' lerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonları

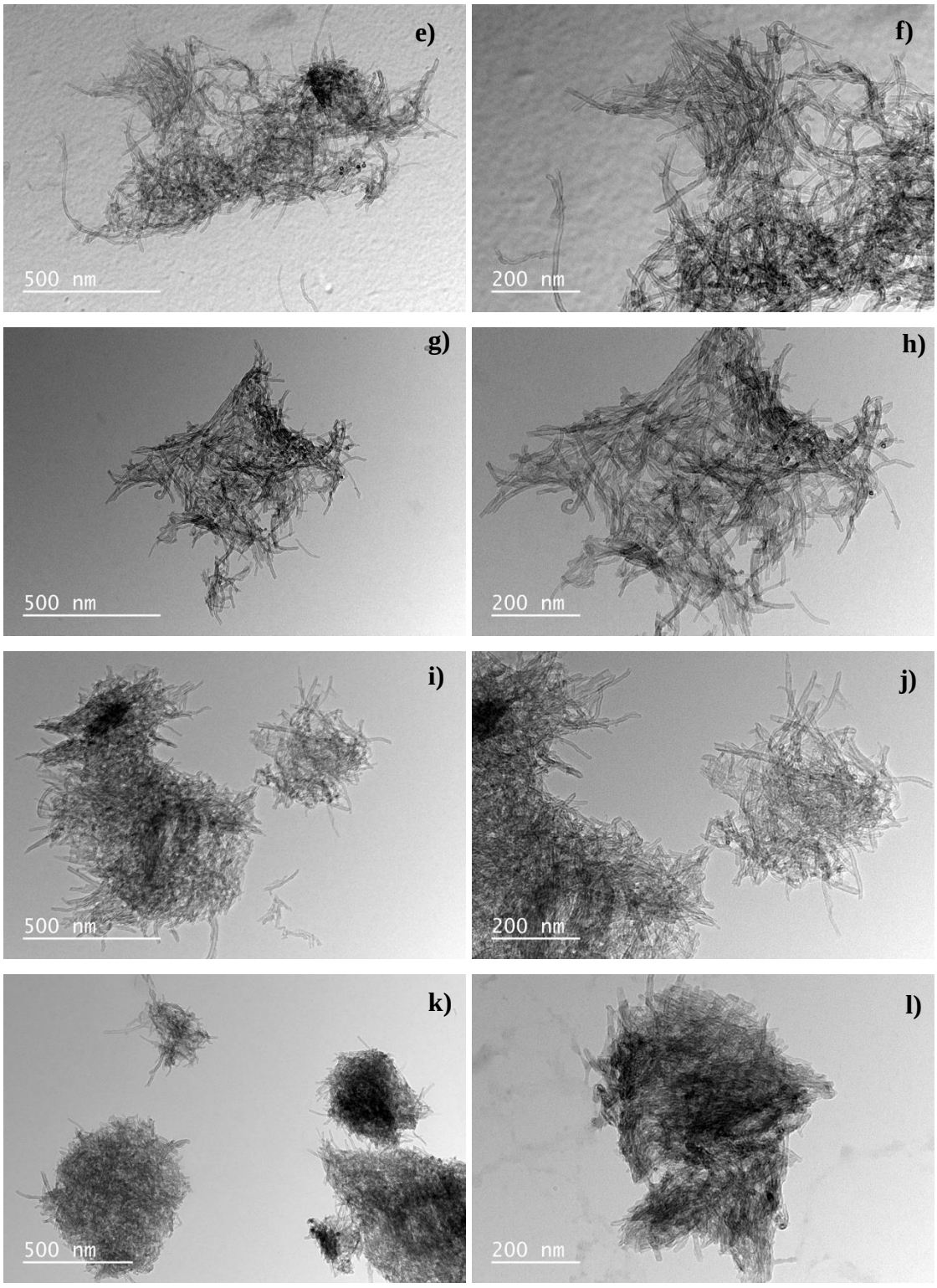
ÇDKNT ve öğütülmüş, azot katkılanmış ÇDKNT yapılarının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları için öncelikle faz analizi X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bilindiği üzere X-ışını kırınımı yöntemi yapıda bulanan fazları belirlemek için malzeme ve metalürji mühendisliğinde kullanılan önemli yöntemler arasında yer almaktadır. N katkılanmış ve bilyeli değirmende öğütülerek modifiye edilmiş ve N katkılanmış nanoyapılardan elde edilen XRD grafikleri Şekil 3.6'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde elde edilen XRD piklerinde önemli bir değişim olmadığı, bilyeli değirmen işlemi sonucunda da amorf karbon yapısına benzer bir yapının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen XRD pikleri C (002) ve C (100) pikleri olup literatür ile tam uyum sağlamaktadır (Siburian, Sihotang, Raja, Supeno, & Simanjuntak, 2018). Bilindiği üzere bilyalı değirmen kullanılarak karbon yapısı bozulabilmekte ve uzun öğütme sürelerinde amorf karbon yapısı elde edilebilmektedir. Ancak yaptığımız bu çalışmada kullanılan öğütme sürelerinin amorf karbon yapısının oluşması için yeterli uzun süre olmadığı düşünülmekte ve bu yüzden öğütme işlemi uygulanmış KNT yapılarında dahi XRD piklerinde belirgin farklılık oluşmamıştır.

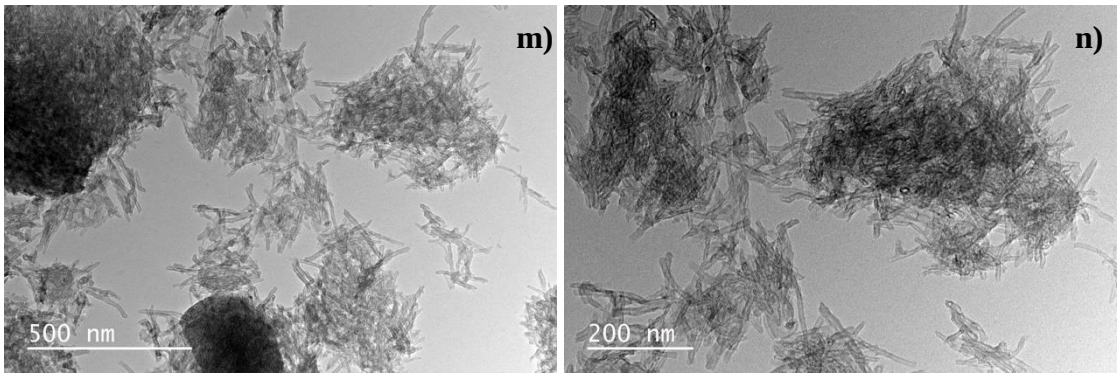


Şekil 3. 6.Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin XRD Bulguları

Elde edilen XRD sonuçlarının doğrulanması ve öğütme işlemi sonucu elde edilen ÇDKNT yapılarının uzunluklarının gözlemlenmesi amacıyla geçirimli elektrot mikroskobu (TEM) kullanılarak yapıların nano ölçekte iki boyutlu resimleri çekilmiştir. Öğütme işlemi uygulanmamış ve uygulanmış numuneleri de kapsayan TEM resimleri Şekil 3.7.' de verilmektedir. Bilyeli değirmen ile öğütme işlemi sonrasında KNT boyutunda önemli şekilde azalmanın elde edildiği TEM resimlerinde açıkça görülmektedir. Öğütme süresi arttıkça uzunluğun daha da azaldığı gözlemlenmiştir. 60 dakika öğütme işlemi sonucunda elde edilen TEM resimleri incelendiğinde halen KNT yapısının korunduğu, ancak uzunluğunun önemli derecede azaldığı görülmektedir. Bu durum ise KNT yapısının tüp özelliğinin bozulmadan sadece uzunluğunun azaltılabildiğini göstermektedir. Buna ek olarak, öğütme işlemi sırasında N kaynağı olarak öğütme ortamına ilave edilen melamin tozlarının öğütme ve ısıl işlem sonunda ayrı bir fiziksel faz olmaktan çıktığı ve melamin tozlarına TEM resimlerinde karşılaşılmadığı görülmüştür. Bu durum elde edilen XRD sonuçları ile de uyum göstermektedir.



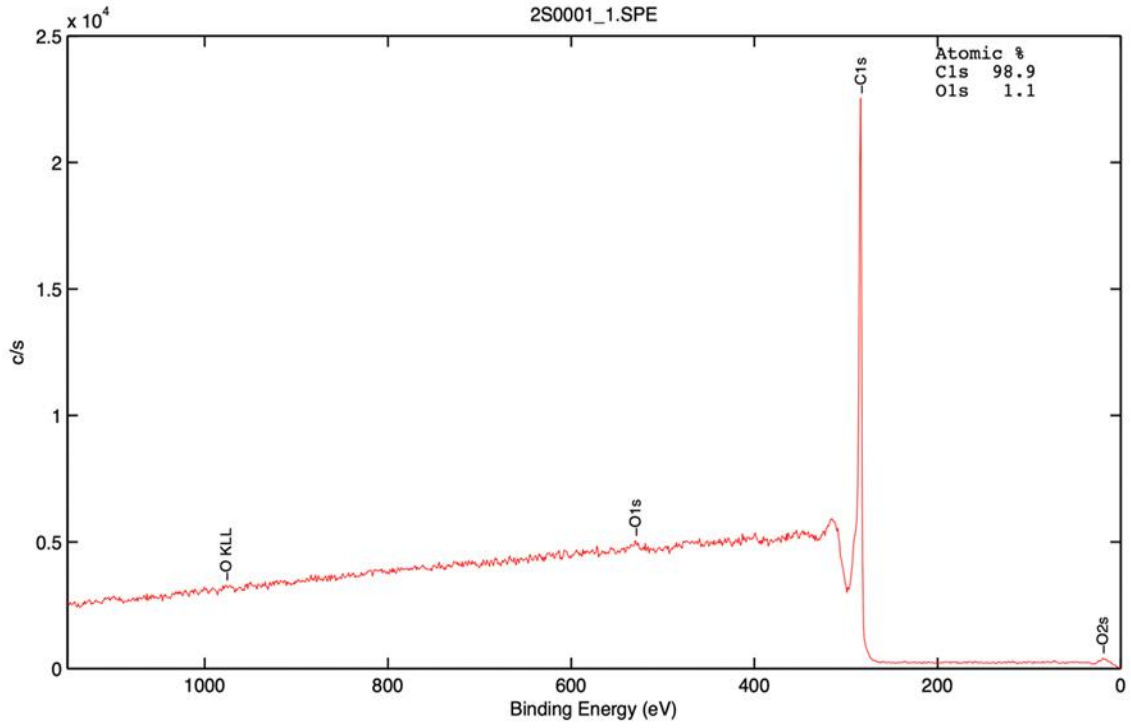

e)
500 nm
f)
200 nm
g)
500 nm
h)
200 nm
i)
500 nm
j)
200 nm
k)
500 nm
l)
200 nm



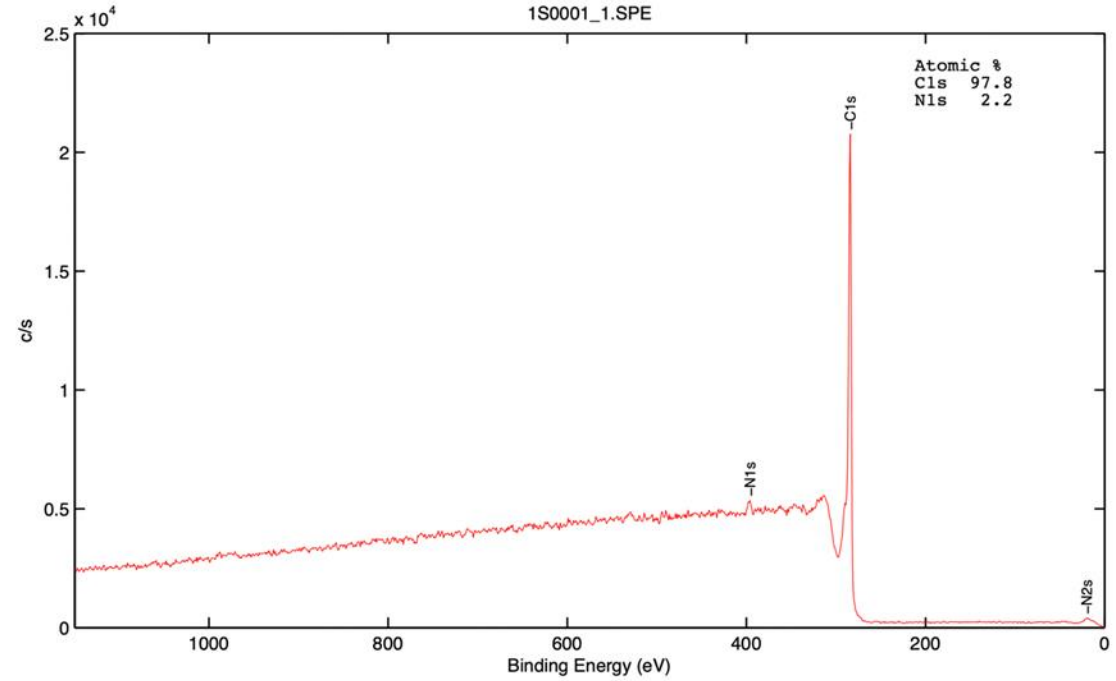
Şekil 3. 7. Hazırlanan numunelerin TEM resimleri: **a-b)** N-ÇDKNT **c-d)** N-ÇDKNT-5 dk BM **e-f)** N-ÇDKNT-10 dk BM **g-h)** N-ÇDKNT-15 dk BM **i-j)** N-ÇDKNT-30 dk BM **k-l)** N-ÇDKNT-45 dk BM **m-n)** N-ÇDKNT-60 dk BM

Bilyeli değirmen ile öğütülmüş ve N-katkılanmış KNT yapılarının yüzey kimyası ve bağ özellikleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu bağlamda XPS genel tarama işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.8' de verilmiştir. Beklendiği üzere ticari olarak elde edilmiş ÇDKNT yapısı oksijen ve karbon elementlerinden oluşmakta ve yapıda herhangi bir azot katkısı yer almamaktadır. Ticari olarak elde edilen bu yapıya melamin ortamında inert gaz ortamında ısıl işlem uygulandığında yapıya N atomlarının katkılandığı elde edilen XPS taramasında görülmektedir. Melamin ile ısıl işlem uygulanmış KNT yapısında atomik olarak %2.2 oranında N atomu bulunduğu belirlenmiş ve bu sonuç katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir. Dikkat çeken diğer bir nokta ise bu numuneden elde edilen XPS sonuçlarında oksijen elementinin varlığı görülmemiştir. Bunun nedeni olarak inert gaz ortamında uygulanan ısıl işlem ile ÇDKNT yüzeyinde bulunan oksijen içeren grupların uzaklaşması düşünülebilir ancak bu durum deneysel olarak ispatlanmaya muhtaçtır. N-ÇDKNT' de atomik olarak %2,2 N katkısı elde edilmesine karşın melamin ile birlikte 5 dk boyunca öğütme işlemi uygulanmış ÇDKNT' de ise (N-ÇDKNT 5 dk öğütülmüş) atomik olarak %5,3 oranında N katkılama oranı elde edilmiştir. Elde edilen bu oran literatür ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olarak görülmekte ve katalizör performansının olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Katkılama işleminden önce KNT' lerin melamin içeren kayık içerisinde öğütme işlemine tabi tutulması katkılama oranını önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Bunun iki ana sebebi vardır. Bunlardan ilki öğütme işlemi sırasında ÇDKNT yapılarının boyları kısaltılmakta ve yapıda bulunan kusur ve yüzey miktarı önemli derecede arttırılmaktadır. Bu da N katkılama işleminde reaksiyona girecek aktif bölge sayısını arttırmakta ve dolayısıyla daha verimli bir N katkılama işleminin elde edilmesini sağlamaktadır. İkinci

