

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALKALİ DOĞRUDAN ETANOL YAKIT PİLLERİ İÇİN MoO_2
 Mo_2C DESTEKLİ NİKEL İÇEREN ANOT KATALİZÖRÜ
GELİŞTİRİLMESİ**

**EMİNE SENA KAZAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2019**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ DOĞRUDAN ETANOL YAKIT
PİLLERİ İÇİN MoO₂ Mo₂C DESTEKLİ
NİKEL İÇEREN ANOT KATALİZÖRÜ
GELİŞTİRİLMESİ

EMİNE SENA KAZAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE

2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF MoO₂ Mo₂C
SUPPORTED NICKEL-CONTAINING
ANODE CATALYST FOR ALKALINE
DIRECT ETHANOL FUEL CELLS**

EMİNE SENA KAZAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri...Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .03../.01../2019 tarih ve 2019../02... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından .15../.01../2019. tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Sema KAZAN.....'ın tez çalışmasıKonya Mühendisliği.....Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. M. Bayraktarlı

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Cüpdem Tasdelen
Yıldırım

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep CİĞERÖĞLÜ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Temiz, çevre dostu ve ekonomik bir yakıt olan etanol aynı zamanda çok yüksek bir teorik enerji yoğunluğuna sahiptir. Gelecek vaadeden bir alternatif enerji üretim sistemi olan Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri ise etanolden elektrik enerjisi üretmek için önem arz eder. Yenilenebilir ve sürdürülebilir bu enerji üretim sistemindeki asıl sorun, yakıt olarak kullanılan etanoldeki C-C bağlarının etkin bir şekilde kırılmamasıdır. Etanoldeki C-C bağlarının etkin bir şekilde kırılabilmesi için uygun bir anot katalizörüne ihtiyaç vardır. Uygun anot katalizörü, ekonomik, iletken, katalitik zehirlenmelere karşı dayanıklı, çevre dostu, kolay elde edilebilen ve en önemlisi de etanolün oksidasyon reaksiyonu kinetiğini hızlandıracak şekilde olmalıdır. Bu bağlamda tez kapsamında saf Ni, Ni/C, Ni-MoO₂/C, Ni-Mo₂C/C ve Ni-MoS₂/C anot katalizörlerinin, elektro katalitik aktiviteleri Döngülü Voltametri (CV) ile incelenmiştir. CV deneylerinde bileşik kap sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde karşıt elektrot ve çalışma elektrodu bileşik kabın iki ayrı kısmında bulunmakta ve bu iki kısmı bir anyon değiştiricim membran ayırmaktadır. Bu sistem, üçlü elektrot sistemi ile kıyaslandığında yakıt piline daha çok benzemektedir. Döngülü Voltametri denemeleri sonucu, katalizörlerin alkali ortamdaki etanol oksidasyon reaksiyonu performansları sırasıyla; Ni (17.5 mA/cm²), Ni-MoS₂/C (95-5) (22 mA/cm²), Ni/C (70-30) (27 mA/cm²), Ni-MoS₂/C (80-20) (56 mA/cm²), Ni-Mo₂C/C (75-25) (62 mA/cm²) şeklindedir. Destek olarak kullanılan Mo bileşikleri ile saf Ni ve Ni/C katalizörlerine göre çok daha yüksek performanslar elde edilmiştir. Yüksek performans gösteren bu katalizörler ile Membran Elektrot Bileşkeleri hazırlanmış ve anodik polarizasyon denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde sentezlenmiş katalizörler ile ticari Pt Black karşılaştırılmış ve her bir denemede üç ayrı ticari membran denenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pili, Anot Katalizörü, Nikel, Mo₂C, MoS₂, MoO₂.

SUMMARY

Ethanol is a clean, eco-friendly, economical fuel, and has a very high theoretical energy density. One of the promising alternative energy generation system Direct Ethanol Fuel Cells are important for generating electrical energy from ethanol. The main problem with this renewable and sustainable energy generation system is that the C-C bonds in ethanol used as fuel cannot be effectively broken. In order to break the C-C bonds in ethanol effectively, an appropriate anode catalyst is required. The suitable anode catalyst should be economical, conductive, resistant to catalytic poisoning, environmentally friendly, easily obtainable and most importantly, to accelerate the oxidation reaction kinetics of ethanol. In this context, electro catalytic activities of pristine Ni, Ni/C, Ni-MoO₂/C, Ni-Mo₂C/C and Ni-MoS₂/C anode catalysts have been investigated by Cyclic Voltammetry (CV) in the scope of the thesis. In the CV experiments, compound vessel system was used. In this system, the counter electrode and the working electrode are located in two separate compartments of the compound vessel and these two compartments are separated by an anion exchange membrane. This system is more similar to the fuel cells compared to the three-electrode system. As a result of CV experiments, catalysts' ethanol oxidation reaction performances in alkaline media were pristine Ni (17.5 mA/cm²) < Ni-MoS₂/C (95-5) (22 mA/cm²) < Ni/C (70-30) (27 mA/cm²) < Ni-MoS₂/C (80-20) (56 mA/cm²) < Ni-Mo₂C/C (75-25) (62 mA/cm²) respectively. Much higher performance was achieved with the Mo compounds used as support than the pure Ni and Ni/C catalysts. Membrane Electrode Assemblies were prepared and anodic polarization experiments were performed with these high performance catalysts. In these experiments, commercial Pt Black was compared with catalysts synthesized and three commercial membranes were tested in each experiment.

Key Words: Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells, Anode Catalyst, Nickel, Mo₂C, MoS₂, MoO₂.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini aktaran, tez çalışmam sırasında her zaman yardımcı olan, motive eden, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU'na,

Emeklerini, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyerek yanımda olan ve hayat boyu yol gösteren annem Zeynep KAZAN'a, babam Prof. Dr. Halim KAZAN'a ve kardeşlerim Ayşenur ve Mevlüde Sıla KAZAN'a,

Tez çalışmalarımı yürütmemde yardımcı olan sayın Prof. Dr. Nihal BEKTAŐ'a, teşekkürlerimi borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1.GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve İçeriği	2
2. YAKIT PİLLERİ	4
2.1. Yakıt Pili Yapısı ve Tarihçesi	4
2.2. Yakıt Pili Nedir?	5
2.2.1. Yakıt Pillerinin Avantajları ve Kullanım Alanları	6
2.3. Yakıt Pili Yapısı	7
2.4. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması	9
2.4.1. Alkali Yakıt Pili	10
2.4.2. Fosforik Asit Yakıt Pili	11
2.4.3. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili	11
2.4.4. Doğrudan Metanol Yakıt Pili	13
2.4.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili	13
2.4.6. Katı Oksit Yakıt Pili	14
2.5. Doğrudan Etanol Yakıt Pili	15
2.5.1. Doğrudan Etanol Yakıt Pilinin Tarihçesi	15
2.5.2. Doğrudan Etanol Yakıt Pili Nedir?	16
2.5.2.1. Asidik DEYP	18

2.5.2.2. Alkali DEYP	20
2.6. Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pillerinde Asıl Sorun	22
2.7. Doğrudan Etanol Yakıt Pili İçin Yapılmış Çalışmalar	25
3. DENEYSEL YÖNTEM	45
3.1. Materyal ve Metot	45
3.2. Katalizörlerin Sentezlenmesi	46
3.2.1. Kullanılan Materyaller	46
3.2.2. MoO ₂ Sentezi	47
3.2.3. MoS ₂ Sentezi	47
3.2.4. Ni-Mo ₂ C/C, Ni-MoO ₂ /C ve Ni-MoS ₂ /C Sentezi	47
3.3. Fiziksel Karakterizasyon	48
3.4. Döngülü Voltametri (CV)	54
3.4.1. Saf Ni ile yapılan CV denemeleri	57
3.4.2. Ni/C (70-30) ile yapılan CV denemeleri	57
3.4.3. Ni-MoO ₂ /C ile yapılan CV denemeleri	58
3.4.4. Ni-Mo ₂ C/C ile yapılan CV denemeleri	61
3.4.5. Ni-MoS ₂ /C ile yapılan CV denemeleri	64
3.5. Anodik Polarizasyon	67
3.5.1. Membranların Modifikasyonu ve MEA Hazırlanması	67
3.5.2. Anodik Polarizasyon Deneyleri	69
4. SONUÇLAR	73
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Ag/AgCl	: Gümüş/Gümüş Klorür
°C	: Santigrat
cm ²	: Santimetrekare
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
dk	: Dakika
E ^o	: Standart Elektrot Potansiyeli
E ^o _a	: Anodik Elektrot Potansiyeli
E ^o _c	: Katodik Elektrot Potansiyeli
EtOH	: Etanol
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
K	: Kelvin
KOH	: Potasyum hidroksit
kW	: Kilowatt
kg	: Kilogram
M	: Molar
mg	: Miligram
mA	: Miliamper
mL	: Mililitre
mΩ	: Miliohm
Mo	: Molibdenyum
Mo ₂ C	: Molibdenyum karbid
MoO ₂	: Molibdenyum dioksit
MoS ₂	: Molibdenyum disülfid
mW	: Miliwatt

nm	:	Nanometre
N ₂	:	Azot
N ₂ H ₄ .H ₂ O	:	Hidrazin (mono) hidrat
NaBH ₄	:	Sodyum borhidrit
NaCl	:	Sodyum klorür
NaOH	:	Sodyum hidroksit
Ni	:	Nikel
O ₂	:	Oksijen
O ²⁻	:	Oksijen İyonu
OH ⁻	:	Hidroksil İyonu
Pt	:	Platin
Pd	:	Paladyum
W	:	Watt
µl	:	Mikrolitre
V	:	Volt
Ω	:	Ohm
\$:	Amerikan Doları
A	:	Membranın Kesit Alanı
AA	:	Asetik asit
AAL	:	Aset aldehit
ADEYP	:	Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pili
AEM	:	Anyon Değişirici Membran
AYP	:	Alkali Yakıt Pili
BL	:	Destek Tabakası
CMS	:	Karbon Mikroküre
CL	:	Katalizör Tabakası
CEM	:	Katyon Değişirici Membran
CV	:	Döngülü Voltametri
DAYP	:	Doğrudan Alkol Yakıt Pili

DAAYP	:	Doğrudan Alkali Alkol Yakıt Pili
DEYP	:	Doğrudan Etanol Yakıt Pili
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DL	:	Difüzyon tabakası
DMYP	:	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
EKYP	:	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
EOR	:	Etanol Elektro Oksidasyon Reaksiyonu
FAYP	:	Fosforik Asit Yakıt Pili
FTIR	:	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
GO	:	Grafen oksit
GDL	:	Gaz difüzyon tabakası
HH	:	Hidrazin Hidrat
KMC	:	Kinetik Monte Carlo Simülasyonu
KOYP	:	Katı Oksit Yakıt Pili
L	:	Membranın Kalınlığı
MEA	:	Membran Elektrot Bileşkesi
MWCNT	:	Multi Duvarlı Karbon Nano Tüp
NHE	:	Normal Hidrojen Elektrot
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
ORR	:	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
PEM	:	Polimer Elektrolit Membran
PEMYP	:	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
R	:	Membranın iç direnci
rGO	:	İndirgenmiş grafen oksit
SOM	:	Küçük Organik Molekül
YSZ	:	İtriya-Dengeli Zirkonya
YP	:	Yakıt Pili

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: MEA Katmanları.	8
2.2: a) Katyon Değiştirici Membranlı DEYP, b) Anyon Değiştirici Membranlı DEYP.	9
2.3: Etanolün oksidasyona uğrarken izlediği basamaklar.	23
2.4: MoS ₂ ve Grafitin benzer yapıları.	42
3.1: CV denemelerinde kullanılan VersaSTAT3 (Princeton Applied Research) potansiyostat.	46
3.2: a) Mo ₂ C, b) MoO ₂ , c) MoS ₂ ve d) Vulcan XC72 XRD analizi sonuçları.	49
3.3: a) MoS ₂ ve b) Vulcan XC72 XRD analizi sonuçları.	50
3.4: a) Saf Ni ve b) Ni-C(70-30) XRD analizi sonuçları.	51
3.5: Ni-MoO ₂ /C elektro katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.	52
3.6: Ni-Mo ₂ C/C elektro katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.	53
3.7: Ni-MoS ₂ /C elektro katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.	53
3.8: CV denemelerinde kullanılan Camısı Karbon Elektrot (CHI Instruments).	55
3.9: Bileşik Kap Düzenegi – I.	56
3.10: Bileşik Kap Düzenegi – II.	56
3.11: Saf Ni ve Ni/C (70-30) elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.01V/s tarama hızında, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Saf Ni, b) Ni/C (70-30).	57
3.12: Saf Ni ve Ni/C (70-30) elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.01V/s tarama hızında, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Saf Ni, b) Ni/C (70-30).	58
3.13: Ni-MoO ₂ /C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoO ₂ /C (95-5), b) Ni-MoO ₂ /C (90-10), c) Ni-MoO ₂ /C (85-15).	59