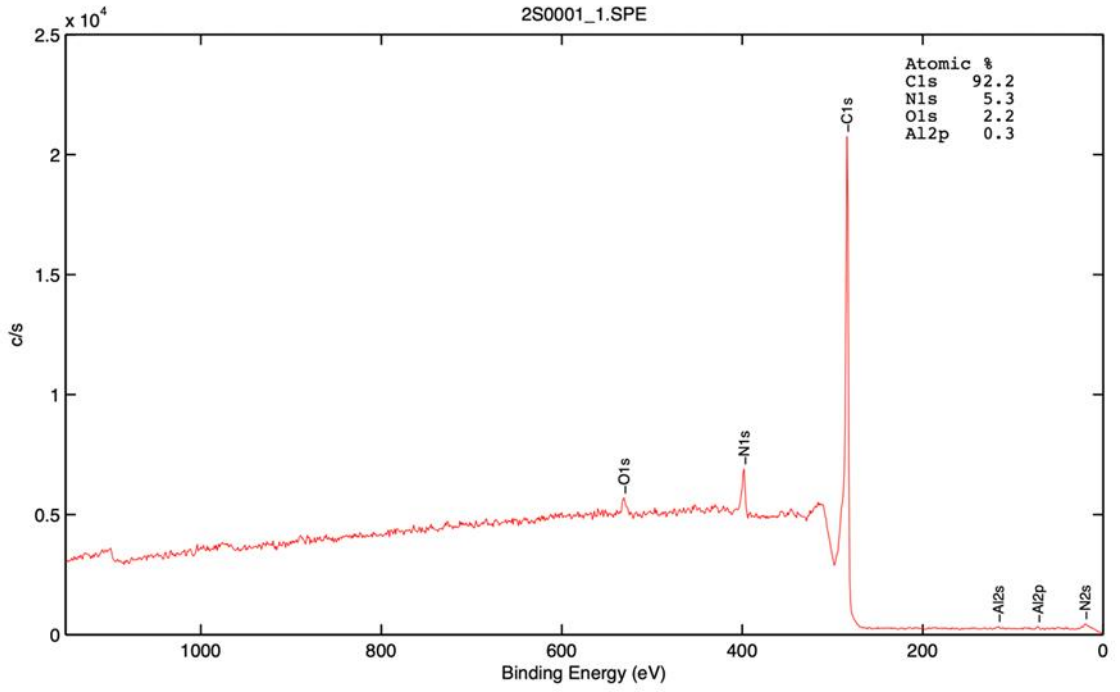
ana sebep ise melamin ile KNT yapısı bilyalı değirmende homojen bir şekilde karıştırılmakta ve homojenliği yüksek bir karışımın elde edilmesini sağlamaktadır. Bu da verimli bir katkılama işleminin elde edilmesine neden olmaktadır. Ancak, öğütme süresine bağlı olarak elde edilen N katkılama oranları karşılaştırıldığında en yüksek katkılama oranının %6,6 ile 30 dakika öğütülmüş (N-ÇDKNT 30 dk) numuneden elde edildiği gözlemlenmiştir. Ancak XPS sonuçlarından elde edilen oranlar karşılaştırıldığında öğütme süresine bağlı olarak katkılama oranında meydana gelen değişiklik net bir eğilim ile açıklanamamaktadır. N-ÇDKNT 10 dk ve N-ÇDKNT 15 dk numunelerden sırasıyla %4,5 ve %4 oranlarında N katkılama oranı elde edilmiş ve N-ÇDKNT 45 dk ise bu oran %3,7 olarak belirlenmiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi öğütme süresi ve katkılama oranı arasında lineer bir bağlantı elde edilememiştir. Bunun nedeninin ise öğütme işlemi sırasında farklı fiziksel özelliklere sahip karbon esaslı yapıların elde edilmesinin olduğu düşünülmektedir.



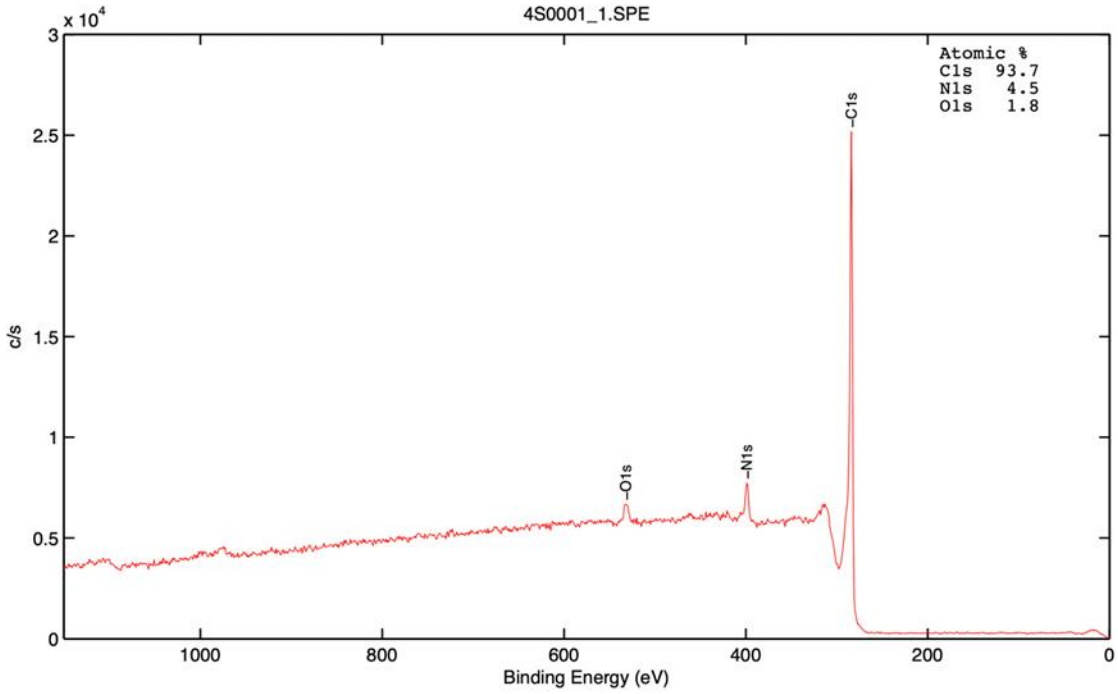
(a)


1S0001_1.SPE
x 10^4
2.5
2
1.5
1
0.5
0
c/s
Atomic %
C1s 97.8
N1s 2.2
C1s
N1s
N2s
1000
800
600
400
200
0
Binding Energy (eV)

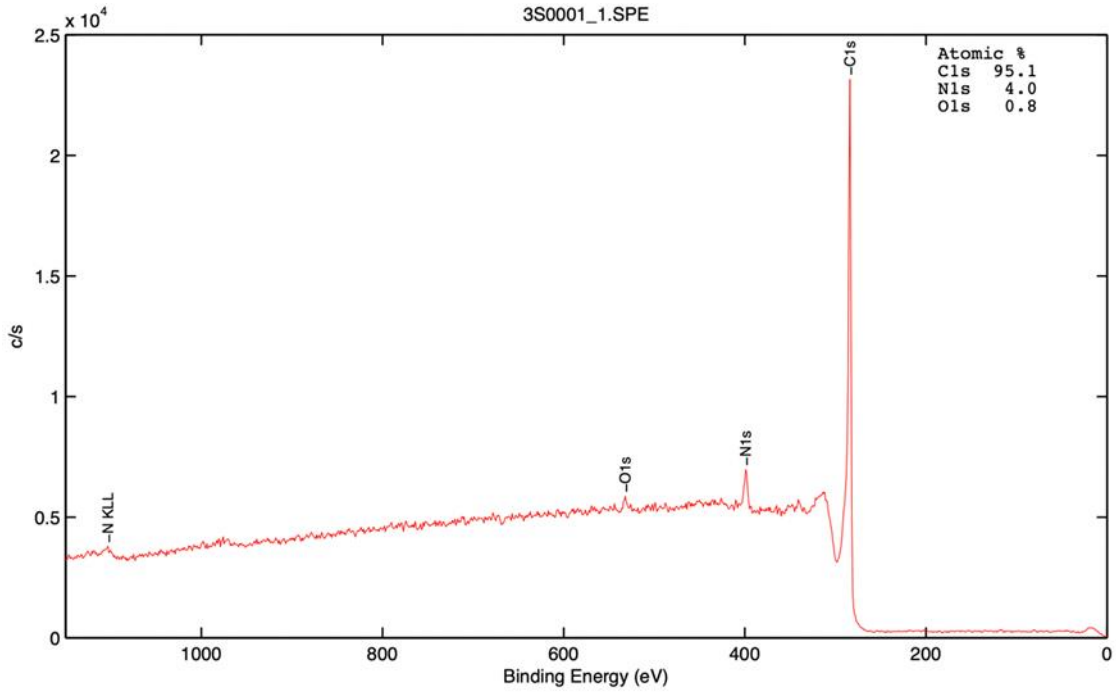
(b)


2S0001_1.SPE
x 10^4
2.5
2
1.5
1
0.5
0
c/s
Atomic %
C1s 92.2
N1s 5.3
O1s 2.2
Al2p 0.3
C1s
O1s
N1s
Al2s
Al2p
N2s
1000
800
600
400
200
0
Binding Energy (eV)

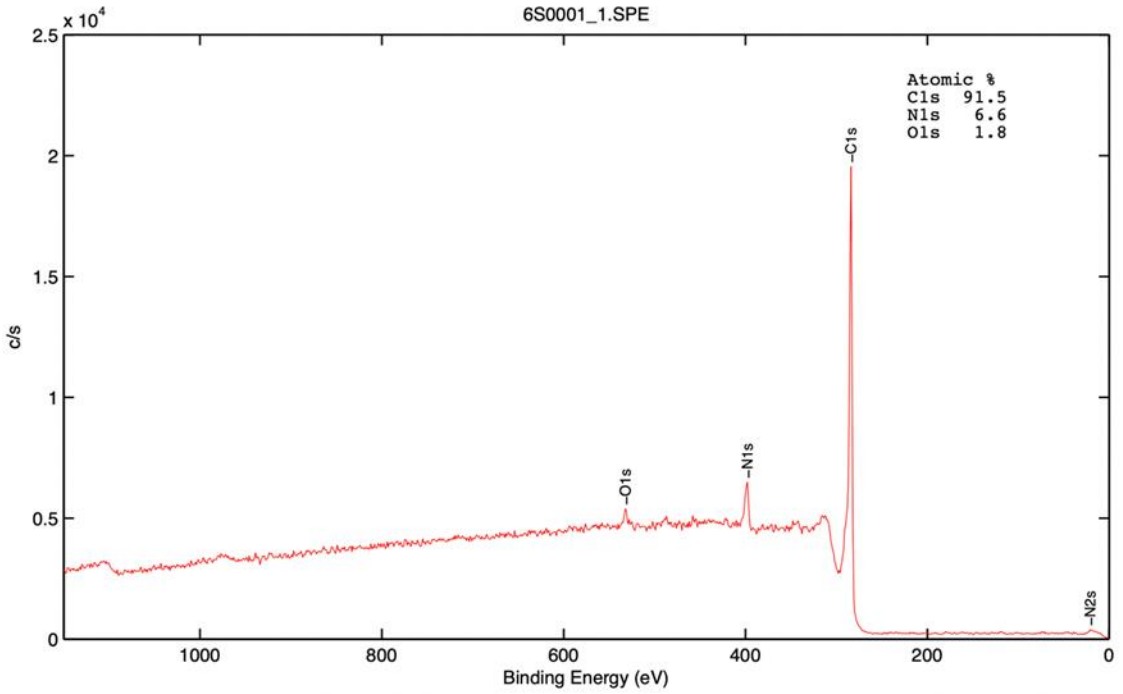
(c)


4S0001_1.SPE
x 10^4
Atomic %
C1s 93.7
N1s 4.5
O1s 1.8
C1s
O1s
N1s
c/s
Binding Energy (eV)

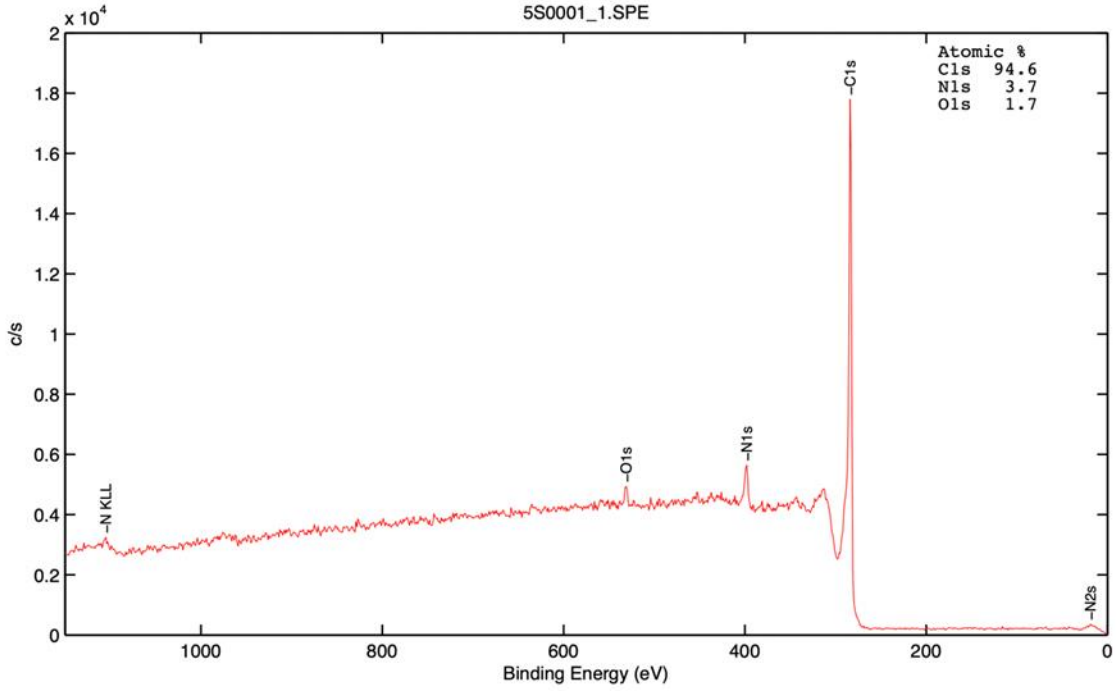
(d)


3S0001_1.SPE
x 10^4
Atomic %
C1s 95.1
N1s 4.0
O1s 0.8
C1s
N KLL
O1s
N1s
c/s
Binding Energy (eV)

(e)



(f)



(g)

Şekil 3. 8.Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin XRD Bulguları **a)**ÇDKNT **b)**N-ÇDKNT **c)**N-ÇDKNT 5 dk BM **d)**N-ÇDKNT 10 dk BM **e)**N-ÇDKNT 15 dk **f)**N-ÇDKNT 30 dk BM **g)** N-ÇDKNT 45 dk BM

3.3.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Döngüsel Voltametri (CV)

Bu çalışmada; modifiye edilmiş ÇDKNT yapılarının oksijen indirgenme reaksiyonunda katalitik performansı araştırılmıştır. Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi öncelikle ÇDKNT elektrotta daha sonra da modifiye edilmiş ÇDKNT elektrotlarda incelenmiştir. N katkılama ve öğütme işleminin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine etkilerini araştırmak amacıyla bu çalışmada kronoamperometri, döngüsel voltametri, doğrusal voltametri ve elektrokimyasal empedans yöntemleri kullanılmıştır. Öğütülmemiş ve katkılanmamış ÇDKNT elektrotta elde edilen sonuçlar, N katkılanmış ve öğütülmüş ÇDKNT ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak O_2'nin elektrokimyasal davranışa etkileri belirlenmiştir.

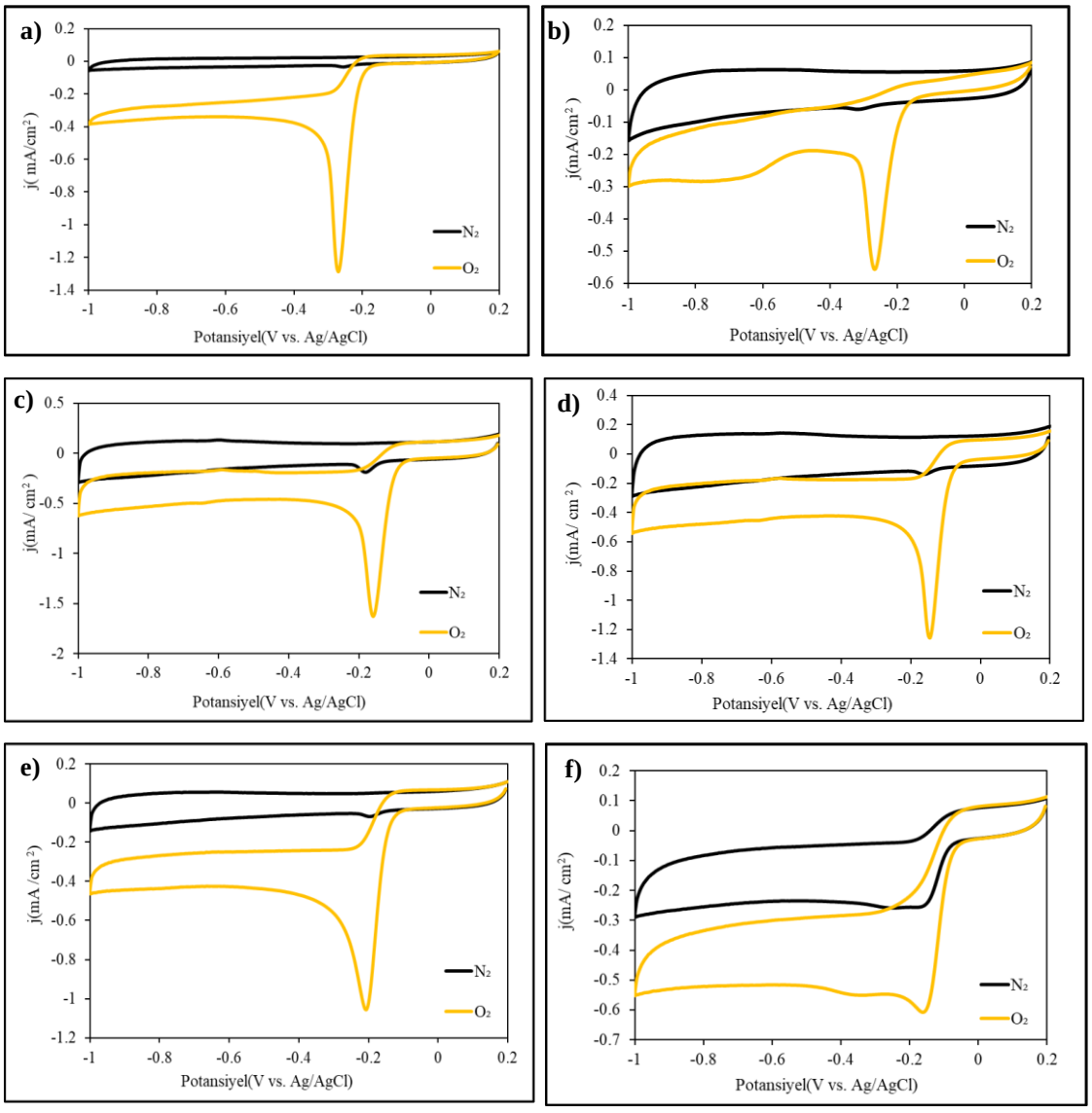
Katalizörlerin elektrokimyasal aktivitelerini belirlemek için öncelikle döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, ÇDKNT ve N katkılanmış ve öğütülmüş (BM) ÇDKNT elektrotların potansiyel değişimine bağlı olarak indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını ve akım değişimini incelemek esas alınmıştır. Ayrıca bu teknik ile katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı, ORR kütle aktivitesi ve spesifik aktiviteleri de belirlenebilmektedir (Ada, 2007).

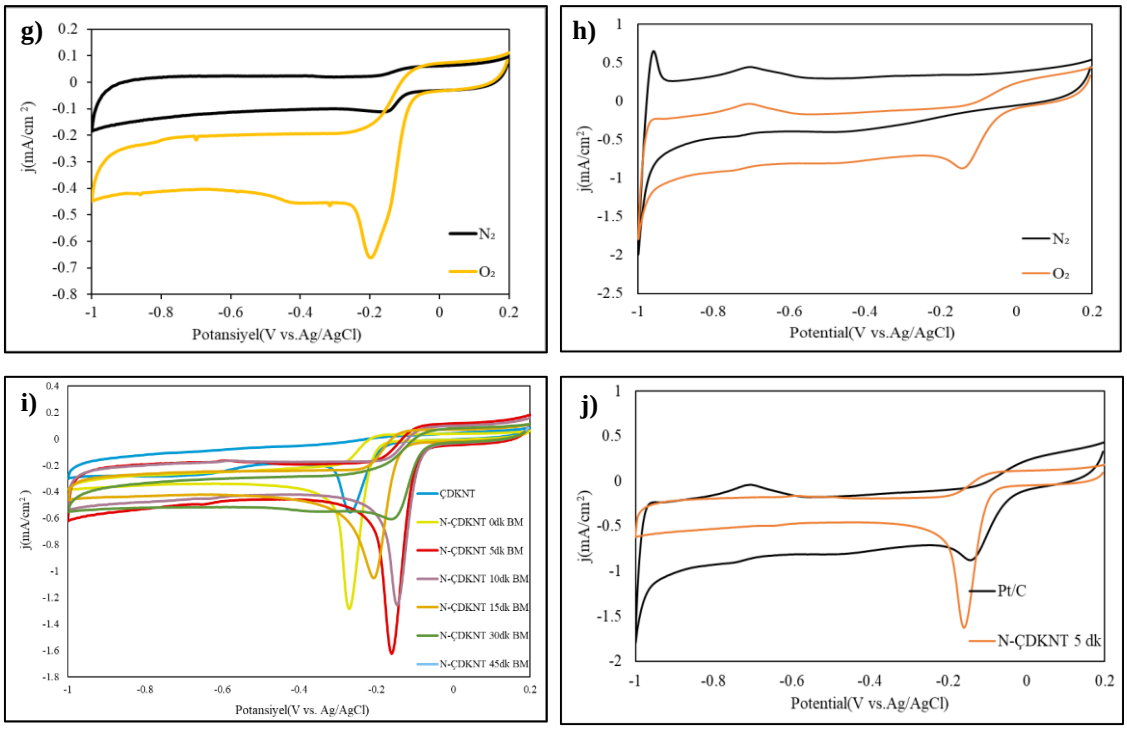
Çizelge 3.2.ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörlerin akım yoğunlukları (mA/cm^2)

Katalizör	**İndirgenme pik potansiyeli (mV)**	**İndirgenme başlangıç potansiyeli (mV)**	**Pik akım yoğunluğu (mA/cm^2)**
ÇDKNT	-0,26	-0,01	-0,554
N- ÇDKNT	-0,27	-0,02	-1,287
N- ÇDKNT-5 dk BM	-0,16	-0,02	-1,627
N- ÇDKNT-10 dk BM	-0,15	-0,02	-1,258
N- ÇDKNT-15 dk BM	-0.20	-0,07	-1,027
N- ÇDKNT-30 dk BM	-0,16	-0,03	-0,603
N- ÇDKNT-45 dk BM	-0,19	-0,03	-0,653
Pt/C	-0,15	0,01	-1.59

Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp katalizörlerinin 0.1 M KOH bazik ortam çözeltisi ve 10mV.s^{-1} tarama hızında döngüsel voltametri ölçümleri (CV) tamamlanmıştır. Ölçümler sırasıyla N_2 ve O_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9' te N_2 ve O_2 ortamda gerçekleştirilen döngüsel voltametri sonuçları yer almaktadır. Elde edilen CV grafiklerinde modifiye edilmemiş ÇDKNT' ün N_2 ortamında herhangi bir belirgin indirgeme piki sergilemediği ancak solüsyon oksijen ile zengin hale getirildiğinde ise keskin bir indirgenme pikinin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum, modifiye edilmemiş karbon nanotüp yapısının bile oksijen indirgenme reaksiyonunda elektroaktif özellik sergilediğini göstermektedir. İlerleyen kısımlarda da anlatılacağı gibi, elde edilen bu sonuç ticari Pt/C katalizöründen elde edilen sonuç ile kıyaslandığında düşük olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu durum literatür ile uyumludur. Çünkü yapılan çalışmalarda da gözlemlendiği gibi karbon kusurlarından kaynaklı bir aktivite karbon nanotüp yapılarında görülmesine karşın yeterli değildir bu yüzden de karbon nanotüp yapılarının modifikasyonu ile, bu çalışmada da olduğu gibi, elektrokatalitik aktivitenin artması sağlanmaktadır. N katkılama işlemi sonrası elde edilen katalizörün CV grafiği incelendiğinde ise (Şekil 3.9) N_2 ortamında, ÇDKNT' de olduğu gibi belirgin bir indirgenme reaksiyonu gözlemlenmez iken O_2' ce zengin elektrolit içerisinde yüksek bir indirgenme akımının ve belirgin bir indirgenme pikinin varlığı saptanmıştır. Elde edilen bu pik akımının modifiye edilmemiş ÇDKNT' den elde edilen pik akımı ile kıyaslandığında iki katından fazla olduğu saptanmıştır. Yani N katkılama işlemi ile ÇDKNT' nin OİR aktivitesinde önemli derecede artış olmuştur. Bu iki numune için pik potansiyelleri kıyaslandığında ise (Çizelge 3.2.) hem pik potansiyellerinin hem de indirgenme başlama potansiyellerinin birbirlerine çok yakın oldukları belirlenmiştir. Bilyeli değirmen ile öğütme işleminin ÇDKNT' ün OİR aktivitesi üzerine önemli derecede etkisi olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.9. ve Çizelge 3.2. dikkatlice incelendiğinde, N-ÇDKNT' e kıyasla 5 dakika öğütme işlemi uygulanmış numune (N-ÇDKNT-5 dk BM) arasında, oksijence doygun elektrolit içerisindeki OİR aktiviteleri açısından önemli bir değişim gözlemlendiği vurgulanmalıdır. 5 dakika öğütme işlemi ile elde edilmiş N-ÇDKNT-5 dk BM katalizöründen elde edilen OİR pik akımı 1,627 mA/cm^2 iken, bu değer ÇDKNT ve N-ÇDKNT katalizörlerinde sırasıyla 0,552 ve 1,257 mA/cm^2' dır. Yani 5 dakika öğütme işleminin OİR performansını önemli derecede artırdığı görülmüştür. Ayrıca indirgenme pik potansiyelinin de öğütme işlemine bağlı olarak pozitif yönde değiştiği belirlenmiştir. 5 dakikadan daha uzun süren öğütme işlemleri sonrası elde edilen N-katkılanmış katalizörlerin pik akım değerlerinin öğütme

süresiyle ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır. Çizelge 3.2. ve Şekil 3.9 özetlendiğinde CV sonuçlarına göre en yüksek OİR performansının 5 dakika öğütme işlemine tutulmuş N-ÇDKNT-5 dk BM katalizöründen elde edildiği görülmüştür. Bu katalizörün performans sonucu ticari Pt/C ile de karşılaştırılmış ve bu karşılaştırma hem Tablo hem de Şekil 3.9.j' de verilmiştir. Bilyeli değirmen ve N katkılama ile modifiye edilen katalizörün metal içermemesine rağmen ticari Pt/C ye oranla daha yüksek ORR akımı sergilediği belirlenmiştir. Bu doğrultuda oksijen indirgenme reaksiyonlarında maliyet açısından dezavantaj konumunda olan Pt/C katalizörü yerine N-ÇDKNT-5 dk BM katalizörünün tercih edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.





Şekil 3.9. Döngüsel voltamogram grafikleri **a)**ÇDKNT **b)**N-ÇDKNT **c)**N-ÇDKNT 5 dk BM **d)**N-ÇDKNT 10 dk BM**e)**N-ÇDKNT 15 dk BM **f)**N-ÇDKNT 30 dk BM **g)**N-ÇDKNT 45 dk BM **h)** Pt/C (10 wt. %) **i)** ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT döngüsel voltametri kıyaslamaları **j)** Pt/C ve N-ÇDKNT 5 dk BM katalizörlerinin CV kıyaslamaları

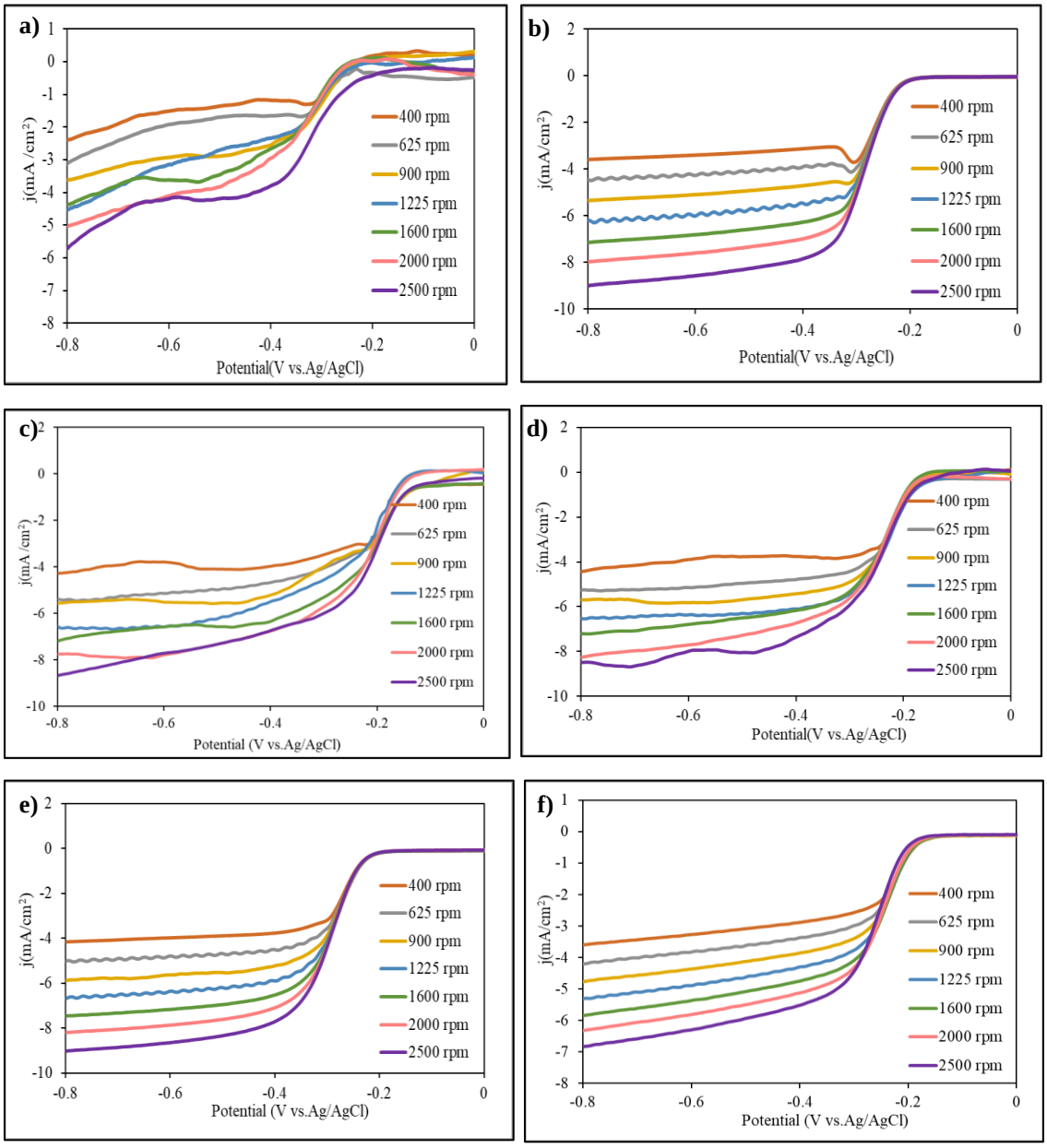
3.3.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Doğrusal Voltametri (LSV) Bulguları