3.14:	Ni-MoO ₂ /C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoO ₂ /C (95-5), b) Ni-MoO ₂ /C (90-10), c) Ni-MoO ₂ /C (85-15).	60
3.15:	Ni-Mo ₂ C/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.01V/s tarama hızında, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-Mo ₂ C/C (95-5), b) Ni-Mo ₂ C/C (90-10), c) Ni-Mo ₂ C/C (85-15), d) Ni-Mo ₂ C/C (80-20), e) Ni-Mo ₂ C/C (75-25), f) Ni-Mo ₂ C/C (70-30).	62
3.16:	Ni-Mo ₂ C/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-Mo ₂ C/C (95-5), b) Ni-Mo ₂ C/C (90-10), c) Ni-Mo ₂ C/C (85-15), d) Ni-Mo ₂ C/C (80-20), e) Ni-Mo ₂ C/C (75-25), f) Ni-Mo ₂ C/C (70-30).	63
3.17:	Ni-MoS ₂ /C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoS ₂ /C (95-5), b) Ni-MoS ₂ /C (90-10), c) Ni-MoS ₂ /C (85-15), d) Ni-MoS ₂ /C (80-20), e) Ni-MoS ₂ /C (75-25), f) Ni-MoS ₂ /C (70-30).	65
3.18:	Ni-MoS ₂ /C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoS ₂ /C (95-5), b) Ni-MoS ₂ /C (90-10), c) Ni-MoS ₂ /C (85-15), d) Ni-MoS ₂ /C (80-20), e) Ni-MoS ₂ /C (75-25), f) Ni-MoS ₂ /C (70-30).	66
3.19:	Ev Yapımı Hot Press.	68
3.20:	Kullanılan 4 uçlu bir düzlemsel (trouhg-plane) iletkenlik hücresi (Erdes Technology).	71
4.1:	Ni-MoO ₂ /C elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.	73
4.2:	Ni-MoS ₂ /C elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.	74
4.3:	Ni-Mo ₂ C/C elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.	75

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt Pilleri ve özellikleri.	10
2.2: Düşük sıcaklıkta doğrudan yakıt hücresi reaksiyonunda farklı yakıtların karşılaştırılması.	17
2.3: Asidik DEYP ve Alkali DEYP'nin karşılaştırılması.	21
2.4: Asidik DEYP ve alkali DEYP'nin avantaj ve dezavantajları.	22
2.5: Anot katalizörü olarak soy metallerin/bileşiklerinin/alaşımalarının kullanıldığı ADEYP çalışmaları.	31
2.6: Anot katalizörü olarak oda sıcaklığında soy metallerin/ bileşiklerinin/ alaşımalarının kullanıldığı EOR çalışmaları.	34
2.7: Soy metal içermeyen geçiş metalleri ile EOR için yapılan çalışmalar.	38
2.8: Soy metal içermeyen geçiş metalleri ile yapılan ADEYP çalışmaları.	39
3.1: Katalizör kombinasyonlarındaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri.	48
3.2: Ni-MoO ₂ /C elektro katatalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.	60
3.3. Ni-Mo ₂ C/C elektro katatalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.	64
3.4: Ni-MoS ₂ /C elektro katatalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.	67

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu ve yükselmekte olan refah seviyesi, enerji tüketim yoğunluğunun artmasına yol açmıştır. Dolayısıyla enerjinin hem temini hem de kullanımını sırasına/sonrasında karşılaşılan zorluklar da artmıştır. Günümüzde enerji üretiminde büyük çoğunlukla karbon içeren petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil enerji kaynakları kullanılmaktadır.

Fosil enerji kaynaklarının kullanılması bir takım problemleri beraberinde getirmektedir. Bu yakıtların yanması ile açığa çıkan emisyonların zehirlidir ve bu emisyonların atmosferdeki derişimi arttıkça sera etkisi, asit yağmurları gibi ekolojik dengeyi bozacak şekilde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu fosil enerji kaynaklarının kullanılmasından kaynaklanan bir diğer sorun bu enerji kaynaklarının tükenebilir oluşudur. Enerji tüketimin büyük bir hızla artması ve fosil yakıtların artan talebi karşılayamamakla beraber çevre kirliliği ve küresel ısınma gibi ciddi sorunlara yol açması, alternatif enerji üretim yöntemlerinin büyük önem kazanmasına neden olmaktadır.

Alternatif bir yakıttan istenen temel karakteristikler özetle; yüksek ısıl değer, zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilme ve ekonomiklik olarak ifade edilebilir. Yakıt pilleri de bu tanıma uyabilecek, gelecek vadeden bir alternatif enerji sistemidir. Kimyasal yakıtta depolanmış enerjiyi yanma olmadan elektrik enerjisine çevirebilen bu sistemler, bu çevrimde herhangi bir ara elemana ihtiyaç duymazlar. Sessiz, verimli, ekonomik ve çevreyle uyumlu çalışabilirler.

Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri ise, yakıt olarak çevre dostu etanolün elektro oksidasyona uğraması ile elektrik enerjisi üretimini sağlayan enerji üretim sistemlerindedir. Alkali ortamda daha iyi performans gösteren bu sistemin, veriminin artması için uygun bir anot katalizörüne ihtiyaç vardır.

Günümüze değin çoğunlukla Platin (Pt), Paladyum (Pd) gibi nadir bulunan soy metaller denemiştir. Bu maddeler hem pahalı hem de elektro oksidasyon sonucu oluşabilecek ara maddeler tarafından kolayca zehirlenebilen, dayanıksız maddelerdir. Dolayısıyla ticarileşebilme açısından soy metallerin kullanımı uygun değildir. Bu nedenle hem ekonomik hem dayanıklı hem de en az soy metaller kadar yüksek

performans sergileyebilecek katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu bağlamda alkali ortamda kararlılık sergileyebilen ekonomik geçiş metalleri dikkat çekmektedir.

Geçiş metalleri arasında Nikel, ekonomik, kolay elde edilebilen, dayanıklı ve iyi katalitik özelliklere sahip olduğu için dikkat çekmektedir. Nikelin, diğer geçiş metali bileşikleriyle oluşturduğu katalizör kombinasyonları ise yine katalitik etkinin artması ve maliyetin düşürülmesi açısından önem arz etmektedir. Alkali doğrudan etanol yakıt pilleri için sentezlenmiş anot katalizörlerinin elektrokatalitik aktivitesinin ölçülmesi için Döngülü Voltametri (Cyclic Voltammetry- CV) Metodu kullanılmaktadır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmanın amacı, Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri (ADEYP) için en az soy metaller kadar iyi sonuç gösterebilen, düşük, dayanıklı ve verimli anot katalizörlerinin sentezlenmesidir. Bu amaçla, ADEYP için Nikel, Mo₂C, MoS₂ ve MoO₂ içeren ve katalizör desteği olarak karbon siyahının (Vulcan XC72- Cabott Corporation) kullanıldığı katalizör kombinasyonları poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Katalizör kombinasyonlarında toplam katalizör ağırlığı sabit tutularak, bu ağırlık içerisindeki karbon desteğin ağırlıkça miktarı sabit tutularak, Nikel ve Molibden bileşiğinin ağırlıkça oranları değiştirilmiştir. Buna göre her bir katalizör kombinasyonunun, alkali ortamda elektro katalitik testler sonunda, en iyi sonuç veren ağırlık oranı belirlenmiştir.

Sentezlenen katalizör kombinasyonlarının fiziksel karakterizasyonları X-Işını Kırınım analizi (XRD X-Ray Diffraction) ile belirlenmiştir. Her bir maddenin toplam katalizör ağırlığı içerisindeki miktarının değişimi, XRD sonuçlarına yansımıştır. Elektro katalizörlerin katalitik aktivitelerinde CV yöntemiyle bakılmıştır. Nikel içeren her bir katalizör öncelikle 0.1 M NaOH içeren ortamda üçlü elektrot sistemi ile aktifleştirilmiştir. Ardından bileşik kap sistemi ile elektro katalitik performansları incelenmiştir. Bileşik kap sistemi ile yapılan CV denemelinin en önemli farkı, bu sistemde bir yakıt pilinde olduğu gibi bir membranın kullanılmasıdır. Bu çalışmada kullanılan membran anyon değiştirici bir membrandır. CV denemeleri sonucu en iyi performansı gösteren anot katalizörler ile Membran Elektrot Bileşkesi (Membrane Electrode Assembly- MEA) oluşturulacak ve ticari Pt Black katalizör ile

karşılaştırılacaktır. Ayrıca MEA oluşturmak için 3 ayrı ticari membran kullanılacak ve sonuçları kıyaslanacaktır.

Literatürde Ni, Mo₂C, MoS₂ ve MoO₂ maddelerini bir arada içeren bir anot katalizörü bulunmamaktadır. Ayrıca teorik hesaplamalar bu konuda somut öngörüler üretememektedir. Dolayısıyla, halen denenmemiş katalizör sistemleri üzerinde yapılacak deneysel çalışmalarla elde edilecek yeni veriler, uygulamada pratik faydaları yanında, katı-hal kataliz teorilerinin geliştirilmesi/sınanması ve öngörü yeteneklerinin yükselmesi için de faydalı olacaktır.

2. YAKIT PİLLERİ

2.1. Yakıt Pili Yapısı ve Tarihçesi

Yakıt hücresi (YP) tarihi, 1839'da suyun elektrolizinde deneyler tamamlayan Sir William Robert Grove'la başlar. 1839'da ilk yakıt hücresi, Galli bir yargıç, mucit ve fizikçi olan Sir William Robert Grove tarafından tasarlanmıştır. Sir William Robert Grove, hidrojen ve oksijeni bir elektrolit varlığında karıştırarak elektrik ve su üretmiş, daha sonra yakıt hücresi olarak bilinen bu buluş, yararlı olacak kadar elektrik üretememiştir.

1889'dan yirminci yüzyılın başlarına kadar birçok kişi kömür veya karbonu doğrudan elektriğe dönüştürebilecek bir yakıt pili tasarlamaya çalışmıştır. Ancak bu girişimler başarısız olmuştur, çünkü malzemelere ve elektriğe dair yeterli bilgi birikimi bulunmamaktaydı.

Hidrojen yakıt hücresinde meydana gelen, suyun elektriği kullanarak hidrojen ve oksijene ayrışması(su elektrolizi) olan ters süreç, yakıt hücresinden yıllar önce, 1800'de İngiliz bilim adamları Sir Anthony Carlisle ve William Nicholson tarafından keşfedilmiştir. Deneyleri için bir Volta pil kullanmışlardır. Bir çift iletken telin bir ucunu akünün elektrotlarına, diğer ucu ise bir tuzlu su çözeltisine batırmışlardır. Suyun bir iletken olarak hareket ederek elektrotların uçlarında hidrojen ve oksijen gazı biriktirdiğini gözlemlemişlerdir.

1893'te, Friedrich Wilhelm Ostwald, bir yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin bağlantısını deneysel olarak belirlemiştir: elektrotlar, elektrolit, oksitleyici ve indirgeyici ajanlar, anyonlar ve katyonlar. Ostwald, yakıt hücrelerindeki fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarla ilgili öncü çalışmaları sayesinde Grove'un gaz aküsünün bulmacasını çözmüştür. Yakıt hücrelerinin kimyası hakkındaki araştırması, bu alandaki daha fazla araştırmanın temelini oluşturmuştur. 1896'da William W. Jacques ilk çalışan yakıt hücresini geliştirmiştir. Mond ve Langer, kömürün yakıt olarak kullanılmasıyla, Grove'un sadece saf hidrojenin yakıt olarak kullanılabileceği argümanlarının aksine, yakıt hücreleri için bir hidrojen kaynağı olarak kullanılabileceğini fark etmişlerdir. Mond, Langer ve Ostwald, hidrojenin kömür gibi

ortak bir yakıt haline geleceğine ve yirminci yüzyılın elektrokimyasal çağın başlangıcı olacağına inanmaktaydılar.

1932'de Cambridge mühendislik profesörü Francis Bacon, Mond ve Langer'ın ekipmanlarını ilk Alkali yakıt pilini geliştirmek için değiştirmiş ve ilk başarılı yakıt pilini geliştirmiştir. Yakıt olarak hidrojeni, oksitleyici olarak oksijeni ve alkali elektrolit ortamda nikel elektrotları kullanmıştır. 1952'de Bacon ve bir iş arkadaşı 5 kW yakıt hücresi sistemi üretmiştir.