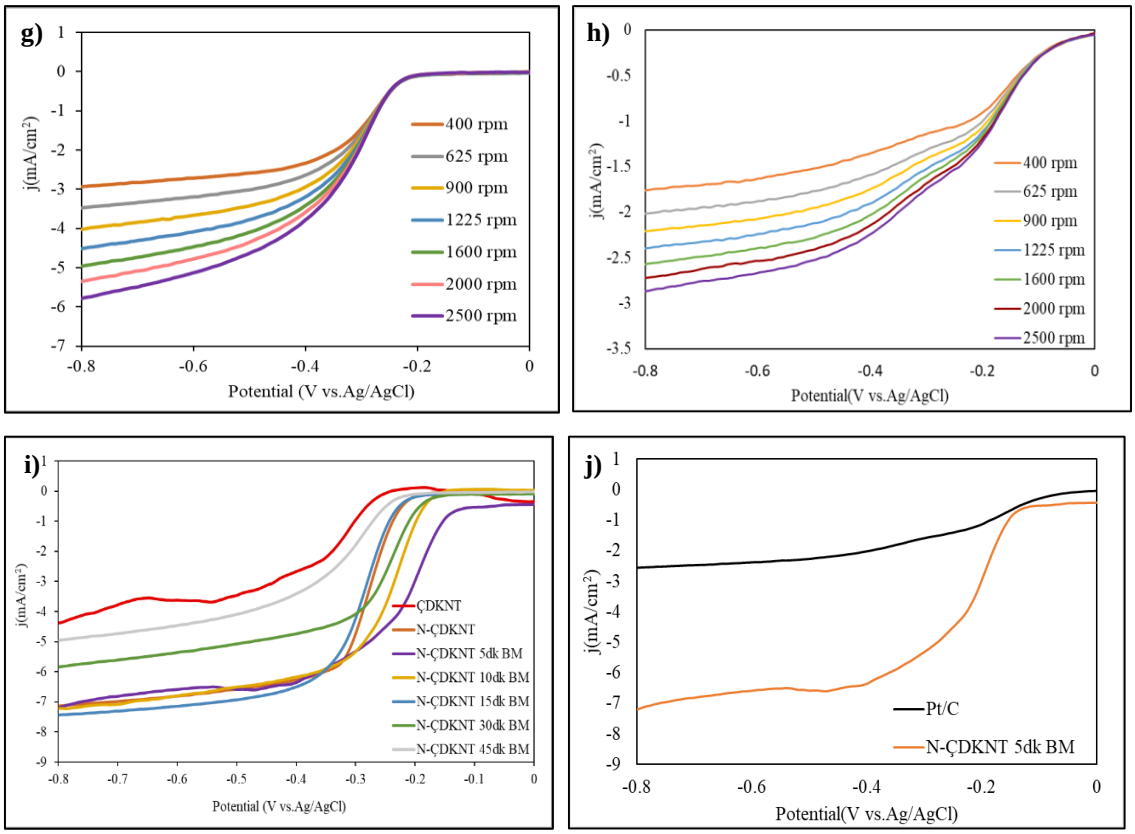
Hazırlanan katalizörlerin OİR kinetik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla döner disk elektrot yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde O_2 ile doygun hale getirilmiş elektrolit içerisinde katalizör yüzeyleri 400 ve 2500 rpm arasında dönme hızlarında LSV deneyleri gerçekleştirilmiş ve katalizörlerin kinetik parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen LSV grafikleri Şekil 3.10.'da verilmektedir. Katalizörlerden elde edilen kinetik parametreler Çizelge 3.3.'de listelenmiştir. Limit akım yoğunluğu değerleri ve indirgenme reaksiyonu başlangıç potansiyelleri kıyaslandığında ÇDKNT için indirgenme reaksiyonu -0,17 V' da başlamakta ve -0,8V' da belirlenen akım yoğunluğu değeri ise -3,62 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 0,8 V' a karşılık gelen akım olarak seçilmesindeki sebep bazı katalizörler için durağan bir limit akım değerinin olmaması ve potansiyele bağlı olarak akımın sürekli bir şekilde azalma eğilimi göstermesidir. ÇDKNT yapısına azot atomlarının katkılanması ile limit akım değerinde önemli bir değişim gözlemlenmesine rağmen, ORR başlangıç potansiyelinde hissedilebilir bir değişim bulunamamıştır. Elde edilen bu sonuç limit akım değeri açısından N-ÇDKNT' den

ÇDKNT'e göre daha yüksek ORR performansı elde edildiğini göstermiştir. Bilyeli değirmen ile öğütme işlemi sonrası elde edilen katalizörler için, kısa öğütme sürelerinde katalizörün sergilediği limit akım yoğunluğu değerlerinde yüksek bir artış gözlemlenmemesine rağmen, ORR başlangıç potansiyelinde pozitif yönde kaymaların olduğu belirlenmiştir. Başlangıç potansiyeli ve limit akım değerleri optimum olarak N-ÇDKNT-5 dk BM' den elde edilmiştir. 15 dakikadan daha uzun olan öğütme sürelerinde limit akım yoğunluğu değerlerinde önemli bir azalma olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi olarak uzun süren öğütme işlemlerinin topaklanmalara ve yüzey alanı kayıplarına neden olması gösterilebilir. Elde edilen başlangıç potansiyeli ve limit akım değerleri ticari Pt/C (10 wt%Pt) ile kıyaslandığında, ticari katalizörde OİR başlangıç potansiyelinin pozitif bölgede olduğu ve 0,06 V' da oluştuğu gözlemlenmiştir. Modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörlere göre daha pozitif bir voltaj değerinde bu reaksiyonun başlaması aktivitenin daha iyi olduğunu göstermesine karşın, ticari katalizörden elde edilen limit akım yoğunluğu değeri -2,57 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Bu değer ÇDKNT' lerden elde edilen limit akım yoğunluğu değerlerinden düşüktür ancak bu çalışmada ağırlıkça %10' Pt içeren Pt/C katalizörünün kullanıldığı ve literatürde genellikle %20 Pt içeren Pt/C ile karşılaştırma yapıldığı unutulmamalıdır.

Çizelge 3.3.ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörleri için limit akım yoğunluğu hesaplaması

Katalizör	**Başlangıç Potansiyeli (E_{onset}, V)**	**Limit akım yoğunluğu @1600 rpm, 0,8V (mA/cm^2)**
ÇDKNT	-0,17	-3,62
N- ÇDKNT	-0,17	-7,14
N- ÇDKNT-5dk BM	-0,10	-7.22
N- ÇDKNT-10dk BM	-0,13	-7,21
N- ÇDKNT-15dk BM	-0,19	-7,45
N- ÇDKNT-30dk BM	-0,14	-5,85
N- ÇDKNT-45dk BM	-0,2	-4,96
Pt/C (10 wt%)	0,06	-2,57


a)
b)
c)
d)
e)
f)
400 rpm
625 rpm
900 rpm
1225 rpm
1600 rpm
2000 rpm
2500 rpm
Potential(V vs.Ag/AgCl)
Potential (V vs.Ag/AgCl)
j(mA /cm²)
j(mA/cm²)

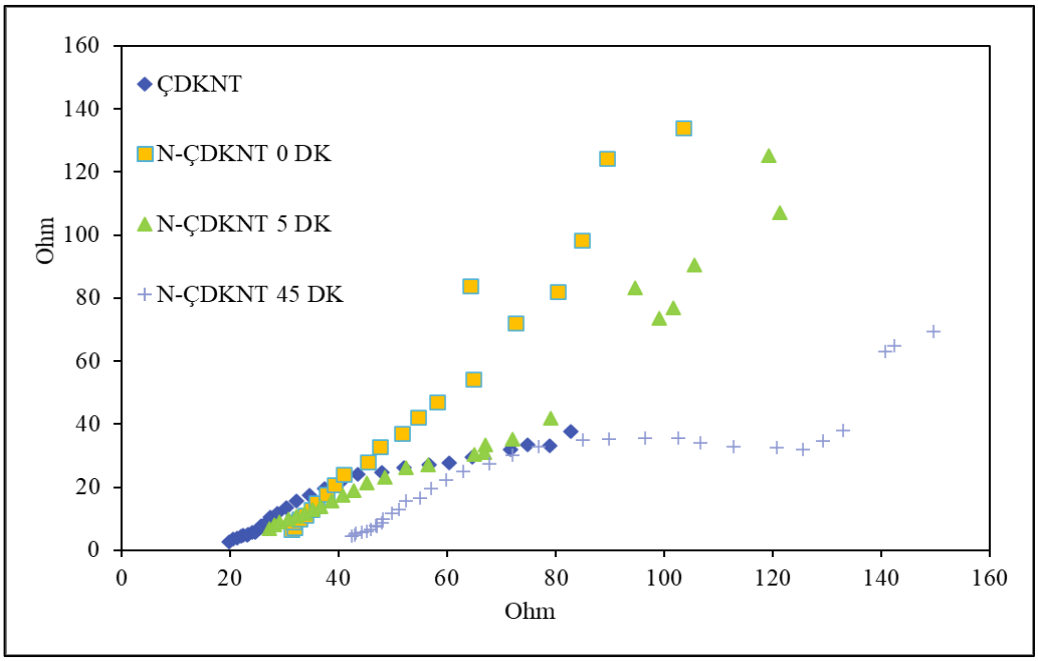


Şekil 3. 10. Doğrusal voltamogram grafikleri **a)**ÇDKNT **b)**N-ÇDKNT **c)**N-ÇDKNT 5 dk BM **d)**N-ÇDKNT 10 dk BM **e)**N-ÇDKNT 15 dk BM **f)**N-ÇDKNT 30 dk BM **g)**N-ÇDKNT 45 dk BM **h)** Pt/C (10 wt. %) **i)**ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT doğrusal voltamogram kıyaslamaları **j)** Pt/C ve N-ÇDKNT 5 dk BM doğrusal voltametri (LSV) kıyaslaması

3.3.4. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Empedans Bulguları

Modifiye edilmiş ÇDKNT yapılarının modifikasyon işleminin fonksiyonu olarak elde edilen elektrokimyasal empedans sonuçları Şekil 3.11.'te verilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde N katkılama işlemi ile birlikte empedans eğrisinin azaldığını ve modifiye edilmemiş ÇDKNT yapısına göre daha düşük direnç değerlerinin elde edildiği bulunmuştur. Öğütme işlemi uygulandığında ise N-ÇDKNT yapısına göre N-ÇDKNT-5 dk BM'nin direncinde yükselme elde edildiği gözlemlenmiştir. Öğütme süresi arttırıldığında ise direnç değerlerinin daha da artış gösterdiği bulunmuştur. Sonuç olarak

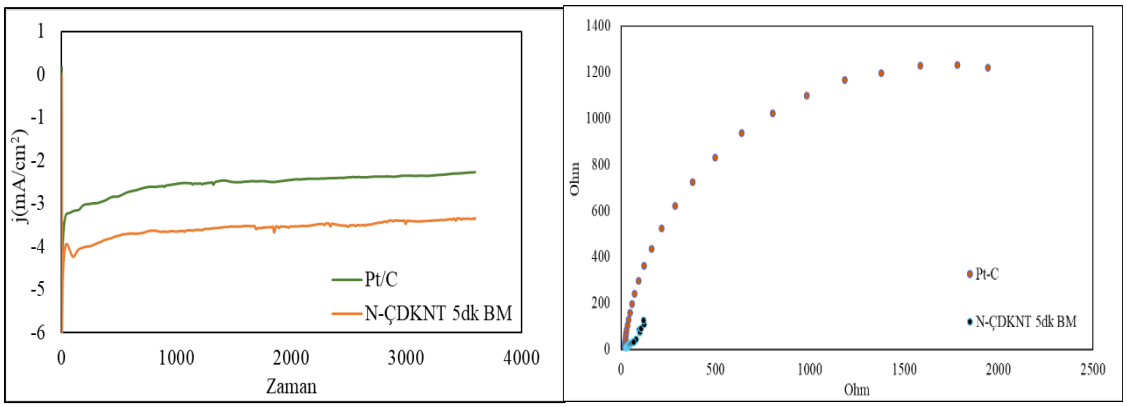
N-katkılama işleminin direnç değerlerinde azalmaya yol açmasına karşın, öğütme işleminin direnç değerlerini arttırıcı yönde rol oynadığı görülmüştür.



Şekil 3. 11.ÇDKNT ve modifiye edilmiş ÇDKNT katalizörlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi

3.3.5. Pt/C (10 wt. %) ve 5 Dakika Öğütülmüş N Katkılanmış Çok Katmanlı Karbon Nanotüp Empedans ve Kronoamperometri Kıyaslamaları

Oksijen indirgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılacak materyallerin çalışma şartlarında kararlı ve dayanıklı olması gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan katalizörlerin 0.1M KOH çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri Şekil 3.12.a'da verilmiştir. Şekil 3.12.a grafiği incelendiğinde Pt/C üzerinde elde edilen akım yoğunluğu N katkılanmış ve 5 dakika öğütme işlemi uygulanmış ÇDKNT elektrota göre çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıçta her iki malzeme için akım düşüşü ani olup daha sonra zamanla kararlı hal sağlanmıştır. Bu da hazırlanan anot katalizörlerin çalışılan ortamda kararlı ve dayanıklı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. N-ÇDKNT 5 dk BM'den elde edilen elektrokimyasal empedans sonuçları ticari Pt/C (10 wt. %) katalizöründen elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.12.b' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında 5 dakika öğütme işlemi uygulanmış katalizörden elde edilen direnç değerlerinin ticari Pt/C' ye göre daha düşük olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. 12. a) Pt/C ve N-ÇDKNT 5 dk BM kronoamperometri kıyaslamaları **b)**N katkılı 5 dakika öğütülmüş çok duvarlı karbon nanotüp ve Pt/C elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi

3.4. Sonuçlar

Oksijen indirgenme reaksiyonlarında karbon yapılarından kaynaklı aktivite nanotüp yapılarında görülmesine karşın yeterli olmamaktadır. Karbon nanotüp yapılarının modifikasyonuyla bu çalışmada da görüldüğü üzere elektrokatalitik aktivitenin artması sağlanmaktadır. N katkılama işlemi sonrası elde edilen katalizörün CV grafiği incelendiğinde ise (Şekil 3.9) N_2 ortamında, ÇDKNT' de olduğu gibi belirgin bir indirgenme reaksiyonu gözlemlenmez iken O_2' ce zengin elektrolit içerisinde yüksek bir indirgenme akımının ve belirgin bir indirgenme pikinin varlığı saptanmıştır. Elde edilen bu pik akımının modifiye edilmemiş ÇDKNT' den elde edilen pik akımı ile kıyaslandığında iki katından fazla olduğu saptanmıştır. Yani N katkılama işlemi ile ÇDKNT' ün OİR aktivitesinde önemli derecede artış olmuştur.

5 dakika öğütme işlemi ile elde edilmiş N-ÇDKNT-5 dk BM katalizöründen elde edilen OİR pik akımı 1,627 mA/cm^2 iken, bu değer ÇDKNT ve N-ÇDKNT katalizörlerinde sırasıyla 0,552 ve 1,257 mA/cm^2' dır. Yani 5 dakika öğütme işleminin OİR performansını önemli derecede artırdığı görülmüştür.

Katalizörlerin empedans bulgularına göre katalizörlere öğütme uygulanmasıyla direnç değerlerinin artış gösterdiği bulunmuştur. N-katkılama işleminin direnç değerlerinde azalmaya yol açmasına karşın, öğütme işleminin direnç değerlerini arttırıcı yönde rol oynadığı görülmüştür.

4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN CNO BAZLI ELEKTOKATALİZÖR ÜRETİMİ

4.1.Giriş

Küçük organik moleküllerden biri olan metanol ile ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Metanolün sıvı halde olması, kolay işlenebilir olması ve taşınabilir olması gibi özellikleri ile metanol, yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ayrıca metanolün düşük sıcaklıkta çalışabilir olması uygulanabilirliğini arttırmaktadır (Iwasita, 2002).

Çizelge 4.1. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri(Benli, 2010)

Kimyasal denklemi	CH_3OH
C/H oranı	0.25
Moleküler kütle	32.04
Özgül kütle (Sıvı)(kg/dm^3)	0.79
Sitokiyometrik hava/yakıt(kütlesel)	6.44
Isıl değeri(MJ/litre)	15.9
Tutuşma sınırları(%hacim)	6-37
Laminar alev hızı(m/s)	0.52
Adyabatik alev sıcaklığı(ºC)	1878
Kaynama noktası (ºC)	65.1
Donma noktası (ºC)	-97.6
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı(ºC)	470
Oktan sayısı(ROS)	110
Oktan sayısı(MOS)	87

Metanol tepkimelerinden biri olan metanolün oksidasyonu, yakıt hücrelerinde kullanılabilmesinden dolayı önemli bir tepkimedir. Özellikle son 20 yıldır metanolle çalışan yakıt pilleri ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Doğrudan metanol yakıt hücresi olarak adlandırılan bu yakıt pilleri, bilgisayar ve telefon gibi taşınabilir cihazlar için bir güç kaynağı durumundadır (Westbrook & Dryer, 1979). Ayrıca biyokütleden elde edilebilirliği, taşınabilir olması ve hidrojene kıyasla depolanabilir olması, metanol içeren yakıt hücrelerini avantajlı kılmaktadır. Anottan katota doğru metanol membrandan

geçerken verimi düşürmektedir ve bu da doğrudan metanol yakıt hücresi için dezavantaj yaratmaktadır (Wasmus & Küver, 1999).

Metanol oksidasyonu esnasında ilk basamak metanolün katalizöre tutunmasıdır. Metanolün CO_2'ye yükseltgenmesi esnasında da ara ürün olan CO' nun katalizör yüzeyine tutunması ile zehirlenmeden kaynaklı aktif yüzey alanının azalması sorunu ortaya çıkmaktadır (Held & Dryer, 1998).

4.2.Materyal ve Yöntem

4.2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasının ikinci kısmı olan metanol oksidasyon işlemi, elektrokimyasal ölçüm deneylerinde kullanılmak üzere 1 M KOH hazırlanmıştır. Ayrıca ölçümler için Gamry İnterface 1010E Potansiyostat cihazı ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Referans olarak Ag/AgCl, yardımcı /karşıt elektrot olarak platin tel (Pt wire), katalizör olarak Tek atomlu Kobalt (Co), Karbon Nanosoğan (CNO) ve Pt/C katalizörü kullanılmıştır. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi sırasında ultrasonik banyodan yararlanılmıştır. Camsı Karbon Elektrot, cila için 0.05 µm alümina süspansiyon, (DMF) Dimetilformamid-C_3H_7NO Metanol (CH_3OH), manyetik karıştırıcı sentez ve elektrokimyasal ölçüm aşamalarında kullanılan malzemelerdir.

4.2.2. Karbon Nanosoğan (CNO) Sentezi

Karbon nanosoğan sentezlenmesinde 10 g (0,059 mol) $CuCl_2*2H_2O$ ve 3.2 g (0.05 mol) $CuCl_2*2H_2O$ ve 3.2 g (0.05 mol) CaC_2 paslanmaz çelikten yapılmış 30 mL'lik teflon otoklav içine yerleştirilip fırında 600°C'de 10 saat boyunca tutulmuştur. 10 saatin sonunda otoklav doğal olarak soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra oluşan ürün alınıp NH_3*H_2O ve CCl_4 karışımı ile yıkanıp bakır fazın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında ise NH_4OH, HCl ve ultra saf su ile yıkanıp 60°C'de 10 saat kurutma işlemi yapılmıştır.

4.2.3. SACo/N-CNO Sentezi

100 mg karbon nanosoğan, 120 mg tiyoüre ve 50 mL deiyonize su bir beher içerisine ayrı ayrı eklenmiştir ve 2 saat 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Üzerine hazırlanmış olan 1 mL $CoCl_2$ $6H_20$ stok çözeltisi, çözelti içerisine eklenilmiştir ve 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 10 dakika sonra çözelti soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözelti buzluğa konulmuştur. 2 gün sonra liyofilizatöre

konulmuştur. 3 gün sonra liyofilizatörden alınıp piroliz için silindirik fırına konulmuştur. (1saat Azot atmosferi altında bekletilir daha sonra 2°C min^{-1} hızda ve 800°C'ye ısıtılmıştır). Fırından çıkan numune SACo/N-CNO olarak etiketlendirilmiştir.

4.2.4. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

Tek atomlu kobalt/Karbon nanosoğan (SACo/N-CNO) esaslı katalizörün metanol oksidasyonuna karşı gösterdiği elektrokimyasal aktivitenin ölçümü için üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Bu elektrotun çapı 3 mm'dir. Çalışma elektrotu 0.05 µm alümina süspansiyon ile parlatılmıştır. Daha sonra sırasıyla etanol ve saf sudan geçirildikten sonra ultrasonik banyoda 2 dakika bekletilmiştir.

Çalışma elektrotu dışında üçlü elektrot düzeneğinde karşı elektrot ve referans elektrot bulunmaktadır. Referans elektrot çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek amacıyla üçlü elektrot sisteminde kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrotu ve karşıt elektrot olarak da Platin tel kullanılmıştır. Döngüsel voltametri deneyi, doğrusal tarama ve kronoamperemetri deneyleri 1M KOH+1M CH_3OH çözeltisi içinde yapılmıştır. Deneye başlamadan önce inert ortam oluşması için hücreye 15 dakika boyunca azot gazı verilmiştir.

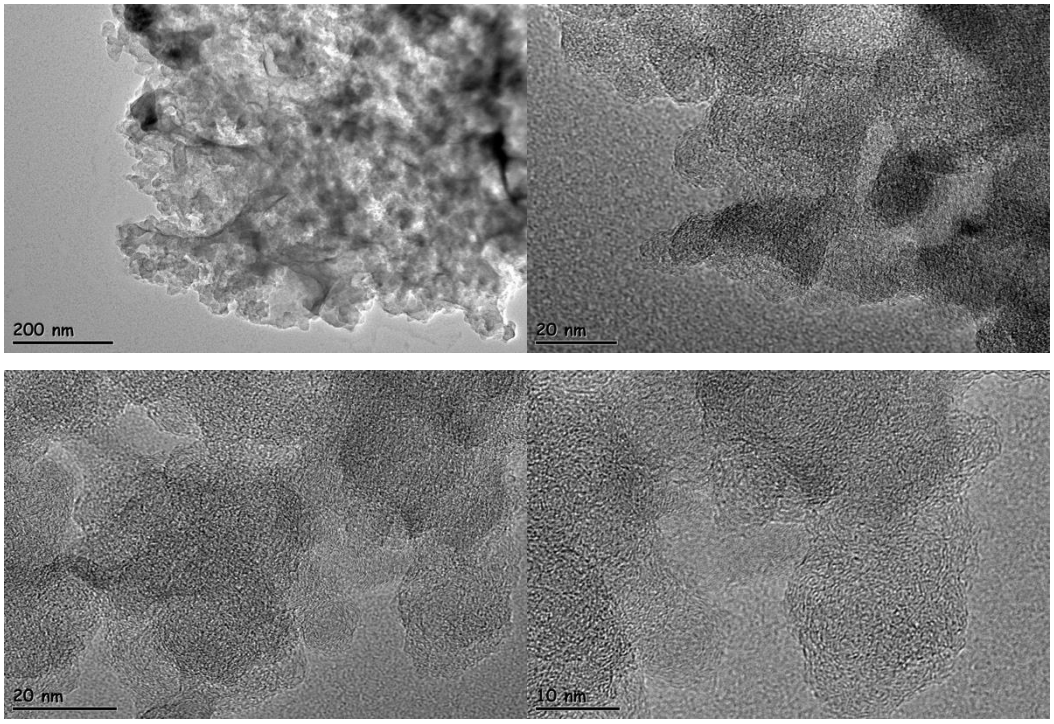
4.2.5. SACo/N-CNO Esaslı Mürekkeplerin Hazırlanışı

4 mg SACo/N-CNO (Tek atomlu kobalt ile modifiye edilmiş N katkılanmış karbon nanosoğan) katalizörü tartılmıştır. 1 ml dimetilformamid (DMF) ile karıştırılır ve ultrasonikte 30 dakika homojenizasyonu sağlanmıştır. Hazırlanan mürekkep yüzey alanı 0,07 mg cm^{-2} olan camsı karbon elektrotun (CKE) yüzeyine 5 µL damlatılmıştır. Daha sonra üzerine %10'luk nafyon çözeltisinden 2.5 µL damlatılıp, 20 dakika bekletilmiştir. Üçlü elektrot sisteminde hücrenin içine 1 M Potasyum Hidroksit (KOH) çözeltisinden 8 mL alınır ve elektrokimyasal ölçüm deneyleri yapılmıştır. Aynı işlem CNO ve Pt/C katalizörleri için de tekrar edilmiştir.

4.3.Araştırma Bulguları

4.3.1. CNO ve Modifiye Edilmiş CNO Bazlı Katalizörlerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu

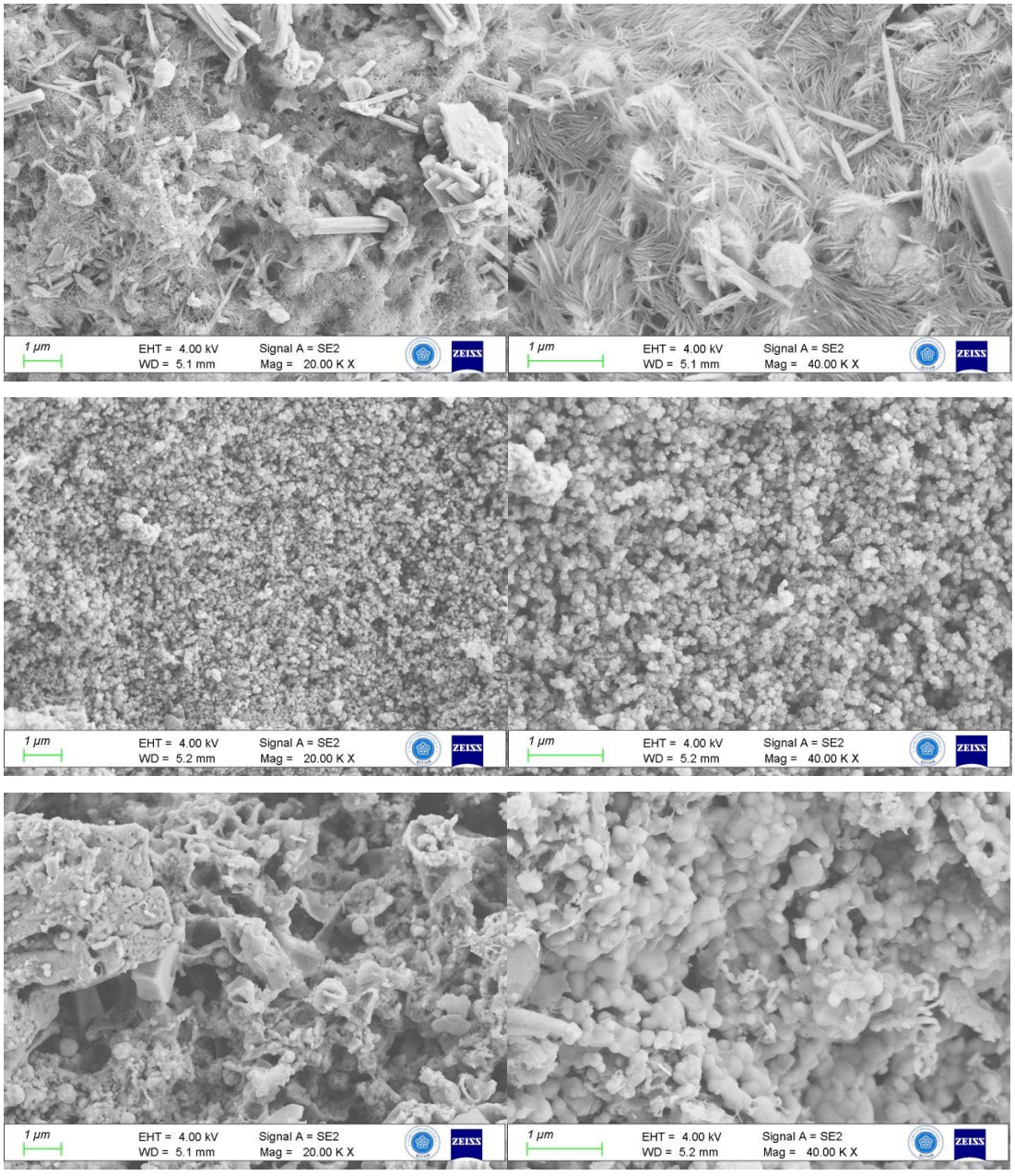
Hazırlanan CNO yapılarının TEM resimleri Şekil 4.1.'de verilmektedir. Elde edilen resimler incelendiğinde CNO yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 1.CNO katalizörlerinin TEM görüntüleri

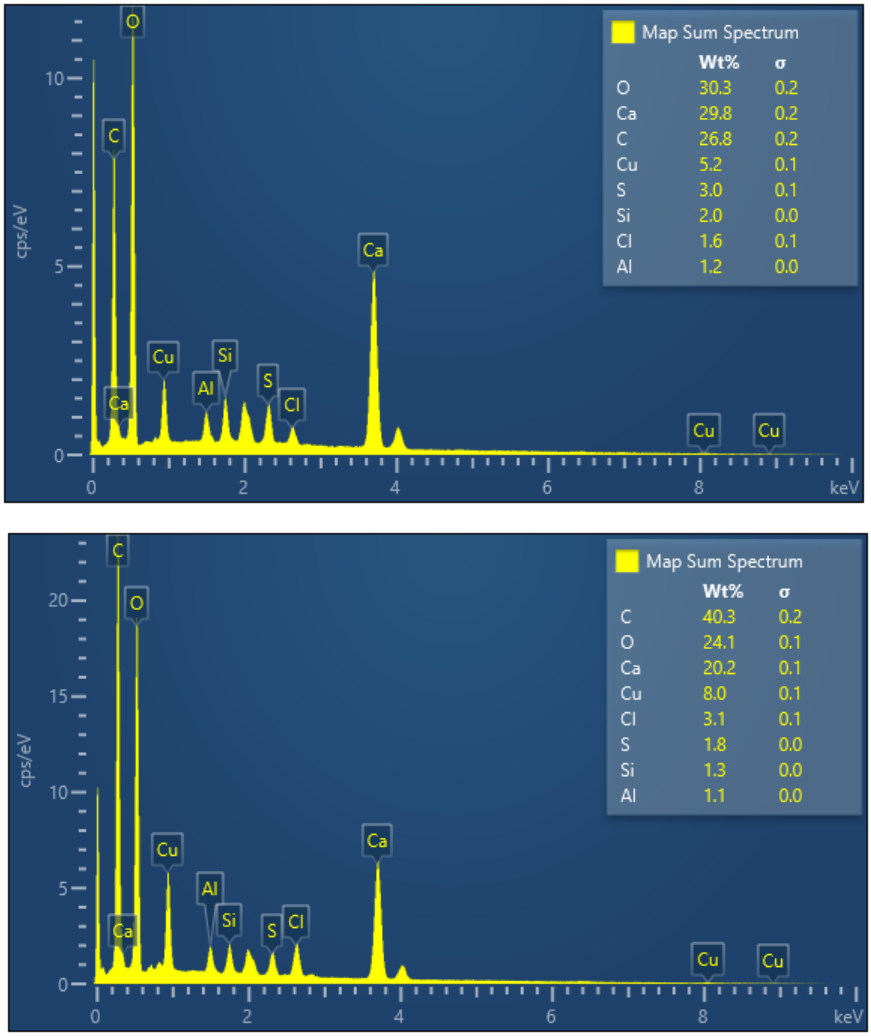
Sentezlenen karbon nanosoğan (CNO) ve tek atom kobalt atomları ile modifiye edilmiş SACo/CNO yapılarının SEM resimleri Şekil 4.2.'de verilmektedir. Karşılaştırma yapmak amacıyla Co ile modifiye edilmemiş, aynı ısıl işlem ile piroliz edilmiş CNO yapısının da SEM resimleri çekilmiş ve yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişimler incelenmiştir. SEM resimlerinde de gözlemlendiği gibi CNO yapısı iğnesel bir şekilde 3 boyutlu bir yüzeye sahip yapı sergilemiştir. Daha yüksek büyütmelerde elde edilen SEM resimlerinde iğnesel yapılar açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Isıl işlem sonrası elde edilen CNO yapısı ise modifiye edilmiş CNO yapısının aksine küresel şekilde çok küçük ve gözenekli yapıdan oluştuğu saptanmıştır. Sonuç olarak ısıl işlem ile CNO yapısı değişime uğramış ve iğnesel bir şekilde iken piroliz sonrası karbon topaklarından oluşan 3 boyutlu bir yapı sergilemiştir. SACo/N-CNO ise tamamen gözenekli bir yüzeye

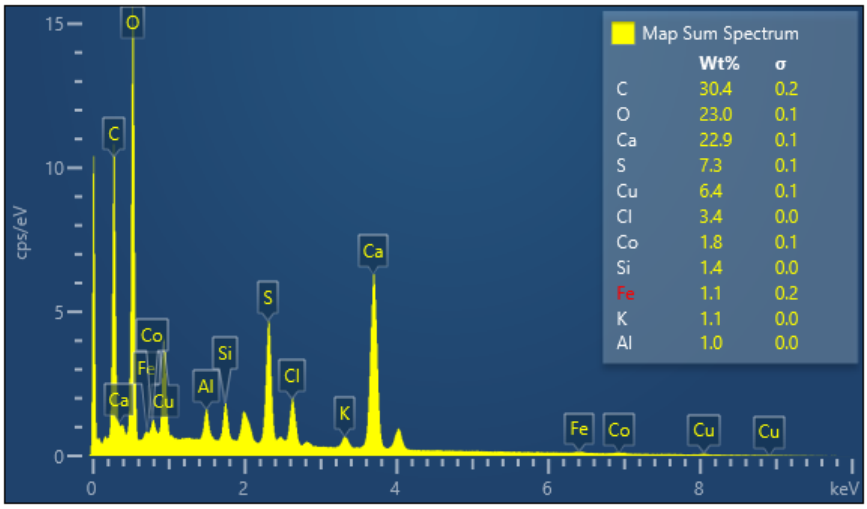
sahip karbon topaklarını da içeren 3 boyutlu bir yapı sergilemiştir. SEM görüntülerinden anlaşılacağı gibi CNO' ya uygulanan her bir modifikasyon işlemi, malzemenin yapısında, yüzey özelliklerinde önemli değişmelere neden olmuştur.