YP teknolojisindeki büyük artış NASA'dan gelmiştir. 1950'lerin sonlarında NASA'nın uzay görevleri için elektrik üretmenin kompakt bir yoluna ihtiyacı vardı. Nükleer enerji çok tehlikeliydi, piller çok ağırdı ve güneş enerjisi çok hantaldı. Cevap YP idi. Hem Alkali hem de polimer elektrolit yakıt hücreleri Apollo, uzay aracı programlarında yeteneklerini göstermiştir [Andújar and Segura, 2009].

Şu anda beş büyük yakıt hücresi türü vardır:

- Alkali Yakıt Pili (AYP)
- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEM)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

2.2. Yakıt Pili Nedir?

Enerji için artan talepler, çevre kirliliğine ve artan fosil yakıt maliyetlerine ilişkin kaygılarla birleştiğinde, temiz ve verimli güç kaynakları için büyük ihtiyaçlar ortaya çıkmaktadır. Isı motorlarının enerji dönüşümü verimliliği Carnot döngüsü sınırlaması (tipik olarak $< \%35$) ile sınırlı olduğundan, küçük organik moleküllerin (Small Organic Molecules- SOM) elektrokimyasal oksidasyonu, yüksek termodinamik verime ($\%70$ 'ten fazla) ve düşük CO_2 emisyonuna sahip olması nedeniyle cazip hale gelmektedir. Bu küçük organik moleküllerden elektrik enerjisi elde etmek için yakıt pilleri kullanılmaktadır.

Yakıt pilleri, yakıt enerjisini yanma olmaksızın yüksek bir verimle doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen elektrokimyasal sistemlerdir. Bu enerji çevriminde ara

basamakların olmaması, standartların belirttiği emisyonların çok altında çalışmaları ve süregelen elektrik üretim sistemlerinden farklı olarak hareketli parça içermemeleri, yakıt pillerini daha ekonomik ve verimli sistemler olmalarının nedenlerindedir [Meibuhr, 1966].

Termodinamik verimlerinin çok yüksek olmasının yanı sıra, yakıt, ölçü/boyut esnekliği sağlayan, katı atık ve gürültü problemi olmayan ayrıca çevreye minimum seviyede emisyon yayan, uzun ömürlü sistemlerdir. Çalışma prensibi açısından piller ve akülerle benzerlik gösterse de yakıt pilleri, açık sistemlerdir, şarj edilmeye ihtiyaç duymaz ayrıca sürekli yakıt ve oksitleyici sağlandığı takdirde elektrik üretimine devam eder. Yakıt olarak hidrojen, hidrokarbonlar ve alkoller, oksitleyici olarak ise hava, klor vs. kullanılabilir.

2.2.1. Yakıt Pillerinin Avantajları ve Kullanım Alanları

YP teknolojisi, malzeme açısından en talepkar olanıdır ve aşağıdakilerden kaynaklanan potansiyel pazar rekabetçiliği için geliştirilmiştir. Ve çeşitli başlıklar altında günümüz enerji üretim sistemleri ile karşılaştırıldığında birçok avantajının olduğu görülmektedir. Enerji güvenliği açısından, yağ tüketimini azaltmak, petrol ithalatını azaltmak, ülkenin mevcut elektrik arzının miktarını arttırmak, düşük işletme maliyetine sahiptir, yakıt hücresi sisteminin verimliliği, enerji faturasını büyük ölçüde azaltacaktır.

Sabit güç üretimi açısından, yedek jeneratörler, dizel motorlar veya kesintisiz güç kaynağının aksine sürekli güç üretir, yüksek kullanılabilirliğe/güvenilirliğe sahip, yüksek kaliteli güç üretebilen, isteğe bağlı buhar/sıcak su kojenerasyonu sağlayabilen, 50 ila 1000 °C arasında değişen çalışma sıcaklığına sahip, uzun raf ömrü olan bir sistemdir.

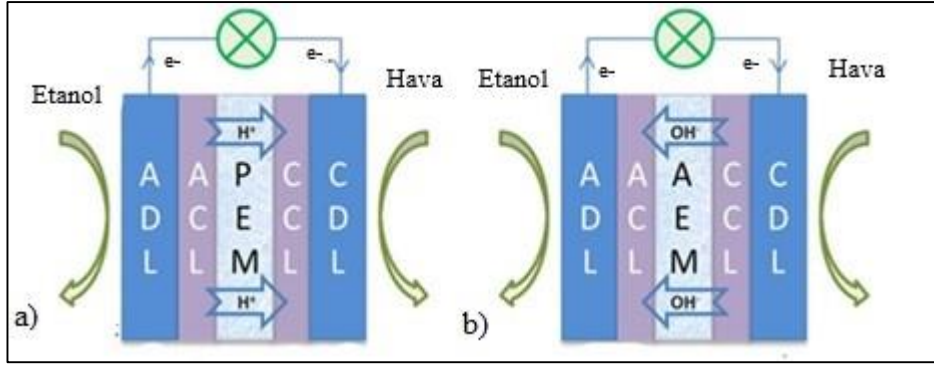
Yakıt seçimi açısından ise hem temiz hemde esnektir, doğalgaz, propan, bütan, biyogaz, propan, metanol ve dizel yakıt kullanılabilir. Temiz emisyonlar açığa çıkar, çevre dostudur, 1998 Amerikan temiz otobüs standartlarına göre 100–1000 kat daha temizdir. Geleneksel yanmalı güç santrallerine kıyasla 180 ton/yıl CO₂ üretimini önler, NO ve SO₂'nin çevreye salınmasını önler, karbondioksit emisyonlarını 2 milyon kg/yıl'dan fazla azaltabilir, 77 ton / yıl petrol eşdeğeri ithalatını önler.

Ayrıca düşük gürültülü bir sistemdir, yakıt hücresi yakınlarında normal konuşma mümkündür, ses yalıtımı veya işitme korumasına gerek kalmamaktadır, yanmalı motorlarla kıyaslandığında, yüksek verime sahiptir, sabit ve taşınabilir güç potansiyeli vardır, mevcut yakıtın %50-70'ini elektriğe çevirir (ısı geri kazanımıyla %90), yakıt maliyetlerini azaltır ve doğal kaynakları korur.

Düşük gürültü ve kolayca yakıtı kullanma yeteneği ile YP jeneratörleri işletme sıcaklıklarına ulaşmak için gerekli olan önemli süreden dolayı şebeke uygulamalarında güç sağlamak için en uygun sistemdir ve büyük ölçekli santrallerden, küçük evlere kadar geniş uygulama alanlarına sahip olabilirler. Büyük ölçekli güç santralleri ve taşınabilir/acil güç jeneratörleri gibi birçok uygulamada kullanılabilirler. En çok ihtiyaç duyulan kullanım alanları ise sabit uygulamalar ve yüksek güç güvenilirliği: konutlar, hastaneler, bankalar, sanayi bölgeleri, bilgisayar tesisleri, çağrı merkezleri, internet ve telekomünikasyon ağları, bilgi işlem merkezleri ve yüksek teknoloji üretim tesisleri, resepsiyon veya diğer elektronik cihazlardan yararlanabilecek acil durum hizmetleri, emisyonun en aza indirilmesi veya ortadan kaldırılması: kentsel alanlar, endüstriyel tesisler, havaalanları, sıkı emisyon standartlarına sahip bölgeler, şebeke şebekesine sınırlı erişim: kırsal veya uzak bölgeler, maksimum şebeke kapasitesi, dizel jeneratörü yerine elektrik gücü için YP kullanımı, zararlı emisyonlardan kaçınma, çevreyi korumaya yardımcı olma, biyolojik atık gazlar: Atık arıtma tesisleri, yakıt hücreleri atık gazları elektriğe dönüştürebilir ve minimum çevre müdahalesiyle ısıtılabilir. Taşımayla ilgili uygulamalar da ise çoğu araç üreticisi, şu anda araştırma, geliştirme veya test için yakıt hücresi araçlarını kullanmaktadır [Stambouli, 2011].

2.3. Yakıt Pili Yapısı

Temel olarak yakıt hücreleri anot, katot ve bunların arasında yer alan seçici geçirgen bir membrandan oluşur. Çok tabakalı bir yapı olan Membran Elektrot Bileşkesi (Membrane Electrode Assembly - MEA) sırasıyla; bir anot difüzyon tabakası (Diffusion Layer - DL), bir anot katalizör tabakası (Catalyst Layer - CL), bir membran (Anyon Değiştirici Membran (AEM) veya Katyon Değiştirici Membran (CEM)), bir katot CL ve bir katot DL'dan oluşur. Buradaki anot ve katot difüzyon tabakaları, geçirgen ve gözeneklidir ayrıca, karbon bez ya da karbon kâğıdından yapılmış bir astar



Şekil 2.2: a) Katyon Değiştirici Membranlı DEYP, b) Anyon Değiştirici Membranlı DEYP.

2.4. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

Yakıt pilleri, çalışma sıcaklık aralığına göre; düşük ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler. Fakat günümüzde daha çok bu sınıflandırma yerine yakıt pillerinin elektrolit kısmını oluşturan malzemenin cinsine göre bir sınıflandırma yapılmaktadır. Bu çeşitlilik temel çalışma prensibini etkilemez, ancak performansları çalışma koşulları ve uygulama alanlarının farklılaşmasına yol açar.

Uygulamada en sık karşılaşılan, kullanılan elektrolitlere göre yakıt pili çeşitleri şunlardır:

- Alkalın Yakıt Pili (AYP)
- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEM)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)
- Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

Tablo 2.1: Yakıt Pilleri ve özellikleri.

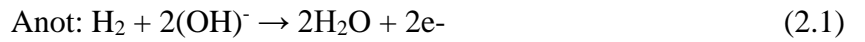
Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektriksel Verim (%)	Yakıt/Oksitleyici
AYP	Potasyum Hidroksit Çözeltisi	Oda Sıcaklığı-250	60-70	H ₂ /O ₂
PEM	Polimer İletken Elektrolit Membran	Oda Sıcaklığı-80	40	H ₂ /O ₂ , hava
DMYP	Polimer Elektrolit Membran	Oda Sıcaklığı-130	20-30	CH ₃ OH, Hava
FAYP	Sıvı Fosforik Asit	160-220	55	Doğal Gaz, Biyo Gaz, H ₂ / O ₂ , Hava
EKYP	Alkali Karbonatlar	620-660	65	Doğal Gaz, Biyo Gaz, Kömür Gazı, H ₂ / O ₂ , Hava
KOYP	Erimiş Alkali Metal Karışımı	800-1000	60-65	Doğal Gaz, Biyo Gaz, Kömür Gazı, H ₂ / O ₂ , Hava

2.4.1. Alkali Yakıt Pilleri (AYP)

İlk geliştirilen yakıt pillerinden biri olan Alkali yakıt pillerinin, sabit elektrolitli ve çevrimli elektrolitli olmak üzere iki türü bulunmaktadır. AYP’de yüksek (250 °C) ve düşük (< 120 °C) sıcaklıklarda elektrolit olarak sırasıyla ağırlıkça %85 ve %35-50

KOH çözeltisi kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklı alkali sistemler oda sıcaklığında da çalışabilirler ve diğer yakıt pillerinden daha yüksek voltaj verimine sahiptirler.

Elektrotlarda karbon ve plastik kullanılabilir ve bu nedenle düşük maliyetlidirler. Ayrıca birçok malzemeye iyi uyum sağlayabilirler ve dolayısıyla uzun işletim ömrüne (15000 saat) sahiptirler. Ancak üretim ve kullanımlarında bazı sıkıntılar bulunmaktadır. Anotta kullanılan Ni ve katotta kullanılan Ag katalizörler ile güç üretimi düşüktür. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlı olmaları nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildirler [San vd., 2001]. Alkali yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



2.4.2. Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)

1990’larda ticarileşmeye başlayan FAYP’nin günümüzdeki kullanım alanlarının hedefi güç santrali uygulamalarıdır. Çalışma sıcaklık aralığı 150-220 °C’dir ve elektrolit olarak derişik (~ %100) fosforik asit çözeltisi kullanılmaktadır. Elektrotlarda katalizör olarak bir soy metal olan Platin (Pt) kullanılmaktadır. Platini desteklemek amaçlı ise gözenekli yapıda bulunan grafit kullanılmaktadır. Pt katalizörün CO ile zehirlenmesi sorun yaratmaktadır. Ancak, bu asidik ortamda oksijenin indirgenme reaksiyonu kinetiği çok yavaş ilerlediğinden, elektro katalizör olarak soy metal kullanımı zorunluluğu oluşmakta ve bu da sistemin maliyetini yükseltmektedir.