Şekil 4. 2.SEM görüntüleri

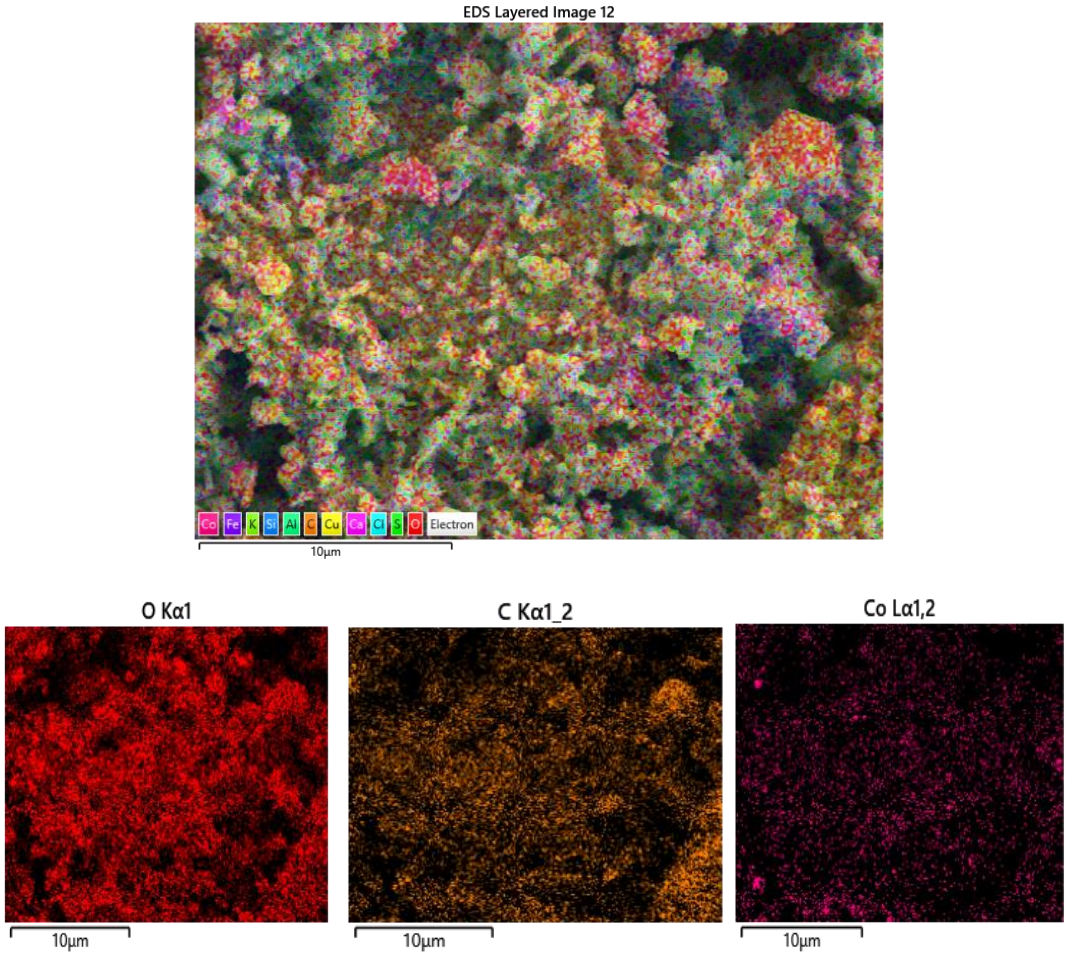
Hazırlanan ve modifiye edilen CNO yapılarının kimyasal özellikleri enerji dağılım spektrometresi yöntemi ile belirlenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.'de verilmiştir. Aşağıda görülen EDS sonuçları, sabit büyütmelerde elde edilen SEM görüntülerinin kullanımı ile kaydedilen alan tarama sonuçlarıdır. EDS sonuçlarında gözlemlendiği gibi CNO yapısında C ve O' in yanı sıra Ca, Cu, Al, Cl gibi safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıkların kaynağı CNO sentezi için kullanılan başlangıç malzemeleridir. Yöntem kısmında bahsedildiği gibi sentezlenen CNO' lar NH_4OH, HCl ultra saf su ile onlarca defa yıkanmasına rağmen safsızlıklar tamamen sistemden uzaklaştırılamamıştır. EDS sonuçlarından çıkarılacak diğer bir sonuç ise SACo/N-CNO' nun EDS sonuçlarında Co elementinin varlığıdır. Böylece CNO' nun başarılı bir şekilde Co atomları ile modifiye edildiği saptanmıştır.





Şekil 4. 3.EDS Sonuçları

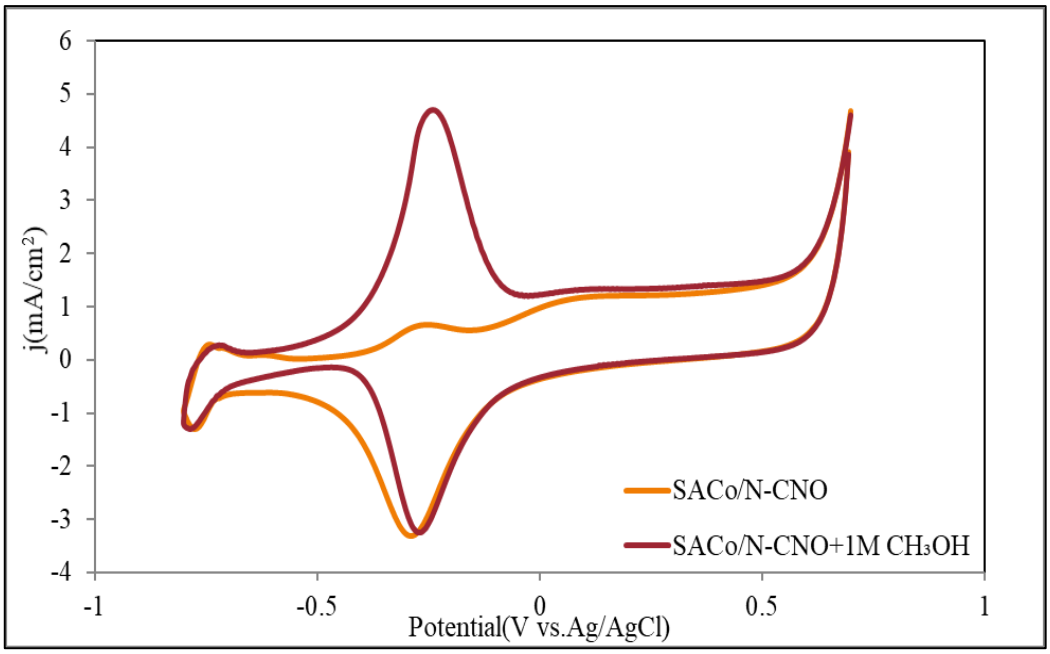
SACo/N-CNO' da bulunan Co atomlarının homojenliğinin belirlenmesi amacıyla EDS haritalama yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen resimler Şekil 4.4.'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde C, O ve Co atomlarının malzeme içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 4. 4.EDS haritalama yöntemi sonuçları

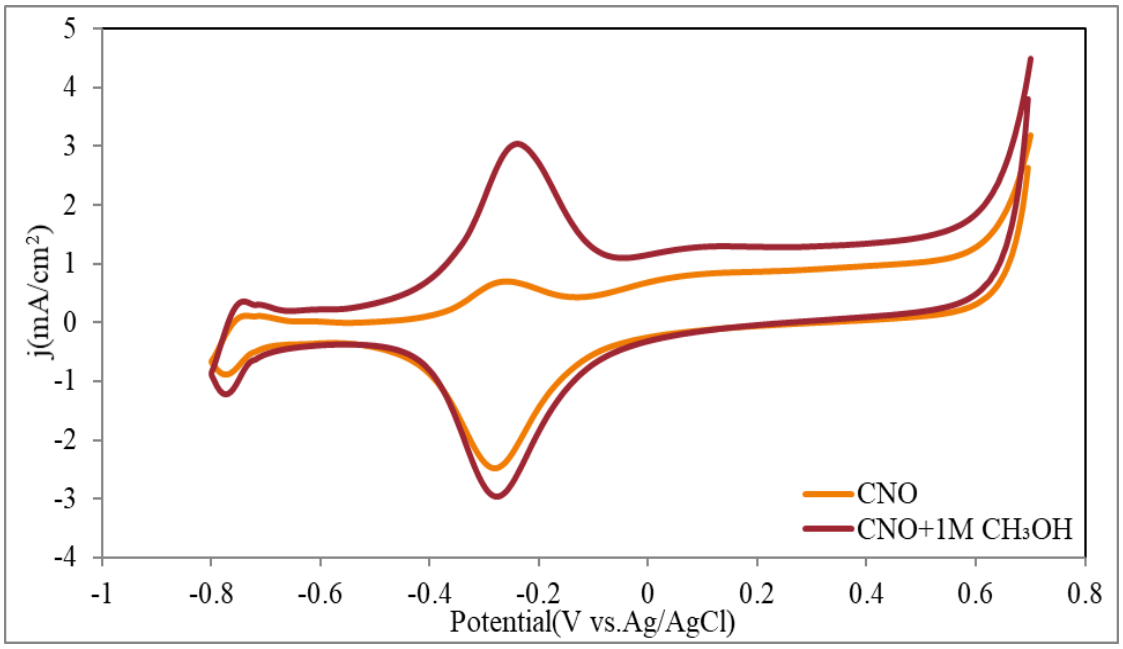
4.3.2. SACo/N-CNO Katalizörü için Metanol Oksidasyon Döngüsel Voltametri Bulguları

Metanol oksidasyonun değerlendirilmesi için iki parametre bulunmaktadır. Bu parametreler, döngüsel voltametreden (CV) elde ettiğimiz başlangıç potansiyeli ve anodik akım yoğunluğudur. Döngüsel voltametrenin başlangıç potansiyeli, elektrokatalizör yüzeyindeki metanol oksidasyon kinetiği ile bağlantılıdır. Döngüsel voltametrede başlangıç potansiyelinin düşük olması reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olduğunu göstermektedir (Urhan, 2021).Öncelikle dönüşümlü voltametri tekniği ile SACo/N-CNO elektrotu karakterize etmek için 1 M KOH çözeltisi bulunan hücreye, 15 dakika N_2 gazı (inert ortam eldesi için) verildikten sonra CV eğrisi alınmıştır (Şekil 4.5). Elde edilen eğri incelendiğinde ileri yönlü taramada yaklaşık-0.2V' da geniş bir pik oluşturduğu gözlemlenmiştir. İleri taramaya devam edildiği zaman oksijen çıkışının olmadığı gözlemlenmiştir. Geri taramada ise yaklaşık-0.28V' da oluşan pik ise SACo/N-CNO' nun indirgenmesine karşılık gelmektedir. SACo/N-CNO elektrotunun 1 M KOH çözeltisine 1 M CH_3OH ilavesi ile elde edilen döngüsel voltamogram ise aynı grafik üzerinde verilmiştir (Şekil 4.5). Elde edilen eğri, CH_3OH içermeyen döngüsel voltametri ölçümü ile kıyaslandığında, metanol oksidasyonuna bağlı olarak oksitlenme bölgesindeki pik akımında önemli derecede artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Metanol içermeyen çözeltide elde edilen oksidasyon pik akım değeri-0.25V potansiyel değerinde 0.659 mA/cm^2 iken, metanol eklenmesi ile elde edilen pik akım değeri 4.612 mA/cm^2 olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere tez çalışmasında hazırlanan SACo/N-CNO, methanol oksidasyonuna karşı iyi bir aktivite sağladığı ortaya konulmuştur.



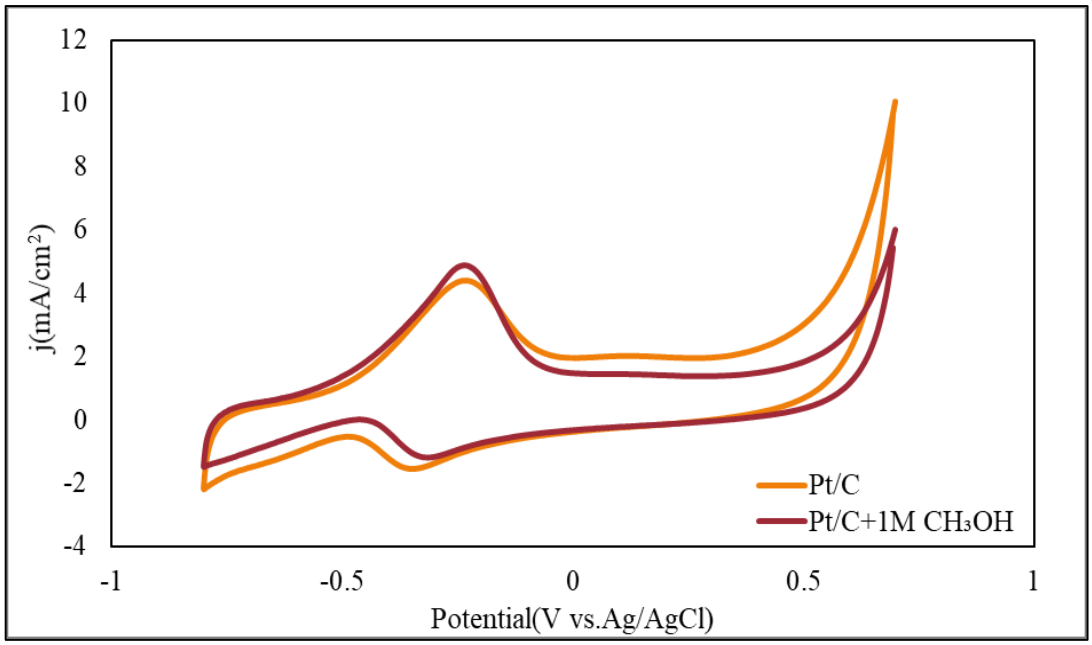
Şekil 4. 5.SACo/N-CNO katalizörünün 50mV.s^{-1} tarama hızında 1M KOH çözeltisinde döngüsel voltamogramı ve SACo/N-CNO katalizörü 1M CH_3OH ilave edilmesiyle oluşan döngüsel voltamogram

Karbon nanosoğan elektrotunun metanol içermeyen ve 1M CH_3OH içeren kısmına (Şekil 4.6) bazik ortamda 15 dakika boyunca hücreye N_2 gazı verilmesiyle döngüsel voltametri deneyi yapılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltametri sonucunda görüldüğü üzere (Şekil 4.6) bazik ortama metanol eklenmesiyle oksidasyon pik akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Yaklaşık-0.25 V'da metanol içermeyen ortamda akım değeri 0.699 mA/cm^2 iken metanol ilavesinin ardından bu değer artarak 3.02 mA/cm^2 değerine ulaşmıştır.

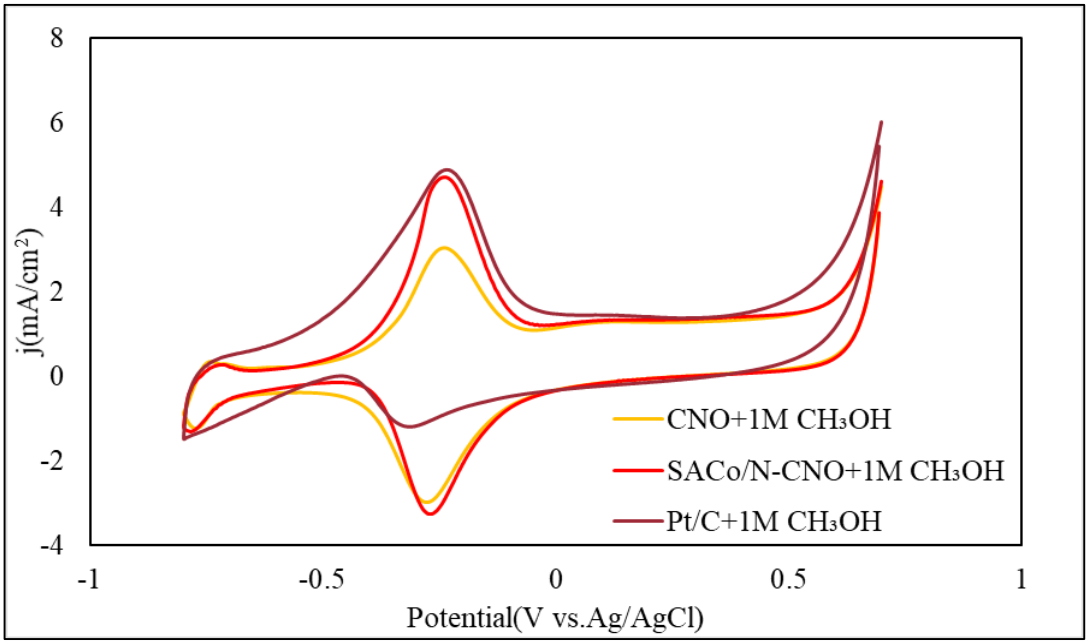


Şekil 4. 6. CNO katalizörünün 50mV^{-1} tarama hızında 1M KOH çözeltisinde döngüsel voltamogramı ve CNO katalizörüne 1M CH_3OH ilave edilmesiyle oluşan döngüsel voltamogram

Pt/C elektrotun metanol içermeyen ve 1 M CH_3OH içeren (Şekil 4.7) bazik ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında görüldüğü gibi bazik ortama metanol ilavesi ile oksidasyon pik akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Yaklaşık-0.2 V'da metanol içermeyen ortamda akım değeri 4.70 mA/cm^2 iken metanol ilavesinin ardından bu değer artarak 4.87 mA/cm^2 değerine ulaşmıştır.