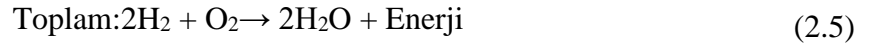
Fosforik asidin iletkenliğini artırmak için, bu sistemler yüksek sıcaklıkta çalıştırılmaktadır. Günümüzde 200 kW’lık güç üretim kapasitesine sahip FAYP’ler bulunmaktadır.

2.4.3. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP)

İlk olarak General Electric tarafından 1950’li yıllarda bulunan bu teknoloji, o zamanlarda ilk kez NASA tarafından Gemini uzay aracında kullanılmıştır.

Günümüzdeki kullanım alanı ise otomotiv sektöründedir, içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve kullanılmaktadır.

Yakıt olarak hidrojenin ve oksitleyici olarak oksijenin kullanıldığı bu yakıt pili türünde membran proton değiştirici özelliğindedir. PEM yakıt pillerinde, elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. Bu membran, poli[perflorosulfonik] asit veya Nafion™'dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolaylıkla diğer tarafa geçebilir, ancak elektronların geçişi mümkün değildir. PEM yakıt pili elektrotları üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



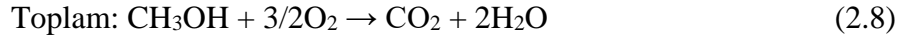
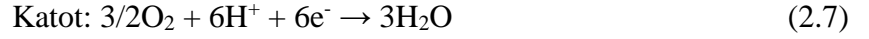
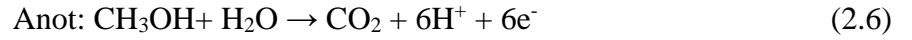
PEM yakıt pilleri ortalama 80 °C sıcaklıkta çalışmaktadırlar ve bu sıcaklık, gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için yeterince yüksek olmadığı için elektrotlar ince platin tabakaları ile desteklenmektedirler.

Yüksek güç yoğunluğu, hızlı çalışma, yüksek verimlilik vb. gibi çekici özelliklere sahip olan PEMYP umut verici bir temiz enerji üretim teknolojisidir. PEMYP gelişiminde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Katalizör yüklemesi önemli ölçüde azaltılmış, güç yoğunluğu artırılmış ve prototip PEMYP araçları başarıyla test edilmiştir. Yakıt olarak hidrojenin kullanılması, enerji üretimi için dünya ekonomisine önemli katkı sağladığı düşünülmektedir.

Avantajlarının yanı sıra, bu teknolojinin kullanım alanını sınırlayan birkaç faktör vardır. İlk olarak, katalizör ve membran malzemelerinin pahalı olmasından kaynaklanan yüksek fiyattır. Bir diğeri düşük sıcaklıklarda çalışmasından dolayı oluşabilecek CO ve diğer safsızlıklardan kaynaklanan zehirlenmelere yakıt olarak karşı saf hidrojen kullanımını zorunludur. Bu önemli iki problem üzerinde çalışmalar son hızıyla devam etmektedir [Çetinkaya ve Karaosmanoglu., 2005].

2.4.4. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMYP), PEM yakıt pillerinin bir çeşididir. Aynı zamanda bir ön işleme ihtiyaç duyulmadan metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan bir yapıya sahiptir. Metanol, anotta CO₂ ve hidrojen iyonlarına ayrılır. Sonra hidrojen iyonları standart PEM yakıt pillerinde olduğu gibi oksijen ile reaksiyona girer. DMYP tipi yakıt pillerinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Bu hücreler, 120 °C civarında bir çalışma sıcaklığına sahiptir. Verimleri ise %40 civarındadır. Metanolün düşük sıcaklıkta CO₂ ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt pillerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, doğal olarak fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMYP için büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Ayrıca metanolün toksik bir yakıt olması da bir dezavantajdır. Avantajları ise sıvı yakıt kullanımına olanak sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olmasıdır.

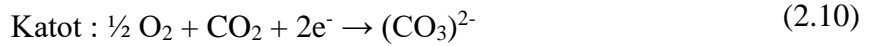
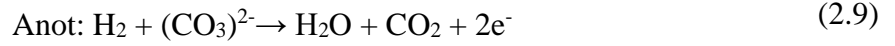
Geliştirilme aşamasında olan DMYP teknolojisi, gelecekte cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynakları için potansiyel bir güç kaynağı olarak görülmekte ve bu tip yakıt pilleri üzerindeki çalışmalar son hızıyla devam etmektedir [Çetinkaya ve Karaosmanoglu, 2005].

2.4.5. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)

Elektrolit olarak Na, K, Li gibi alkali metal karbonatlarının karışımı veya Li₂CO₃- K₂CO₃ kullanılmakta, elektrolit destek malzemesi olarak ise LiAlO₂ seramik matrisi kullanılmaktadır. Erimiş karbonat yakıt pilinde iyon transferi CO⁻² iyonları ile

sağlanmaktadır. 600-700 °C gibi yüksek çalışma sıcaklık aralığına sahip EKYP, bu sıcaklıklarda çok iletken ergimiş bir karbonat tabakasının oluşumuyla iyonik iletkenliği sağlar. Yüksek verimli bu sistemde açığa çıkan ısı, buhar türbinlerinde yeniden kullanılabilir.

Daha önceleri anot malzemesi olarak Pt, Pd veya Ni kullanılmaktaydı. Ancak günümüzde anot olarak çoğunlukla Ni-Cr kullanılmaktadır. Katot olarak ise Li-Ni oksit kullanılmaktadır. EKYP’de görülen asıl sorun, yakıt pili yığınları arasında oluşan karbonlaşmalardır. Karbonlaşmanın ise termal yalıtkanlığa sahip malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum yakıt pili yığınları arasında kısa devre oluşumuna sebebiyet verir [Çetinkaya ve Karaosmanoglu, 2005]. Erimiş karbonatlı yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar:



2.4.6. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Bir anot, bir katot ve aralarında bulunan bir elektrolitten oluşan katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak katı seramik kullanır. Kullanılan seramiklerden en yaygını itriya-dengeli zirkonya (Yttrium-stabilized zirconia/YSZ)’dir. Yakıt olarak hidrojen, CO vs.ve oksitleyici olarak hava(oksijen) kullanıldığı yakıt pillerine SOYP denir.

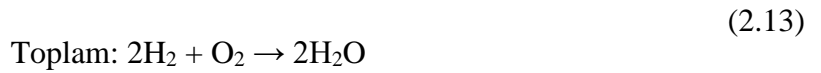
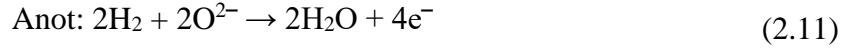
Katod bölgesinde havadan veya direk olarak sağlanan oksijen, oksijen iyonuna (O^{2-}) indirgenmektedir. Seramik tabanlı elektrolit bu iyonların iki elektrot arasında geçişine izin vermektedir. Anot bölgesinde ise hidrojen ve karbon monoksit, katottan gelen O^{2-} iyonu ile oksitlenmektedir.

Katı oksit yakıt pilinde temel elektrokimyasal reaksiyonlar gözenekli elektrot tabakalarında meydana gelmektedir. Gözenekli elektrot tabakaları hem katalizör görevi yapan elektronik iletken hem de iyonik iletken olan ve birbirlerine tane sınırlarında bağlanmış ısı genleşme katsayıları farklı parçacıklardan oluşmaktadır.

Parçacıkların sıcaklık gradyentleri veya farklı bir nedenden dolayı kırılmaları elektron ve iyon hareketini engellemekte ve performansı önemli ölçüde düşürmektedir.

Çalışma sıcaklığı çok yüksek olduğundan katalizörlere ihtiyaç duymaz. Bu nedenle bu hücreler diğerlerine göre daha düşük maliyetlidir. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 800-1000 °C arası değişmektedir. Hücrenin bu sıcaklıkta çalışmasının nedeni itriya- dengeli zirkonya seramiğin bu sıcaklıkta iyon iletkenliğinin kanıtlanmış olmasıdır.

Katı oksit yakıt hücresinin güç verimi %50 ile %60 arasında değişirken açığa çıkan ısının da yakalanarak kullanılmasıyla verim %80'e kadar çıkar. Katı Oksit Yakıt Hücresinin reaksiyonları ise şu şekildedir:



2.5. Doğrudan Etanol Yakıt Pili

2.5.1. Doğrudan Etanol Yakıt Pili'nin Tarihçesi

Grove, 1839'da, hidrojen ve oksijenden gelen kimyasal enerjinin, yüksek verimlilikle doğrudan doğruya elektrik enerjisine dönüştürülebileceğini göstermiş ve yakıt hücresi teknolojisinin temellerini atmıştır.

Prensip olarak, yakıt hücreleri, yanıcı Carnot motorlarına kıyasla kimyasallardan temiz enerji üretimi için ümit vaat eden bir teknolojiyi temsil etmektedir. Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi (yakıt) daha yüksek enerji verimliliği ile elektrik enerjisine, yani elektrik enerjisinde %45, toplam enerjide %90 (elektrik ve ısı üretimi), toplam verim %40'a varan yanmalı motorlara kıyasla dönüştürür. Ek olarak, yakıt pilleri, kirlenici maddelerin düşük emisyon oranına sahip değildir.

2000 yılından beri farklı dönemlerde doğrudan etanol yakıt pillerinin (DEYP) durumunu bildiren çok sayıda makale ve kitap bölümü bulunmaktadır. 2002 yılına

kadar, DEYP'ler, proton değişim membran yakıt hücrelerinin üzerinde yapılan önemli ilerlemelere dayanılarak tasarlanmıştır. Bu çalışmalardaki ana motivasyon, doğrudan alkollü yakıt hücrelerinin (DAYP'lerin) hantal ve pahalı yakıt dönüştürücülere olan ihtiyacı ortadan kaldırarak teknolojinin mobil uygulamalar için kullanılmasına izin vermesidir. Ancak, DAYP'lere yapılan bu geçiş, aşağıdakiler gibi başka sorunları ortaya çıkarmıştır:

- Düşük yakıt verimliliğine yol açan alkollerin karmaşık ve eksik oksidasyonu,
- Alkol geçişi, (özellikle metanolün proton değişim membranlardan geçişi).

Bu zorluklar o zamandan beri aktif araştırmanın odak noktası olmuştur. Çoğu araştırmacı doğrudan metanol yakıt hücrelerine ve asidik doğrudan etanol yakıt pillerine odaklanmıştır. C-C bağının bölünmesi durumunda DEYP'lerin DMYP'lerden daha fazla umut verici olduğu kabul edilmiştir. C-C bağının kırılması, alkali koşullarda asidik ortamlara göre daha uygun bulunmuştur, çünkü OH türleri, etanol dehidrojenasyonunu kolaylaştıran bir protonu kolayca kabul etmektedir. Bu bulgu, doğrudan alkol alkali yakıt hücrelerine (DAAYP'ler) ilgi uyandırmıştır.

2005 yılında, Varcoe ve Slade, alkali anyon değişim membranlarını bildirdiler ve bunu takiben, 2007'de Tsivadze tarafından Platinsiz düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri hakkında raporlar alınmıştır. [Monyoncho et al., 2018]

2.5.2. Doğrudan Etanol Yakıt Pili Nedir?

Yakıt olarak etanolün, oksitleyici olarak ise havanın kullanıldığı yakıt pilleri Doğrudan Etanol Yakıt Pili (DEYP) adını alır. Etanol yüksek teorik enerji yoğunluğuna (8.00 kWh/kg) sahip ve karbon nötral bir yakıt olması sayesinde, yenilenebilir ve temiz enerji üretimi için büyük önem arz eder.

Günümüze değin Doğrudan Alkol Yakıt Pillerinde çoğunlukla etanol ve metanol kullanılmıştır. Tablo 2.2'de düşük sıcaklıkta doğrudan yakıt hücresi reaksiyonunda farklı yakıtların karşılaştırılması verilmiştir. Etanol ve metanolü karşılaştıracak olursak, metanol yanıcı, zehirli, yenilenemeyen bir yakıttır. Ayrıca teorik enerji yoğunluğu ise 6.09 kWh/kg'dır. Düşük sıcaklıkta doğrudan yakıt hücresi reaksiyonları

arasında, yakıt olarak hidrojen ve metanole kıyasla, etanol birkaç nedenden ötürü daha ümit verici bir yakıttır.