Şekil 4. 7. Pt/C katalizörünün 50mV^{-1} tarama hızında 1M KOH çözeltisinde döngüsel voltamogramı ve Pt/C katalizörüne 1M CH_3OH ilave edilmesiyle oluşan döngüsel voltamogram



Şekil 4. 8.SACo/N-CNO+1 M CH_3OH, Pt/C+1 M CH_3OH ve CNO+1 M CH_3OH döngüsel voltamogram sonuçları

Doğrudan metanol yakıt hücresi için kullanılan elektrotlar Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. SACo/N-CNO elektrotta pik potansiyelinin CNO elektrotu ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.2) daha küçük potansiyele- 0.274 V aralığına kaydığı, bu durum ise tasarlanacak yakıt hücresi için daha az enerji kullanılarak daha yüksek akım etkinliğinde bir hücre tasarlandığını göstermektedir. Fakat günümüzde metanol oksidasyon için en yüksek verim Pt/C elektrottan alınmaktadır. Elektrotların elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen If/Ib oranına bakılacak olursa en düşük akım yoğunluğunun Pt/C elektrotta(-0.23mA), If/Ib oranı Pt/C elektrota en yakın olan katalizör ise SACo/N-CNO(-0.63mA) olarak belirlenmiştir. Elde edilen çizelge 4.2'deki bulgulara göre SACo/N-CNO katalizörünün Pt katalizörüne çok yakın sonuç vermesi ile günümüzde doğrudan metanol yakıt hücresinde Pt katalizörüne alternatif olarak kullanılmasında umut vaat etmektedir.

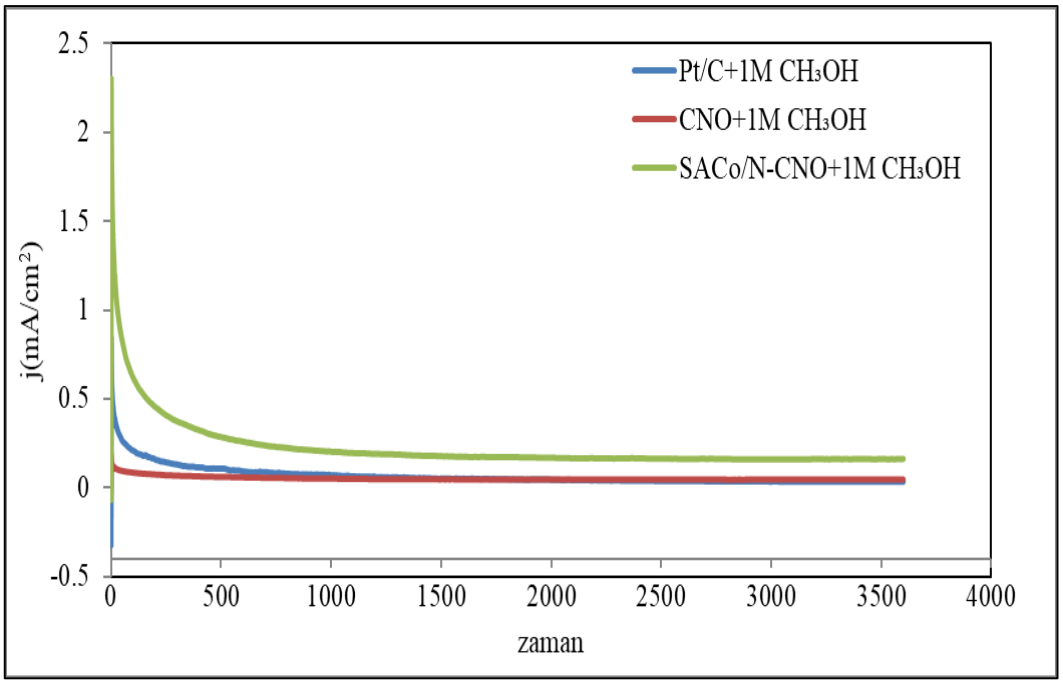
Çizelge 4.2. Üretilen modifiye edilmiş elektrotların DMYH'ler için verimliliklerinin karşılaştırılması (Tarama hızı:50 mV^{-1})

Katalizör	E başlangıç (V)	Ep (V)	If (mA)	Ib (mA)	If/Ib (mA)
CNO	-0.279	-0.238	-0.228	0.329	-0.693
SACo/N-CNO	-0.274	-0.239	-0.226	0.328	-0.637
Pt/C	-0.324	-0.239	-0.08	0.341	-0.234

Anodik akım sinyali, elektrokatalizör üzerindeki CO 'nun uzaklaştırılması ile bağlantılı olduğundan, If/Ib oranı (ileri ve geri anodik tepe akım oranı) CO toleransının değerlendirilmesi ile ilişkilidir. En yüksek If/Ib oranı, elektrokatalizör üzerindeki CO türlerinin en etkili şekilde uzaklaştırılmasını gösterir. CNO için If/Ib oranı-0,693; SACo/N-CNO için-0.637ve Pt/C için ise-0.234 mA sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle, bu sonuçlar Pt/C elektrotun en etkili CO zehirlenme toleransına sahip olduğunu göstermektedir. Ek olarak CNO, SACo/N-CNO ve Pt/C elektrotun metanol oksidasyonu üzerindeki etkilerini anlamak için kronoamperometri (CA) deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. CNO, SACo/N-CNO Katalizörü ve Pt/C için Kronoamperometri Bulguları

Metanol yakıt pillerinde anot katalizörü olarak kullanılacak materyallerin çalışma şartlarında kararlı ve dayanıklı olması gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan anot katalizörlerin 1M CH_3OH içeren 1M KOH çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri Şekil 4.9'de verilmiştir. Şekil 4.9 grafiği incelendiğinde Pt/C katalizörü 3600 saniye sonunda 0.034 mA/cm^2 değerinde, CNO katalizörü ise 0.04 mA/cm^2 değerinde kararlılık sağlamıştır. SACo/N-CNO katalizörü ise CNO ve Pt/C 'a göre yaklaşık 4 kat daha kararlı tutum sergilemiştir. SACo/N-CNO' nun 3600 saniye sonunda 0.163 mA/cm^2 akım değerinde kararlı bir tutum sergilemiştir. Kronoamperometri sonucunda CNO ve Pt/C elektrotlarının akım zaman grafiğinden elde edilen bulguların SACo/N-CNO' ya göre yaklaşık dört kat daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu da SACo/N-CNO sensörünün metanol oksidasyonda diğer elektrotlara göre daha kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Başlangıçta her üç malzeme için akım düşüşü ani olup daha sonra zamanla kararlı-hal sağlanmıştır. Bu da hazırlanan anot katalizörlerin çalışılan ortamda kararlı ve dayanıklı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. SACo/N-CNO, Pt/C ve CNO kronoamperometri bulguları

4.4.Sonuçlar

Elde edilen metanol oksidasyon bulgularına göre;

1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen metanol oksidasyon pik akımı Pt/C elektrot için 4.70 mA/cm^2 iken, 1 M CH_3OH ilavesiyle 4.87 mA/cm^2 değerine, SACo/N-CNO elektrotunun pik akımı 0.659 mA/cm^2 iken, 1 M CH_3OH ilavesiyle 4.61 mA/cm^2 değerine ve karbon nanosoğanın ise pik akımı 0.69 mA/cm^2 iken, 1 M CH_3OH ilavesiyle 3.02 mA/cm^2 akım değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu akım değerlerinden yola çıkarak SACo/N-CNO katalizörünün Pt/C katalizörüne göre çok daha iyi metanol oksidasyon akım değeri sergilediği görülmektedir.

Elektrotların metanol oksidasyonuna karşı gösterdiği direnç, kronoamperometri yöntemi ile belirlenmiştir. Sabit potansiyelde (0.8 V) elektrotların direnç değerleri 1M KOH +1 M CH_3OH çözeltisi içerisinde kıyaslanmıştır. Buna göre diğer sonuçlarla uyumlu olarak en kararlı hal davranışı SACo/N-CNO (0.163mA/cm^2) katalizörü sergilemiştir. Diğer deney katalizörleri olan karbon nanosoğan (CNO) (-0.04mA/cm^2) ve Pt/C (-0.034 mA/cm^2) anot katalizörleri ise 3600 sn sonunda birbirlerine çok yakın kararlı-hal direnci göstermişlerdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada; CNO, SACo/N-CNO ve Pt/C elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik etkisi dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen metanol oksidasyon bulgularına göre;

1 M KOH + 1 M CH_3OH çözeltisi içerisinde elde edilen metanol oksidasyon pik akımı Pt/C elektrot için 4.87 mA/cm^2 iken, SACo/N-CNO elektrotunun pik akımı 4.61 mA/cm^2 ve karbon nanosoğanın ise pik akımı 3.02 mA/cm^2'dir. Bu akım değerlerinden yola çıkarak SACo/N-CNO katalizörünün günümüzde metanol oksidasyonunda en iyi performans elde edilmekte olan Pt/C katalizörüne göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Elektrotların metanol oksidasyonuna karşı gösterdiği direnç, kronoamperometri yöntemi ile belirlenmiştir. Sabit potansiyelde (0.8 V) elektrotların direnç değerleri 1M KOH +1 M CH_3OH çözeltisi içerisinde kıyaslanmıştır. Buna göre diğer sonuçlarla uyumlu olarak en kararlı hal davranışı SACo/N-CNO (0.163mA/cm^2) katalizörü sergilemiştir. Diğer deney katalizörleri olan karbon nanosoğan (CNO) (-0.04mA/cm^2) ve Pt/C (-0.034 mA/cm^2) anot katalizörleri ise 3600 sn sonunda birbirlerine çok yakın kararlı-hal direnci göstermişlerdir.

Oksijen indirgenme reaksiyonları için elde edilen bulguların sonuçları ise şu şekildedir;

Karbon kusurlarından kaynaklı bir aktivite karbon nanotüp yapılarında görülmesine karşın yeterli olmamaktadır. Bu sebeple karbon nanotüp yapılarının modifikasyonuyla bu çalışmada da görüldüğü üzere elektrokatalitik aktivitenin artması sağlanmaktadır. N katkılama işlemi sonrası elde edilen katalizörün CV grafiği incelendiğinde ise (Şekil 3.9) N_2 ortamında, ÇDKNT' de olduğu gibi belirgin bir indirgenme reaksiyonu gözlemlenmez iken O_2' ce zengin elektrolit içerisinde yüksek bir indirgenme akımının ve belirgin bir indirgenme pikinin varlığı saptanmıştır. Elde edilen bu pik akımının modifiye edilmemiş ÇDKNT' den elde edilen pik akımı ile kıyaslandığında iki katından fazla olduğu saptanmıştır. Yani N katkılama işlemi ile ÇDKNT' ün OİR aktivitesinde önemli derecede artış olmuştur.

5 dakika öğütme işlemi ile elde edilmiş N-ÇDKNT-5 dk BM katalizöründen elde edilen OİR pik akımı 1,627 mA/cm^2 iken, bu değer ÇDKNT ve N-ÇDKNT katalizörlerinde sırasıyla 0,552 ve 1,257 mA/cm^2' dır. Yani 5 dakika öğütme işleminin OİR performansını önemli derecede artırdığı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Metanollü yakıt pillerinde kullanılan anot katalizörler, yakıt pillerinin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Genellikle yakıt pilinin Anot kutbunda Pt materyali kullanılmaktadır. Fakat Pt' nin yüksek maliyette olması metanollü yakıt pilleri için dezavantaj konumundadır. Bu yüzden Pt materyali yerine daha düşük maliyette ve yüksek verim elde edilebilen malzemeler geliştirmek amaçlanmıştır. SACo/N-CNO elektrotu Pt' e göre daha düşük maliyette malzeme olarak tez çalışmasında belirlenmiştir ve metanollü yakıt pillerinde kullanılabilecek katalizörler konumundadır.

Oksijen indirgenme reaksiyonlarında yüksek verim elde etmek amacıyla genellikle Pt kullanılmaktadır. Pt maliyetli olması nedeniyle alternatif katalizörler elde etmek amacıyla yapılan tez çalışmasında ÇDKNT'nin modifiye edilmesi ile elde edilen sonuçlar oksijen indirgenme reaksiyonları için umut vaat edici katalizörler konumundadır. N katkılanması ve 5 dakika öğütme işlemi uygulanması ile elde edilen ÇDKNT katalizörü (N-ÇDKNT 5dk BM), OİR için kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

Ada, Ç. (2007). Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi için katalitik elektrot geliştirilmesi,Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, 21-27.

Ahıska, G. (2009). Karbon nanotüplerin elektronik özelikleri,Yüksek Lisans Tezi,*Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,27-29.

Akaydın, B. (2011). Pt ve Sn bazlı ikili ve üçlü nano boyutta elektrokatalizörlerin pem yakıt hücrelerinde oksijen indirgenmesi için incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü*, İstanbul, 42-46.

Alkaya, L., Behçet, R., & İlkılıç, C. (2008). Yakıt pili ve uygulama alanları. *Doğu Anadolu Bölgesi araştırmaları dergisi, 7*(1), 67-71.

Andújar, J. M., & Segura, F. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and sustainable energy reviews, 13*(9), 2309-2322.

Apak, S., Atay, E., & Tuncer, G. (2017). Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century. *International Journal of Hydrogen Energy, 42*(4), 2446-2452.

Apple, A. J. (1998). Fuelcell handbook. *McGraw-Hill*, 140-161.

Arıç, T., Bilgili, M., & Özsunar, A. K. (2019). Numerical analysis of two units PEM fuel cell stack. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7*(4), 999-1001.

Aslan, Ö. (2007). Hidrojen ekonomisine doğru. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 6*(11), 283-285.

Aydın, M. (2007). PEM yakıt pilinin iki boyutlu modellemesi,Yüksek Lisans Tezi,*İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü*, İstanbul,15-16.

Barbir, F. (2005). *Theory and practice of fuel cell* (2 edition ed.). ELSEVIER,USA,8-9.

Barceloux, D. G., & Barceloux, D. (1999). Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 37*(2), 201-216.

Bartelmess, J., & Giordani, S. (2014). Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein journal of nanotechnology, 5*(1), 1980-1998.

Bartkowski, M., & Giordani, S. (2020). Supramolecular chemistry of carbon nano-onions. *Nanoscale, 12*(17), 9352-9358.

Basri, S., Kamarudin, S., Daud, W., & Yaakub, Z. (2010). Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). *International Journal of Hydrogen Energy, 35*(15), 7957-7970.

Basu, S. (2007). 14. Future directions of fuel cell science and technology. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, İndia,1-3.

Benli, M. (2010). Doğrudan metanol yakıt pillerinde ısı ve su yönetiminin deneysel ve teorik olarak incelenmesi,Doktora Tezi,*Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü,*Sakarya,38,

Bıyıkoğlu, A. (2003). Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *GU Journal of Science, 16*(3), 523-542.

Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T. X. H., Kim, N. H., Lau, K.-t., & Lee, J. H. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science, 36*(6), 813-843.

Bozay, A. (2014). Doğrudan metanol yakıt pillerinin elektronik kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde,12-14.

Bron, M., Fiechter, S., Hilgendorff, M., & Bogdanoff, P. (2002). Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes. *Journal of applied electrochemistry, 32*(2), 211-216.

Brouwer, J., Jabbari, F., Leal, E. M., & Orr, T. (2006). Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modeling and experimental validation. *Journal of Power Sources, 158*(1), 213-224.

Burchell, T. D. (1999). *Carbon materials for advanced technologies*: *Elsevier*,Pergamon, U.S.A, 4-5. .

Büyükkaya, F. (2011). Ferrosenli fosfazen bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları,Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,25-26.