Tablo 2.2: Düşük sıcaklıkta doğrudan yakıt hücresi reaksiyonunda farklı yakıtların karşılaştırılması.

	Hidrojen	Metanol	Etanol
Enerji Yoğunluğu(kWh/kg)	32.8 ^[a] 0.42 ^[b]	6.1	8
Kaynama Noktası (°C)	-253	65	78
Zehirlilik ve Güvenlik	Yanıcı	Çok Zehirli	Zehirsiz
Depolanma	Zor	Kolay	Kolay
Kaynak	Fosil Yakıtlar (Metan)	Fosil Yakıtlar	Şeker, Biyokütle
25 °C'deki Verim ^[c]	83%	97%	97%

[a] Hidrojen Gazının teorik enerji yoğunluğu

[b] 340 atm basınçta kompreslenmiş Hidrojen gazının enerji yoğunluğu

[c] Termodinamik verim tam yanmayla entalpi değişiklikleri başına Gibbs Serbest enerjisinin değişikliklerine eşittir.

İlk olarak, etanol daha az toksiktir; İkincisi, nispeten daha yüksek kaynama noktası nedeniyle etanolün depolanması ve taşınması kolaydır; Üçüncü olarak, etanol, tam oksidasyon üzerine on iki elektron transferinin doğasına bağlı olarak daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir; Dördüncü olarak, etanol, şeker ve selüloz içeren ham

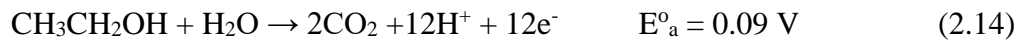
maddelerden büyük miktarlarda üretilebildiğinden, önemli bir enerji kaynağı olarak nitelendirilmiştir.

Ayrıca etanolün metanole göre nasyon membranlardan geçişi çok daha azdır ki bu da katotta gerçekleşen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (Oxygen Reduction Reaction- ORR) verimini artırır. Metanolün yakıt olarak kullanıldığı durumlarda elektrolit ortamı asidiktir bu nedenle Pt gibi soy metal bazlı anot katalizörleri kullanılmaktadır, dolayısıyla bu da sistemin maliyetini artırmaktadır. DEYP, çalışma ortamının pH değerine bağlı olarak asidik DEYP veya alkali DEYP olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Asidik DEYP de, proton değişim membran (PEM) kullanılırken, alkali DEYP anyon değiştirici membran (AEM) kullanılır.

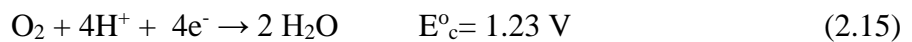
2.5.2.1. Asidik DEYP

Asidik DEYP' de düşük pH değerlerinde çalışılır ve membran olarak Proton Değiştirici Membran (Proton Exchange Membrane -PEM) kullanılmaktadır. Genel olarak en yaygın kullanılan ticari membran, Nafion membrandır. PEM'in kullanım amacı, protonları anottan katotta işlevsel olarak iletmek ve fiziksel olarak anot ve katot arasında bir ayırıcı olmasıdır. Asidik DEYP'nin çalışma prensibi teorik olarak şu şekildedir:

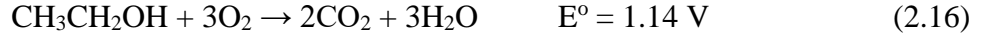
Etanol çözeltisi, anot akış alanından anot katalizör tabakasına iletilir; burada etanol, elektronlar, protonlar ve karbon dioksit' i üretmek üzere oksitlenir.



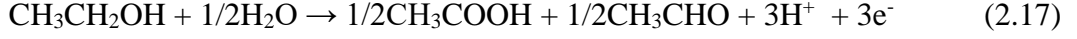
Katod üzerinde, oksijen / hava, katot akış alanından beslenir ve katot difüzyon tabakası üzerinden katot katalizör tabakasına aktarılır. Burada oksijen, PEM vasıtasıyla anottan gelen protonlar ve dış devreden gelen elektronlar ile reaksiyona girer ve aşağıdaki reaksiyona göre su oluşturur:



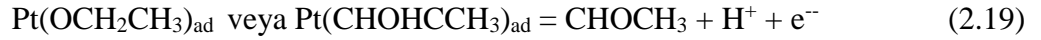
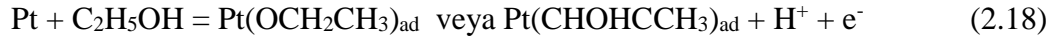
Dolayısıyla net/overall reaksiyon:



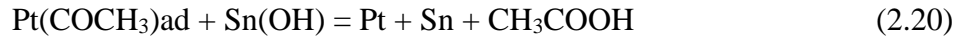
şeklinde. Ancak günümüzde, var olan/ kullanılan katalizörler ile bu sonuç elde edilemez ve etanol CO₂'ye kadar oksidize edilemez. Bunun yerine yan ürün olarak:



reaksiyonuna göre aset aldehit veya asetik asit oluşmaktadır. Ve bu yan ürünlerin varlığı performansın çok düşmesine neden olmaktadır. Reaksiyon verimini artırmak amacıyla Pt bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Literatürde Asidik DEYP için en iyi anot katalizörünün Pt ve Sn kombinasyonu ile elde edildiği belirtilmiştir. [Liu and Zhang, 2009] Platin katalizör varlığında, etanol platinin aktif bölgelerine adsorbe olur ve



reaksiyonuna göre Asetaldehit'e (AAL) dönüşür. Kalay varlığında ise su, Pt'den daha düşük potansiyellerde aktive edilebilir ve bazı OH ürünleri kalayın aktif bölgelerinde oluşabilir. Dolayısıyla oluşan AAL ile kalayın aktif bölgelerinde oluşan OH ürünleri Asetik Asit (AA) oluşturur.



Sn, etanolün elektro-oksidasyon verimini artırmaktadır, ancak CO₂ seçiciliğini azaltmaktadır, dolayısıyla EOR sonucu asetik asit ara ürünü elde edilmekte ve bu da ortamın pH değerini düşürmektedir. Kalayın kuvvetli asidik ve bazik ortamda kararlılık sorunu da vardır. Dolayısıyla kullanılan Sn miktarının %10-20 arasında olması önerilmiştir. Asidik ortamda Pt₃Sn/C-PtRu/C anot katalizörü ile 90 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta bile 96 mW/cm² gibi bir değer elde edilmiştir. Üstelik bu

güç yoğunluğuna ulaşmak için çok miktarda Pt katalizör kullanılmıştır. Platin çok pahalı bir katalizördür. Ayrıca katalitik zehirlenmeye karşı dayanıklılığı düşüktür [Liu and Zhang, 2009].

Asidik DEYP anot katalizörü olarak soy metal bazlı pahalı katalizörler kullanılmaktadır. Dolayısıyla çok miktarda kullanılmasıyla yüksek performans alınsa dahi ekonomik olmaması ticarileşmesinin önünü kesmektedir. Ticarileşmemesinin yanı sıra etanolün asidik ortamdaki elektro oksidasyon kinetiğinin yavaş olması nedeniyle, anot katalizör araştırmaları Alkali DEYP (ADEYP) üzerine yoğunlaşmaktadır.

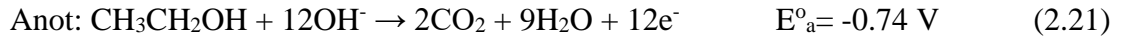
2.5.2.2. Alkali DEYP (ADEYP)

PEM yerine alkali bir anyon değiştirici membran (AEM) kullanılması durumunda, alkali ortamda hem etanolün yükseltgenme reaksiyonunun (Ethanol Oxidation Reaction- EOR) hem de oksijenin indirgenme reaksiyonunun (Oxygen Reduction Reaction- ORR) kinetiğinin hızlandığı ve buna bağlı olarak hücre performansının geliştiği görülmüştür. AEM'nin (tipik olarak Tokuyama A201), anot ve katot arasında bir ayırıcı olarak işlev görmesine ilaveten, işlevsel olarak katottan anota hidroksil iyonlarını iletmediğini belirtmek gerekir. Tipik olarak, kuarternize (dörtlü) hidrokarbon AEM'ler, ADEYP'lerde kullanılır.

Benzer şekilde, anot ve katot katalizör tabakası ise genellikle EOR ve ORR için katalizör ve iyonomer karışımı içerir. Alkali DEYP'lerde anot destek tabakası olarak genellikle nikel köpük kullanılmakta ve bu da sulu çözeltinin toplu taşınmasını kolaylaştırmaktadır. Katotta difüzyon tabakası olarak genellikle karbon bezi veya karbon kâğıdı kullanılır. ADEYP çalışma prensibi şu şekilde açıklanabilir:

Yakıt anot kısmına beslenir, önce anot difüzyon tabakasına, sonra anot katalizör tabakasına geçer ve burada EOR gerçekteşir. Burada etanol teorik olarak 12 adet elektron, su ve karbon dioksit üretmek üzere oksitlenir. Yakıt çözeltisindeki su, EOR' dan üretilen su ile birlikte membranın içinden katoda doğru yayılırken, üretilen elektronlar katoda dışardan (external) geçerler. Katotta, katot akış sahası tarafından sağlanan oksijen/hava, katot difüzyon tabakasından geçerek, katot katalizör tabakasına taşınır ve burada oksijen, elektronlar ve anottan gelen su ile birleşerek OH⁻ iyonlarını

üretir. Daha sonra, üretilen OH⁻ iyonları, etanol EOR için membrandan anota doğru iletilir. Teorik reaksiyonlar şu şekildedir:



Alkali DEYP’de yüksek pH aralıklarında çalışılmaktadır. Ayrıca bu sistem soy metal olmayan, geçiş metalleri gibi ucuz metal katalizörlerinin kullanımına da olanak sağlar. Asidik ortamda çözünen geçiş metallerinin, alkali ortamda çözünmemesi yani dayanıklı olması ayrıca daha düşük sıcaklıklarda bile Pt gibi soy metallere göre daha yüksek katalitik aktivite gösterebilmesi (60°C’de 185 mW/cm² güç yoğunluğu [Liu and Zhang, 2009]) ADEYP’nin asidik DEYP’ye göre çok daha üstün olduğunu göstermektedir. Karşılaştıracak olursak:

Tablo 2.3: Asidik ve Alkali DEYP karşılaştırılması.

	Alkali DEYP	Asidik DEYP
Faradayik verim (%)	37 - 54	20 - 25
0.5 V için Enerji verimliliği (%)	16 - 23	10 - 15
Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	180	96

Asidik ortamın aksine, alkali ortamdaki yük taşıyıcılar (OH⁻), her iki molekülü de anoda geri çeker ve böylece membrandan etanol ve su geçişleri azaltılmış olur.

Tablo 2.4: Asidik DEYP ve alkali DEYP'nin avantaj ve dezavantajları.

Doğrudan Etanol Yakıt Pili Tipi	Kullanılan Membran	Avantaj	Dezavantaj
Asidik	PEM	Yüksek güç yoğunluğu, hızlı start-up, kirlenmeye daha az duyarlı, yüksek iyon iletkenliği	Membrandan yüksek yakıt geçirgenliği ile ORR performansının düşmesi, Pahalı soy metaller dışında anot katalizörü kullanılamaması
Alkali	AEM	Soy metal içermeyen katalizörlerin kullanılabilmesi ile maliyetin azaltılması, Membrandan katoda daha az yakıt geçişi ile ORR performansının daha yüksek olması	Karbonatların oluşumu, Daha düşük iyonik iletkenlik

2.6. Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pillerinde Asıl Sorun

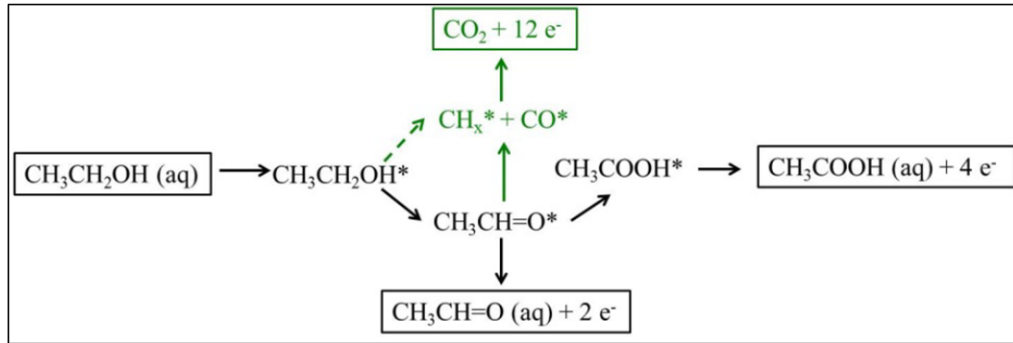
DEYP'lerin çok çalışılan hidrojen ve metanol yakıt hücrelerine göre birkaç avantajı vardır:

- Etanol, şu anda kullanılan benzin altyapısını büyük ölçüde kullanılabileceğinden, işleme tesislerinin yatırımını azaltan toksik olmayan bir sıvıdır,
- Etanol uygun bir şekilde biyokütleden üretilebilir, bu nedenle artan atmosferik CO₂'yi azaltan, karbon nötr bir yakıttır,

- Etanol C-C bağı olan en küçük alkoldür, bu nedenle C-C bağı içeren daha büyük alkollerin elektro-oksidasyonu için bir model olarak kullanılabilir,
- Etanol, CO₂'ye tamamen oksitlenirse, metanolden daha yüksek bir enerji yoğunluğu ortaya çıkarır, çünkü anodik reaksiyonunun tamamlanması ile molekül başına 12 elektron verebilir [Monyoncho et al., 2018].