Calaminici, P., Carmona-Espindola, J., Geudtner, G., & Köster, A. M. (2012). Static and dynamic polarizability of C540 fullerene. *International Journal of Quantum Chemistry, 112*(19), 3252-3255.

Cao, L., Luo, Q., Liu, W., Lin, Y., Liu, X., Cao, Y., . . . Yao, T. (2019). Identification of single-atom active sites in carbon-based cobalt catalysts during electrocatalytic hydrogen evolution. *Nature Catalysis, 2*(2), 134-136.

Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2000). Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *ChemPhysChem, 1*(4), 162-193.

Choi, H.-J., Jung, S.-M., Seo, J.-M., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J.-B. (2012). Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy, 1*(4), 534-551.

Cividanes, L. S., Simonetti, E. A., Moraes, M. B., Fernandes, F. W., & Thim, G. P. (2014). Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: a comprehensive review. *Polymer Engineering & Science, 54*(11), 2461-2469.

Çakar, S. (2011). Katı oksit yakıt pillerinde kullanılabilir özellikli Nb_2O_5 katkılanmış δ-Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitlerin ince filmlerinin üretilmesi ve karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 8-9.

Çavuşoğlu, A. (2006). Yakıt pilleri ve kullanım alanları,Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa,3-33.

Çetinkaya, M., & Karaosmanoğlu, F. (2003). Yakıt pilleri. *Tesisat Mühendisliği Dergisi, 13*(1), 18-30.

Çınar, Y. (2011). Katı oksit yakıt pili kojenerasyon sistemlerinin konutlarda uygulanması,Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde,8-11.

Demir, M. (2019). Sıcaklığa bağlı olarak polimer elektrolit membran yakıt hücresinin performans analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Batman Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, Batman,22-23

Dikmen, S., & Ergün, Ş. L. (2004). Karıştırmalı bilyalı değirmenler. *Bilimsel Madencilik Dergisi, 43*(4), 3-15.

Dincer, K., Şahin, O., Yayla, S., & Ahmet, A. (2014). Anot tarafı elektrospin metodu İle YSZ+ SDC+ NaCaNiBO ile kaplanmış pem yakıt hücresinin performansının deneysel olarak incelenmesi. *Selçuk-Teknik Dergisi, 13*(1), 12-14.

Dolaş, H. (2014). Bor triflorür dietil Eterat'ın Tiyofen (th) ve türevlerinin elektropolimerizasyonuna etkisi: elektrokimyasal empedans çalışması,*İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul ,22-24.

Dökme, F., & Güven, O. (2014). Bilyalı değirmenlerde hızın performansa olan etkilerinin deneysel olarak incelenmesi. *Engineer & the Machinery Magazine, 55*(657), 39-42.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications. *Academic Press*, San Diego.

Dur, E., Cora, Ö. N., & Koç, M. (2011). Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy, 36*(12), 7162-7163.

Durgun, H. (2015). Diatomit ve zeolit ikameli beton içerisindeki donati korozyonunun elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, *Düzce Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, Düzce,36-38.

Dündar, P. (2018). Katı oksit yakıt pili uygulamalarında kullanılmak üzere kompozit elektrolit sentezi üzerine çalışmalar,Yüksek Lisans Tezi,*Süleyman Demirel Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta,17-18. .

Eapen, D., Suseendiran, S., & Rengaswamy, R. (2016). Phosphoric acid fuel cells. In *Compendium of Hydrogen Energy* (pp. 57-70): Elsevier.

Ebbesen, T. W. (1996). Carbon nanotubes: preparation and properties. *CRC press*, Boca Raton,1-3.

Eggins, B. R. (2002). Chemical sensors and biosensors. *John Wiley & Sons, 2*.

Ekiz, A. (2010). PEM tipi yakıt pilleri için çift kutuplu akış plakalarının modellenmesi,Yüksek Lisans Tezi,*TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,24-25.

Erkan, H. E. (2009). Hidrojen yakıt pili membran elektrot bileşkesinin tasarımı ve yığınlarının iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 10-11.

Ermiş, N. (2013). L-Fenilalanin tayini için moleküler baskılanmış biyosensör hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 29-31.

Fırtına, İ. (2008). ,Doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılacak yeni katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması ,Yüksek Lisans Tezi ,*İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,4-5.

Gorte, R. J., Kim, H., & Vohs, J. M. (2002). Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *Journal of Power Sources, 106*(1-2), 477-478.

Gottesfeld, S., Raistrick, I., & Srinivasan, S. (1987). Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast Nafion film. *Journal of the Electrochemical Society, 134*(6), 1455.

Govindarasu, R., & Somasundaram, S. (2020). Studies on influence of cell temperature in direct methanol fuel cell operation. *Processes, 8*(3), 353.

Guy, O. J., & Walker, K.-A. D. (2016). Graphene functionalization for biosensor applications. *Silicon Carbide Biotechnology*, 85-141.

Gülzow, E. (1996). Alkaline fuel cells: a critical view. *Journal of Power Sources, 61*(1-2), 99-100.

Hacquard, A. (2005). Improving and understanding direct methanol fuel cell (DMFC) performance ,Master's Thesis, *Worchester Polytechnic Institute*, Worchester, MA, USA,16-18.

Hajimolana, S. A., Hussain, M. A., Daud, W. A. W., Soroush, M., & Shamiri, A. (2011). Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and sustainable energy reviews, 15*(4), 1893-1894.

Held, T. J., & Dryer, F. L. (1998). A comprehensive mechanism for methanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics, 30*(11), 805-830.

Henning, T., & Salama, F. (1998). Carbon in the Universe. *Science, 282*(5397), 2204-2210.

Hoogers, G. (2002). Fuel cell technology handbook. *CRC press*, Boca Raton/Florida,1-3.

İlkılıç, C., Öner, C., Aytaç İlkılıç, Z., Deviren, H., & Hazar, H. (2017). Paper presented at the Yakıt pillerinin yapısı, çalışma prensibi ve çeşitleri, *1st International Conference on Energy Systems Engineering*, Karabük, 180-186.

İnan, D. (2013). Histaminin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini ve uygulanması,Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir,13-15.

Iwasita, T. (2002). Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta, 47*(22-23), 3663-3674.

Jacobson, A. J. (2010). Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials, 22*(3), 660-661.

Jaouen, F., Proietti, E., Lefèvre, M., Chenitz, R., Dodelet, J.-P., Wu, G., . . . Zelenay, P. (2011). Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy & Environmental Science, 4*(1), 114-130.

Jia, J., Li, Q., Wang, Y., Cham, Y., & Han, M. (2009). Modeling and dynamic characteristic simulation of a proton exchange membrane fuel cell. *IEEE Transactions on Energy Conversion, 24*(1), 283-291.

Jin, K., Ruan, X., Yang, M., & Xu, M. (2008). A hybrid fuel cell power system. *IEEE Transactions on Industrial Electronics, 56*(4), 1212-1222.

Junoh, H., Jaafar, J., Nordin, N. A. H. M., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., . . . Yusof, N. (2020). Performance of polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cell application: Perspective on morphological structure. *Membranes, 10*(3), 34.

Kaban, S. (2015). Atorvastatin etkin maddesinin farmasötik preparatlarda spektrofotometri ve voltametri yöntemleri ile miktar tayini,*Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 28-29.

Karanfil, G. (2020). Proton değişim membran yakıt hücreleri: Termodinamiği, bileşenleri ve uygulama Alanları. *Mühendis ve Makina, 61*(698), 57-76.

Karaoğlan, M. U., & Kuralay, N. (2014). PEM yakit hücresi modeli. *Engineer & the Machinery Magazine*(657), 51-52.

Kaytakoğlu, S., & Akyalçın, L. Yakıt hücreleri. *ISISAN*, 68-70.

Kirubakaran, A., Jain, S., & Nema, R. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and sustainable energy reviews, 13*(9), 2430-2440.

Kıvrak, H. D., & Berdan, U. (2017). Doğrudan metanol yakıt pili anot katalizörlerinin sentezi ve geliştirilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22*(1), 21-32.

Kobayashi, M., & Shimizu, S. (1999). Cobalt proteins. *European Journal of Biochemistry, 261*(1), 1-3.

Koç, S., Timurkutluk, B., & Çelik, S. (2014). Eğilme dayanımı iyileştirilmiş anot destekli katı oksit yakıt pili geliştirilmesi. *Journal of Aeronautics & Space Technologies/Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 7*(2), 45-46.

Köroğlu, Ç. İ. (2019). Beş hücreli pem tipi yakıt pili tasarımı, üretimi ve deneysel analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Eğitim Enstitüsü*, Sakarya, 14-15.

Köylü Tokgöz, S. (2008). Enerji depolamada polimer modifiye karbon fiber mikro elektrot geliştirilmesi,Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,13-15.

Küçükyıldırım, B. O., & Eker, A. A. (2012). Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları. *Engineer & the Machinery Magazine*(630), 36-37.

Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). Fuel cell systems explained. *2*.

Lefevre, M., Dodelet, J., & Bertrand, P. (2000). O2 reduction in PEM fuel cells: activity and active site structural information for catalysts obtained by the pyrolysis at high temperature of Fe precursors. *The Journal of Physical Chemistry B, 104*(47), 11238-11247.

Linden, D. (1984). Handbook of batteries and fuel cells, *Mc-Graw Hill Publishing Company,* New York.

Maiyalagan, T., Viswanathan, B., & Varadaraju, U. (2005). Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt–Alternate anodes for fuel cell applications. *Electrochemistry Communications, 7*(9), 905-912.

Makar, J., Margeson, J., & Luh, J. (2005). Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications. *Proceedings of the 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications*, 1-10.

McLean, G., Niet, T., Prince-Richard, S., & Djilali, N. (2002). An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy, 27*(5), 507-526.

Mengü, D. (2017). Camsı karbon ve modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlar kullanılarak Sülfametoksazol'ün elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, 22-24.

Mercan, K., Demir, Ç., & Civalek, Ö. Nano ölçekli plakların serbest titreşimi ve tek katmanlı grafen uygulaması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 19*(1), 104-117.

Minh, N. Q. (1993). Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society, 76*(3), 563-588.

Mykhailiv, O., Zubyk, H., & Plonska-Brzezinska, M. E. (2017). Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. *Inorganica Chimica Acta, 468*, 49-66.

Nguyen, T. V., & White, R. E. (1993). A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society, 140*(8), 2178.

O'connell, M. J. (2018). Carbon nanotubes: properties and applications,*CRC press*,1-3.

Oliveira, V., Falcao, D., Rangel, C., & Pinto, A. (2007). A comparative study of approaches to direct methanol fuel cells modelling. *International Journal of Hydrogen Energy, 32*(3), 415-416.

Ormerod, R. M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews, 32*(1), 17-28.

P Panayiotou, G., A Kalogirou, S., & A Tassou, S. (2010). PEM fuel cells for energy production in solar hydrogen systems. *Recent Patents on Mechanical Engineering, 3*(3), 226-235.

Pan, L. S., & Kania, D. R. (1995). Diamond: electronic properties and applications. *Kluwer Academic*, Dordrecht, 1-3.

Perçin, S. (2008). Bazı sülfonamitlerin elektrokimyasal ve kromatografik davranışların incelenmesi,Doktora Tezi,*Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 39-41.

Perry, M. L., & Fuller, T. F. (2002). A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *Journal of the Electrochemical Society, 149*(7), 59.

Pierson, H. O. (2012). Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications. *William Andrew*, New Jersey,2-4.

Rayment, C., & Sherwin, S. (2003). Introduction to fuel cell technology. *Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN, 46556*, 11-13.

Sammes, N., Bove, R., & Stahl, K. (2004). Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. *Current opinion in solid state and materials science, 8*(5), 372-378.

Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P., & Chenitz, R. (2016). Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical reviews, 116*(6), 3594-3657.

Shen, C., Brozena, A. H., & Wang, Y. (2011). Double-walled carbon nanotubes: challenges and opportunities. *Nanoscale, 3*(2), 503-518.

Sheng, X.-L., Yan, Q.-B., Ye, F., Zheng, Q.-R., & Su, G. (2011). T-carbon: a novel carbon allotrope. *Physical review letters, 106*(15), 155703.

Siburian, R., Sihotang, H., Raja, S. L., Supeno, M., & Simanjuntak, C. (2018). New route to synthesize of graphene nano sheets. *Oriental Journal of Chemistry, 34*(1), 182-183.

Siegel, J. S., & Yao-Ting, W. (2014). Polyarenes II. *Springer International Publishing,*, Switzerland,3-5.

Singhal, S. C. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid state ionics, 135*(1-4), 305-313.

Sopian, K., & Daud, W. R. W. (2006). Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renewable energy, 31*(5), 719-727.

Spiegel, C. (2011). *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB* (1 st edition ed.): Elsevier,2-3.

Stauffer, D., Hirschenhofer, J., Klett, M., & Engleman, R. (1998). Fuel cell handbook. *Department of Energy,Federal Energy Technology Center (FETC), Morgantown, WV, and Pittsburgh, PA,1-2*.

Şahin, N. E. (2013). Pem yakıt hücrelerine yönelik nano boyutlu katot katalizörlerinde döner halka disk elektrot çalışmalarının incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,9-16.

Telli, E. (2011). Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması ,Doktora Tezi,*Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 34-35.

Temür, O. (2006). Bitkisel yağlardan bazı metallerin uzaklaştırılmasının voltametrik metotlarla incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya,19-20.

Thomas, J. M. (2012). WR Grove and the fuel cell. *Philosophical Magazine, 92*(31), 3757-3758.

Timurkutluk, B. (2007). Performance anaylsis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell, Yüksek Lisans Tezi, *Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Science*, Ankara, 29.

Tunç, S. (2017). DNA hasarı tayini için grafene dayalı elektrokimyasal biyosensörlerin hazırlanması,Yüksek Lisans Tezi,*Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi*, Ordu,4-5.

Uludağ, P. (2016). Doğrudan metanol yakıt hücresi için membran geliştirilmesi,Yüksek Lisans Tezi,*Anadolu Üniversitesi,Fen Bilimleri Ensititüsü*, Eskişehir, 17-19.

Urhan, B. K. (2021). Co_3O_4/Ni köpük nanokompozitlerinin doğrudan metanol yakıt hücresinde elektrot malzemesi olarak kullanımı. *Journal of the Institute of Science and Technology, 11*(2), 1358-1359.

Uzunoğlu, A. (2011). PEM tipi yakıt hücreleri İçin karbon-silika kompozit destek malzemesi kullanılarak Pt ve Pt-M katalizörlerin sentezlenmesi ve

karakterizasyonu,Yüksek Lisans Tezi,*Gebze Teknik Üniversitesi,Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 10-11.

von Helmolt, R., & Eberle, U. (2007). Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources, 165*(2), 833-834.

Wan, G., Yu, P., Chen, H., Wen, J., Sun, C. j., Zhou, H., . . . Xie, B. (2018). Engineering single-atom cobalt catalysts toward improved electrocatalysis. *Small, 14*(15), 1704319.

Wang, B. (2005). Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources, 152*, 1-5.

Wang, D.-W., & Su, D. (2014). Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science, 7*(2), 576-591.

Wang, S., & Jiang, S. P. (2017). Prospects of fuel cell technologies. *National Science Review, 4*(2), 163-166.

Wasmus, S., & Küver, A. (1999). Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *Journal of Electroanalytical Chemistry, 461*(1-2), 14-31.

Westbrook, C. K., & Dryer, F. L. (1979). Comprehensive mechanism for methanol oxidation. *Combustion Science and Technology, 20*(3-4), 125-140.

Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M., & Olabi, A.-G. (2016). Advances in stationary and portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy, 41*(37), 16509-16511.

Wort, C. J., & Balmer, R. S. (2008). Diamond as an electronic material. *Materials today, 11*(1-2), 22-28.

Yang, L., Shi, L., Wang, D., Lv, Y., & Cao, D. (2018). Single-atom cobalt electrocatalysts for foldable solid-state Zn-air battery. *Nano Energy, 50*, 691-698.

Yang, Q., Xiao, Z., Kong, D., Zhang, T., Duan, X., Zhou, S., . . . Wang, S. (2019). New insight to the role of edges and heteroatoms in nanocarbons for oxygen reduction reaction. *Nano Energy, 66*, 104095-104096.

Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M., & Aydın, S. (2017). Yakıt pili teknolojisi. *Technological Applied Sciences, 12*(4), 187-188.

Zengin, Y. (2019). Yakıt hücresinde hidrojen tüketiminin zamana bağlı değişiminin incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi,*Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Batman,13-14.

Zhang, L., & Xia, Z. (2011). Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C, 115*(22), 11170-11176.