Etanol elektrooksidasyon reaksiyonu kinetikleri alkali koşullarda daha hızlı olmasına rağmen, etanolün CO₂'ye tam oksidasyonu için etkili bir katalizör, gözden geçirilmiş literatürde önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. 30 yıldır süren aktif araştırmalardan sonra bile, C – C bağı kırılmak için hala seçici bir katalizör bulunamamıştır.

Birçok avantaja sahip bu sistemdeki verimin düşük olmasına neden olan etken kullanılan yakıttaki C-C bağlarından kaynaklanır. Etanolde bulunan C-C bağlarını kırmak çok güçtür. Bu nedenle EOR ile etanol CO₂'e kadar oksitlenemez ve dolayısıyla teorik olarak hesaplanan 12 e⁻ elde edilemez. Alkali ortamdaki EOR ürün analizi, döngülü voltametri ve NMR spektroskopisi ile kombine edilmiş yerinde Fourier transform infra-red (FTIR) spektroskopisi kullanılarak geniş bir şekilde araştırılmıştır. Analiz, var olan katalizörler ile EOR'un alkali ortamdaki ana ürününün asetik asit (asetat) olduğunu göstermektedir. Asidik ortamın aksine, alkali ortamda, asetaldehit nihai üründen ziyade aktif bir ara maddedir.



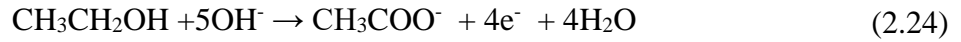
Şekil 2.3: Etanolün oksidasyona uğrarken izlediği basamaklar (Yeşil renkli mekanizma ulaşılmak istenen mekanizmadır, ancak pratikte bu reaksiyon gerçekleşmemektedir.).

Doğrudan etanol yakıt hücresi sistemleri umut vadeden sistemler olmasına karşın, etanolün tam oksidasyon reaksiyonu, molekül başına 12 elektron gerektirir ve

bu da pratikte tam olarak gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte, etanol oksidasyonu yalnızca Şekil 2.3'te gösterildiği gibi sırasıyla sadece 2 veya 4 elektron içeren asetaldehit veya asetik asitte ilerlemektedir [Teng, 2013].

DEYP'lerde, EOR ve ORR reaksiyonları sonucu, 1.14 V'luk bir teorik hücre voltajı üretilir. Ancak, uygulamada, etanolün asetik aside (alkali ortamda asetata) kısmen oksitlendiği bilinmektedir. Şekil 2.3'te gösterildiği asetik asit oluşumunun standart potansiyeli, reaksiyon yolunun yaklaşık 0.4 V'luk (CO₂ ve asetik asit "üretimi" için ideal potansiyel arasındaki fark) potansiyel kayıplara yol açtığını göstermektedir [Monyoncho et al., 2018]

Etanolün 4 elektronlu bir yolla asetik asite (asetata) elektro oksidasyonu, ADEYP'lerin Faradik verim kaybının, etanolün CO₂'e tamamlanmasıyla 12 elektron salan mekanizmaya kıyasla %66.7 kadar yüksek olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla, etanolün CO₂'e komple elektro oksidasyonu ADEYP'lerde zorlu bir konudur [An et al., 2015].



Bu nedenle, son teknoloji ürünü katalizörler ile ADEYP'lerdeki gerçek tepkime şu şekildedir:



Bu durum ADEYP performansının düşmesine sebep olur. Bu nedenle, ADEYP'lerin geliştirilmesine ilişkin daha önceki çabalar, esasen yüksek iletkenliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Mevcut olan iyon iletkenlerin ve katalizörlerin kullanılmasının yanı sıra, etanole bir alkali (örn., NaOH ve KOH) ilavesi, ADEYP'lerin önemli ölçüde yüksek performans göstermesini mümkün kılar.

ADEYP'lerin rekabet avantajı, malzemelerin maliyet etkinliğidir. Alkali DEYP'lerin maliyetinin (612 \$/kW), asidik DEYP'lerden (3369 \$/kW) çok daha düşük olduğu tahmin edilmektedir. Birim güç başına düşük maliyet elde edebilme açısından karşılaştırıldığında, asidik DEYP'lerde Pt bazlı katalizörler ve Nafion membranlar kullanılmakta, alkali DEYP'lerde ise soy metal olmayan ekonomik geçiş metallerinden oluşan katalizörler ve alkali elektrolit membranlar (örneğin, Tokuyama

tarafından A201) kullanılmaktadır. Bu nedenle, ticarileşebilme konusunda düşük maliyetli alkali DEYP' ler, daha pahalı asit DEYP' lere daha rekabetçidir [An et al., 2015].

2.7. Doğrudan Etanol Yakıt Pili için Yapılmış Çalışmalar

Aşağıda, etanolün alkali ortamda elektro-oksidasyonu üzerine, çeşitli elektro katalizörlerle yapılmış olan çalışmalar özetlenmiştir:

C-C bağlarının kırılması için yapılan bir çalışmada, [Choi and Liu, 2009] etanolün, Rh(111) üzerinde dekompozisyon reaksiyonunun mekanizmasını Periyodik yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ve Kinetik Monte Carlo (KMC) simülasyonları ile incelemiştir. Çalışmada yapılan hesaplamalara göre, etanolün ayrışması C ve CO' in üretilmesine yol açmaktadır. Ayrıca yine bu hesaplamalara göre, Rh üzerindeki etanolün yakılması için en büyük engel, C-C bağ kırılması değil, Rh (111) üzerindeki C kontaminasyondur. Güçlü C-Rh etkileşimi Rh katalizörünü devre dışı bırakabilir. Rh'un, Pt ve Pd ile alaşımlarının oluşması, C-Rh etkileşimini zayıflamasına neden olarak, C' nun Rh' dan ayrılmasını kolaylaştırabilir ve deneysel bulgulara uygun olarak etanolün yanmasını kolaylaştırır.

Rodyum ile yapılan bir başka çalışma ise Shen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Alkali ortamda CO₂ seçiciliğini iyileştirmek için karbon destekli PtRh katalizörlerini sentezledi ve Rh yüzeyinde etanolün ayrışması için C-C bağ kırığının tercih edilen yolağı olduğunu önermiştir [Shen et al., 2010]. Ancak Rodyum, yüksek derecede zehirli ve kanserojen bir yapıya sahiptir, üstelik çok pahalıdır. Dolayısıyla ticarileşmesi pek muhtemel değildir.

DEYP teknolojisinin uygulanması, aktif bir anot katalizörünün eksikliğinden ötürü engellenmiştir. Platin (Pt), Küçük organik moleküllerin (Small Organic Molecules –SOM) adsorpsiyon ve ayrışmasında, hem anot hem de katotta kullanılan en yaygın katalizördür. Bununla birlikte, Pt bazlı katalizörlerin masrafı, yakıt hücresi teknolojisinin ticarileştirilmesinde büyük bir engel teşkil etmektedir, çünkü toplam yakıt hücresi yığını maliyetinin yaklaşık %54'ünü oluşturmaktadır. Birçok çalışma, Pt/M (M: Ru, Sn, Ir, Bi, Pd, Ru, Rh, Mo vb.) ikili veya üçlü katalizörlerini

sentezleyerek, destek malzemeleri ekleyerek veya geliştirerek, Pt'nin elektro katalitik performansının arttığını bildirmiştir [Teng, 2013].

Soy metallere olan Platin ve Paladyumu karşılaştırmak adına, yapılan bir çalışmada Vulkan XC27 ve karbon mikroküreleri (CMS) üzerine desteklenmiş Pt ve Pd' in alkali ortamki EOR aktivitesini, döngülü voltametri tekniği ile karşılaştırmıştır. Pd üzerindeki etanol elektro-oksidasyonunun başlangıç potansiyeli, Pt üzerinde olana göre daha düşük potansiyellere kaymıştır. Pd üzerindeki akım yoğunluğu Pt'den daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, Pd aktivitesinin Pt'den daha yüksek olduğu, ayrıca kullanılan destek tipinin de önemli olduğu görülmüştür [Xu et al., 2007].

Pt'e alternatif olarak gösterilen Pd' un alkali ortamda katalitik aktivitesini ve zehirlenmelere karşı dayanımını artırmak için, CeO₂, NiO, CaSiO₃, In₂O₃, MnO₂ gibi metal oksitlerle desteklendiği birçok çalışma mevcuttur [Dutta and Datta 2014, Lim et al., 2012, Chen et al., 2015, Chu et al., 2009]. Bu kapsamda yapılan başka çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Rostami ve arkadaşları nano partikülleriyle birlikte Cu₂O destekli çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) Pd/ Cu₂O/MWCNT anot katalizörünü ADEYP' de denediler. Metal oksitler arasında bakır oksitler, düşük maliyetli, oldukça ilginç potansiyel uygulama alanları olan, p-tipi yarı iletkenlerdir. Ayrıca, bakır oksit türleri, CO oksidasyonu sırasında çok aktiftirler. Bakır oksitlerin bu özelliklerini göz önünde bulundurarak: Pd/Cu₂O/MWCNT katalizörünün tepe akım yoğunluğunun (101 mA/cm²), Pd/MWCNT'den yaklaşık 2 kat daha yüksek olduğunu, ayrıca Pd/MWCNT'nin anti-zehirlenme kabiliyetinin Cu₂O eklenerek geliştirildiğini ortaya koydular [Rostami et al., 2016]

Abdel-Hameed Pd nano partiküllerinin, MnO₂, V₂O₅, RuO₂ veya SnO₂ metal oksit/C destekler üzerine çöktürülerek sentezlendiği bir çalışmada, Pd-metaloksit/C elektro katalizörler, Pd/C ile karşılaştırıldığında etanol oksidasyonu için daha fazla negatif başlangıç potansiyeli ve zirve potansiyeli değerleri gösterdiğini belirtilmiştir. Negatif başlangıç potansiyeli, katalizörün katalitik aktivitesinin yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada Paladyumun aktivitesini en çok artıran oksitin SnO₂, tepe akım yoğunluğunu en az artıran oksitin ise MnO₂ olduğu bulunmuştur [Abdel-Hameed, 2017].

Paladyumun çeşitli oksitler dışında bazı metalloidlerle (Sb, Te, Bi) ile oluşan alaşımları ile de yüksek katalitik aktiviteler elde edilmiştir:

Cai ve arkadaşları Pd/C katalizörünü Bizmut ile tersinmez adsorpsiyon metoduyla modifiye ederek, alkali ortamda EOR için bir anot katalizörü sentezlemiş ve optimum 20 :1 Pd:Bi oranında katalitik aktiviteyi , aynı ortamda Pd/C katalizöründen 2.4 kat daha yüksek elde etmişlerdir. Bu yüksek aktivitenin sebebini ise elektronik etki ve iki fonksiyonlu mekanizmaya bağlamışlardır [Cai et al., 2013].

Cai ve arkadaşları Pd/C katalizörüne hızlı mikrodalga poliol metodu ile Sb eklemenin PdSb alaşımını oluşturduğunu ve bu alaşımın partikül boyutunun Pd/C'dan daha küçük olduğunu gözlemlemiştir. PdSb_{0.15}/C katalizörünün alkali ortamda EOR'da yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ve zehirlenmeye karşı mükemmel bir dayanım sergilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca PdSb_{0.15}/C'nin tepe akım yoğunluğunun Pd/C'dan 1.71 kat daha yüksek olduğunu bulmuştur [Cai et al., 2014a]

Cai ve arkadaşları yaptıkları başka bir çalışmada, PdTe_x/C bimetalik anot katalizörünü mikrodalga poliol metodu ile sentezlemişlerdir. PdTe_{1.5}/C ve Pd/C katalizörlerinin elektro katalitik aktivitelerini karşılaştırdıklarında, Tellürün Paladyumun katalitik aktivitesini artırdığını ve PdTe_{1.5}/C 'in (190.3 mA/cm²), tepe akım yoğunluğunun Pd/C 'dan 2.8 kat daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Bunun nedenini elektronik etki ve bifonksiyonel mekanizmadan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Tellür miktarı artırıldığında (PdTe₂/C) tepe akım yoğunluğunda düşüş gözlemlenmiştir. Bunun nedenini düşük elektronik iletkenlikten ya da Paladyumun aşırı miktarda Tellür ile kaplanması ile aktif bölgelerin azalmasından kaynaklandığı belirtmişlerdir. Ancak yine de PdTe₂/C'nun, Pd/C'dan daha yüksek tepe akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür [Cai et al., 2014b]

Paladyumun, Ag, Sn, Cu, Ni, Ru, Co,gibi metallerle alaşımları üzerine yapılan çalışmalar da oldukça yaygındır:

Qi ve arkadaşları karbon nano-tüp (CNT) destekli PdAg (PdAg-CNT) katalizörünü, sulu faz indirgeme yöntemi ile sentezlemiş ve ortalama partikül boyutunu 2.7 nm olarak ölçmüşlerdir. Pd-Ag alaşımı alkali ortamda EOR için iyi bir performans göstermektedir. 80 °C' de tepe güç yoğunluğunu 202.3 mW/cm² olarak elde edilmiştir. Gümüş, reaksiyon sırasında oluşan ara ürün olan aset aldehitin oksidasyonunda iyi bir katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca destek olarak kullanılan

karbon nanotüplerin yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, çok iyi mekanik ve termal kararlılığa sahip olması, MEA üzerinde 3 boyutlu bir yapı oluşturarak, yakıt pillerinde verimin artmasını sağlayacağı ifade edilmiştir [Qi et al., 2016].

Mao ve arkadaşları Pd-Sn alaşımı yanında kalay oksit ile oluşturduğu bir anot katalizörü, tarafından karbon destek kullanılarak (PdSn-SnO₂/C), “emdirerek indirgeme reaksiyonu metodu” ile sentezlemiştir. PdSn nano alaşımı yanında SnO₂'nin varlığının iki etkiye neden olabileceğini belirtilmiştir. İlk olarak, SnO₂ yüzeyine adsorplanan OH-, Paladyumun yüzeyindeki adsorplanmış CO'in uzaklaştırılması için etki etmektedir. Öte yandan, Sn eklenmesi ile Paladyumun geometrik ve elektriksel yapısı değişmiş ve böylece etanolün adsorpsiyonu ve oksidasyonu hızlanmıştır. Tepe akım yoğunluğu değerleri PdSn-SnO₂/C ve Pd/C için sırasıyla, 68.72 mA/cm² ve 28.8 mA/cm²'dir. PdSn-SnO₂/C nanokatalizörünün, alkali ortamda EOR için, hem Pd-Sn/C hem de Pd/C den daha iyi elektro katalitik aktivite gösterdiğini (yaklaşık olarak 2.4 kat) gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini PdSn ve SnO₂ arasındaki sinerjik etkileşime bağlamışlardır [Mao et al., 2014].

Moraes ve arkadaşları ticari Vulcan XC72 ve fonksiyonelleştirilmiş Vulcan-F karbon destekler üzerinde impregnasyon indirgeme metodu ile PdSn, PdNi ve PdNiSn anodik katalizörlerini sentezlenmişlerdir (fonksiyonelleştirme, karbon siyahının (Vulcan XC-72R) nitrik asit solüsyonunda disperse edilmesi vasıtasıyla gerçekleşmektedir). Döngülü Voltametri (CV) eğrileri, açık devre voltajının, Vulcan-F üzerinde desteklenen ikili ve üçlü örnekler için negatif değerlere kaydığını göstermektedir. Bu da katalitik aktivitenin arttığını belirtir. ADEYP testleri, Vulcan-F üzerinde desteklenen PdNiSn için en yüksek açık devre voltajı ve maksimum güç yoğunluğunun (PdNiSn/CF, 38.2 mW/cm²) elde edildiğini ortaya koymuştur [Moraes et al., 2016].

Carrion ve arkadaşları alkali ortamda direkt etanol yakıt hücreleri için karbon destekli Pd ve Pd-Ru katalizörleri hazırlamış ve karbon desteği olarak Vulcan XC72 kullanmışlardır Pd nin, Ru ile birlikte kullanıldığı çalışmalarda, iyi performanslar elde edilmiştir. Ru, etanolün tam oksidasyonunun tamamlanması reaksiyon yönünün zayıf bağ yapabilen ara ürünlere doğru ilerlemesi için seçicilik göstermektedir Çalışmalarında membran olarak, anyon değiştirici özelliğe sahip, polibenzimidazol'ün ticari bir membranını kullanmışlardır. Karbon destekli Pd esaslı elektrotlarda az

miktarda Ru'nun varlığı etanol oksidasyonunu arttırmış ve etanolün ve diğer katalizör oksidasyon ürünlerinin zehirlenmesini engellemiştir. Döngülü voltametri ve kronoamperometri testlerinde, Pd₁₂Ru/C katalizörü pratik potansiyel aralığında diğer hazırlanan numunelere kıyasla EOR'ya göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Bu sonuç tek hücre polarizasyon testleriyle de desteklenmiştir; Pd₁₂Ru/C katalizörünün maksimum güç yoğunluğu (97 mW/cm²) ticari PtRu/C'den (89 mW/cm²) daha büyüktür. Bununla birlikte, bu performansa ulaşmak için çok miktarda Pd kullanılmıştır; Pahalı metaller olan Pd ve Ru den oluşan böyle bir anot katalizörünün maliyeti de çok yüksek olacaktır [Carrion et al., 2016].

Khallafallah ve arkadaşları Grafen Oksit (GO) destekli Co(OH)₂ mezoyapılı anot katalizörünü yüzey aktif madde yardımcı hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. Katalizörün elektrokimyasal aktivitesi döngülü voltametre ile ölçülmüştür. GO/Co(OH)₂ ve Co(OH)₂ karşılaştırılmış ve grafen oksitin katalitik aktiviteye etkisi gözlemlenmiştir. Grafen oksitten kaynaklanan sinerjetik etkinin, katalitik aktiviteyi artırdığı ve GO/Co(OH)₂ 'in anodik akım değerinin (91.3 mA/cm², 0.6V) Co(OH)₂'in akım değerinden 3 kat fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca GO/Co(OH)₂'in uzun süre boyunca çok iyi derecede mukavemet gösterdiği görülmüştür [Khallafallah et al., 2017].

Charoen ve arkadaşları karbon siyahı (CB), ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)) desteği kullanarak PdxRuyNiz anot katalizörlerini farklı oranlarda sentezlemiş ve CV sonuçlarına göre rGO destek üzerinde, Pd: Ru: Ni = 60: 0: 40 atomik oranında hazırladıkları katalizörün (Pd₆₀Ni₄₀/rGO) etanolün elektro oksidasyonunda en iyi sonucu verdiğini görmüşlerdir Pd ile karşılaştırıldığında, kıymetli metal maliyeti azalmış ve katalizörün kararlılığı, ve CO toleransı gelişmiştir. Diğer yandan, Pd₆₀Ni₄₀/rGO, Pd₆₀Ni₄₀/CB'ye göre 1.7 kat daha yüksek performans göstermiştir. Pd₆₀Ni₄₀/rGO katalizörünün performansının daha yüksek olmasını sağlayan önemli faktör, yüksek yüzey alanına sahip rGO iyi bir metal dağılımı sağlayarak, destek üzerinde nano partikül aglomerasyonunun azalmasına neden olmasıdır [Charoen et al., 2017].

Tan ve arkadaşları elyaflandırılmış grafen oksit üzerine desteklenmiş PdNi katalizörü (PdNi/EGO) sentezlemiştir ve katalitik aktivite Döngülü Voltametri ile incelenmiştir. Grafen destekli Pd bazlı katalizörler, karbon siyahı destekli Pd

katalizörlerine kıyasla etanol oksidasyonuna karşı daha yüksek elektro katalitik etkinlik sergilemektedirler. PdNi/EGO katalizörü, alkali ortamda PdNi/C ve PdNi ile karşılaştırıldığında etanol oksidasyon tepkimesine karşı daha büyük bir katalitik etkinlik ve kararlılık sergilemiştir. Elektro katalitik etkinliğin artırılması, grafen ile desteklenen PdNi'nin gösterdiği daha yüksek elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanına bağlanabilir. PdNi/EGO katalizörü diğer PdNi kompozitleri ve piyasada bulunan Pd/C katalizörü ile karşılaştırıldığında en yüksek açık devre voltajı ve güç yoğunluğu (16.6 mW/cm², 50 °C'de) değerlerini vermiştir [Tan et al., 2017].

Shen ve arkadaşları “eş zamanlı indirgeme metodu” ile karbon destekli PdNi anot katalizörü (Pd₂Ni₃/C) sentezlemiştir. Pd ve Ni kombinasyonuna sahip anot katalizörleri, ADEYP sistemlerinde anyon değiştirici membranların kullanılması ile daha yüksek performans sergileyebilmektedir. Döngülü voltametri ve kronopotansiyometri testleri, Pd₂Ni₃/C katalizörünün, alkali ortamdaki etanol oksidasyon reaksiyonu için Pd/C katalizörüne göre daha yüksek aktivite ve kararlılık sergilediğini göstermektedir. Yakıt hücresi performans testlerinde Pd₂Ni₃/C anot katalizörü, A201 (Tokuyama) anyon değiştirici membran ve ticari Fe-Co HYPERMEC K14 (Acta) katot katalizörü kullanılarak bir MEA hazırlanmıştır ve 60 °C'de elde edilen maksimum güç yoğunluğu 90 mW/cm²'dir [Shen et al., 2010].

Li ve Zhao tarafından yapılan çalışmada, PdNi/C anot katalizörü, A201 (Tokuyama Corporation) anyon değiştirici membran ve Fe-Co HYPERMEC K14 (Acta) katot katalizörünü kullanarak bir MEA hazırlamış ve alkali ortamda DEYP performans testlerini gerçekleştirmiş ve tepe güç yoğunluğunu 80 °C'de 130 mW/cm² olarak elde etmişlerdir [Li and Zhao 2011].

Pratik çalışma pH aralığının (8-14) dışında, yüksek konsantrasyonda alkali çözelti (> 1 M) içeren etanol çözeltileriyle, yüksek güç yoğunluklarına ulaşılabilir. Bianchini ve arkadaşları çalışmalarında (2 M etanol, 2 M NaOH) çözeltisi, Pd –(Ni-Zn)/C anot ve Anyon değiştirici membran (A201) ile 80 °C'de 170 mW/cm² güç yoğunluğunu elde ettiklerini bildirdiler [Bianchini et al., 2009].

An ve Zhao, PdNi/C anot katalizör, katyon değiştiric membran (Nafion 211), (3 M Etanol, 5 M NaOH) çözeltisi ile 90 °C'de 135 mW/cm² güç değerine ulaştılar. Bu çalışmalarda, etanolün CO₂'e dönüşüm verimleri verilmemiştir, özellikle son ürünün asetik asit olduğu vurgulanmaktadır. Dolayısıyla, yüksek güç yoğunluğuna yüksek

etanol/alkali konsantrasyonları ve yüksek sıcaklık ile ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, özellikle çok yüksek alkali konsantrasyonları pratik uygulamalar için sorun oluşturabilir. Kullanılmış yakıt çözeltilisinin çevreye zarar vermeden deşarjı/geri kazanımı önemli bir konudur. Diğer yandan, çalışmalarda uygulama şartlarında çok uzun süreli testler yapılmadığından, membran/katalizör kararlılığı konusu belirsizliğini korumaktadır [An and ZhaO, 2011].

Tablo 2.5: Anot katalizörü olarak soy metallerin/bileşiklerinin/alaşımalarının kullanıldığı ADEYP çalışmaları.

Anot	Katot	Membran	Elektrolit	Sıcaklık (°C)	Güç yoğunluğu (mA/cm) ²	Referans
PtRu/C	Pt/C	I) Çapraz bağlı PVA/GO kompozit membran II) Nafyon 117	2 M EtOH	a) 30, b) 60	I) a)3.15 I) b)1.55 II) a) 5.84 II) b) 4.52	[Zakaria et al., 2019]
PtRu/C	Pt/C	PVA:PBI (KOH doplanmış)	2 M EtOH + 2 M KOH	90	76	Herranz et al., 2018
PtNi/C	Pt Black	Nafyon 115	0.1 M EtOH	80	5	[Altarawneh et al., 2018]
a) PtRu/C +TiO ₂ , b)PtRu/C +SnO ₂ ,	Pt/C	Nafyon 117	2 M EtOH	60	a) 27, b) 30	[Zignani et al., 2016]

Tablo 2.5: Devam.

PtSnRu/C	Pt/C	Nafyon 117	2 M EtOH	80	50	[Rousseau et al., 2005]
PtSn/C-B PtSn/C-EG PtSnO ₂ /C	Pt/C	Nafyon 115	1.5 M EtOH	90	82, 65, 53	[Zhu et al., 2008]
PdSn/MWCNT	Pd/MWCNT	Fumasep FAA-3- PEEK	2 M EtOH + 2 M KOH	85	36	[Geraldés et al., 2014]
PdNi/C	Fe-Co K14 Hypermec ™ Acta S.p.A.	A201 (Tokuyama), Nafyon 211(NaOH modifiye)	3 M EtOH + 5 M NaOH	90	115, 135	[An and Zhao, 2011]
Pd/C	Fe-Co K14 Hypermec ™ Acta S.p.A.	A201 (Tokuyama)	1 M KOH + 3 M EtOH	60	60	[Li and Zhao, 2011b]
Pt-Sn-Mo/C	Pt/C	Nafyon 115	1 M EtOH	90	25.7	[Lee et al., 2010]
PdCo/MnO ₂	Pt/C	A201 (Tokuyama)	0.5 M NaOH + 1 M EtOH	40	43.88	[De and Datta, 2018]

Tablo 2.5: Devam.

Pd _x Nb _y /C	Pt/C	Nafyon 117	2 M EtOH + 1 M KOH	85	18.11	[Souza et al., 2017]
Pd ₂ Ru/C	Mn ₂ O/C	A201 (Tokuyama)	0.1 M KOH + 2 M EtOH	70	50	[Guo et al., 2018]
PdAg/CNT	4020 serisi Hypermec ™ Acta S.p.A.	A901 (Tokuyama)	6M KOH +3 M EtOH	80	202.3	[Qi et al., 2016]
PdNiSn/C	Pt/C	Nafyon 117 (NaOH modifiye)	2 M EtOH + 6M NaOH	100	38.2	[Moraes et al., 2016]
Pd ₁₂ Ru/C	Pt/C	Ticari PBI	2 M EtOH + 2 M KOH	90	97	[Carrion et al., 2016]
PdNi/C	Fe-Co K14 Hypermec ™ Acta S.p.A.	A201 (Tokuyama)	3 M EtOH + 5 M KOH	80	130	[Li and Zhao, 2011a]

Tablo 2.5: Devam.

PdNi/C	Fe-Cu- N ₄ /C (Acta)	A201 (Tokuyama)	3 M EtOH + 5 M KOH	Oda Sıcaklığı	38	[Bianchini et al., 2009]
Pd _x Ru _y /C	MnO ₂ Nano tüp	A201 (Tokuyama)	3 M EtOH + 3 M KOH	80	176	[Ma et al., 2012]

Paladyum her ne kadar Platine göre daha iyi aktivite gösterse de yine de pahalı ve geçiş metallerine nazaran daha dayanıksız bir katalizördür. Dolayısıyla ADEYP'nin ticarileşmesinde de yine bir engeldir. Değerli metal içermeyen katalizörler, Ni, Co, Fe, Ag, Zn, Cr gibi geçiş metallerinin oksitleri/ sülfidleri, bimetalik alaşımları, alkali ortamda en az soy metaller kadar yüksek performans gösterir. Geçiş metallerinin/oksitlerinin birlikte kullanımı da katalitik aktiviteyi artırıcı yönde etki edebilmektedir. Bu çerçevede, özellikle Pd'a kuvvetli alternatif olabilecek Ni tabanlı anot katalizör geliştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar sınırlı kalmıştır.

Tablo 2.6: Anot katalizörü olarak oda sıcaklığında soy metallerin/bileşiklerinin/alaşımlarının kullanıldığı EOR çalışmaları.

Anot	Elektrolit	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Referans
PdCuPb/C	1 M KOH+1 M EtOH	105.3	[Farsadrooh et al., 2019]
Pd ₂ Sn ₂ Ag ₁ /C	1 M KOH+1 M EtOH	3.3	[Farsadrooh et al., 2019]
Pd/CNF	0.5 M EtOH + 1 M KOH	52	[Ko et al., 2018]
Pd/SDS-CNF	0.5 M EtOH + 1 M KOH	172	[Ko et al., 2018]

Tablo 2.6: Devam.

Au/Pt	1 M KOH + 1 M EtOH	12.5	[Han et al., 2012]
PtSn/C	1 M EtOH + 0.1 M NaOH	2	[Rizo et al., 2017]
Pd-Co	2 M KOH + % 10 wt. EtOH	20	[Tsui et al., 2015]
PdRhCu kübik nano kutu	1 M EtOH + 1 M KOH	14.9	[Han et al., 2018]
PdB/C	0.5 M NaOH + 1 M EtOH	112.5	[Wang et al., 2018]
PdTe _x /C	1 M KOH + 1 M EtOH	190.3	[Cai et al., 2014b]
PdSn- SnO ₂ /C	1 M KOH + 1 M EtOH	68.72	[Mao et al., 2014]
Pd-In ₂ O ₃ - CNT	1 M EtOH + 0.5 M NaOH	13.1	[Chu et al., 2018]
Ni-Pt	1 M NaOH + 1 M EtOH	347.41	[Mukherjee et al., 2015]

Ni doğada bol miktarda bulunan, iyi manyetik, katalitik ve elektronik özelliklere sahip olduğu için yaygın olarak kullanılan bir maddedir. Nikel içeren katalizörler, düşük maliyeti ve daha yüksek kararlılıkları nedeniyle çok kullanılır. Nikel metal partikülleri aktif yüzey alanlarına sahiptir. Bu, aktif yüzeyler malzeme yüzeyinde karbon (katalizör destek) birikimini arttırmak için büyük avantaj sağlar. Nikel katalizörleri, platin, rodyum veya paladyum katalizörlerinden çok daha ekonomik olduğu için önemli deneyler ve endüstriyel uygulamalar için daha çok tercih

edilebilmektedir. Nikel, yüzey oksidasyon özellikleri nedeniyle elektrokatalizör olarak iyi bir performans sergilemektedir. Ayrıca, alkali ortamda, nikel katalizörler iyi stabilite göstermektedir ve alkali ortamda alkollerin elektro-oksidasyonun yanı sıra, organik sentezlerde ve suyun elektrolizinde hem anodik hem de katodik reaksiyonlar için bir elektro-katalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna göre, Ni bazlı materyaller etanol oksidasyonu için etkili elektrokatalizörler olarak düşünülebilir [Barakat et al., 2015a]. Aşağıda Ni ve bazı diğer geçiş metallere ilişkin anot katalizörlerinin denendiği çalışmalar yer almaktadır:

Wang ve arkadaşları nikel ve kobalt nano parçacıklarını, indirgeyici bir madde olarak hidrazin hidrat ve çözücü olarak etilen glikol kullanarak basit bir çözelti sentezi yöntemi ile grafen üzerine çöktürerek, Ni-Co/Grafen anot katalizörünü sentezlemişlerdir. Alkali ortamda EOR için tepe akım yoğunluğu 16.4 mA/cm^2 olarak ölçülmüştür [Wang et al., 2012]

Kakaei ve Marzang azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (rGO) destekli Ni Co ve NiCo anot katalizörlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen Ni/N-rGO, Co/N-rGO ve NiCo/N-rGO katalizörlerinin elektro katalitik aktiviteleri döngülü voltametri ile incelenmiş ve en iyi sonuç NiCo/N-rGO ile 80 mA/cm^2 yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir [Kakaei and Marzang 2016].

Shi ve arkadaşları alkali ortamda EOR için, Azot katkılı karbon kapsüllü nikel nano partikülleri (NiNC), basit ısıtma protokolü ile sentezlenmiş ve 327 mA/cm^2 gibi çok yüksek bir akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Farklı miktarlarda üretilen bu katalizörlerde, en iyi elektro katalitik aktivite sonucunu 240 mA/cm^2 olarak bulmuştur. Artan katalitik aktivite, gözenekli karbon matrisi, küçük kaplamalı Ni nano partikülleri ve bol azot içeren gruplar arasındaki sinerjik etkilerden kaynaklanmaktadır [Shi et al., 2017].

Barakat ve arkadaşları Ni nanopartikül bezemeli grafeni (Ni-Gr), Ni nano-parçacıklı karbon nano fiberleri (Ni-CNFs), ve Ni nano-parçacıklı karbon nano partikülleri (Ni-CNP'ler) sırasıyla modifiye Hummer's yöntemi, elektrospinning ve sol-jel metodu ile sentezlemiş ve elde edilen elektro katalitik aktiviteler, ticari nikel nano parçacıklarla karşılaştırılmıştır. Genel olarak, bütün sentezlenmiş kompozitler ticari nikel nano partiküllere kıyasla daha iyi sonuçlar ortaya koymuştur. Grafen, en yüksek akım yoğunluğunu, yüksek Nikel miktarında gösterirken, diğer iki

formülasyon, belirli nikel içeriklerinde en iyi performansı sergilemiştir. Grafen kullanılması, nikel içeriği arttıkça performans doğrusal olarak arttığı için tercih edilir, grafen desteği ile ticari nikel nano parçacıklarına kıyasla neredeyse üç kat daha fazla yüksek akım yoğunluğu elde edilebilir. Genellikle doğrudan etanol yakıt hücrelerinde, karbon nano desteğinden yararlanılarak alkol moleküllerinin katalizör yüzeyine taşınmasına neden olan adsorpsiyon davranışı, nikelin işlevsel bir elektro katalizör olarak performansını artıracaktır. [Barakat et al., 2015b].

Barakat ve arkadaşları yaptıkları bir başka çalışmada, Ni_xCo_{1-x} alaşım nano partiküllerini sentezlemiş ve elde ettikleri bu nano partikülleri Karbon Nano Fiberlere (CNFs) katkılanmışlardır. Nikelin kobalt ile alaşımından oluşan bu karbon nanofiberlerin, sadece nikel ile katkılanmış nanofiberlerden hem daha güçlü yapıda olduğu hem de katalitik aktiviteyi artırdığı gözlemlenmiştir. Sentezledikleri alaşımlarda en iyi sonucu, $Ni_{0.9}Co_{0.1}/CNFs$ ile aldıklarını, ayrıca nikel miktarı fazla olan karbon nanofiberlerin ($Ni_{0.9}Co_{0.1}/CNFs$), kobalt miktarı fazla olan nanofiberlere ($Ni_{0.9}Co_{0.1}/CNFs$) kıyasla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve bunun nedeni olarak ise artan kobalt miktarının yüzey aktivasyonunu kısmi şekilde yok edici etki gösterdiğini belirtmişlerdir [Barakat et al., 2014].

Zhan ve arkadaşları mezo-gözenekli $NiCo_2O_4$ lifleri sentezlemiş ve alkali ortamda elektro-katalitik etkinliğini incelemiştir. Geçiş metali oksitleri (Co_3O_4 ve NiO gibi) DEYP'ler için umut verici bir adaydır. Karışık valenslere sahip olmaları; kolay iyon taşınması ve zengin redoks reaksiyonları için yararlıdır. Bunların arasında nikel kobaltit ($NiCo_2O_4$) özellikle oksijen evrim reaksiyonu (OER) katalizör malzemesi, yüksek performanslı süper kapasitörler, gibi uygulama alanlarında büyük ilgi görmektedir. $NiCo_2O_4$ 'un tekli nikel oksitlerden veya kobalt oksitlerden çok daha iyi bir elektronik iletkenliğe (en az iki merteye daha yüksek) sahip olduğu ve daha yüksek elektrokimyasal etkinliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Etanol oksidasyonu için elektro katalitik performansı destekleyen yüksek elektronik iletkenliği nedeniyle, $NiCo_2O_4$ 'ün DEYP'ler için uygun bir anot katalizör malzemesi olması beklenmektedir. Çalışmada mezo gözenekli $NiCo_2O_4$ ile elyaf modifiye elektrotta ($NiCo_2O_4/GCE$) etanolün etkili elektro-katalitik oksidasyonu alkalın ortamda CV, CA ve EIS ile incelenmiş, $NiCo_2O_4/GCE$, etanol oksidasyonu için etkileyici yüksek bir elektro katalitik etkinlik sergilediği görülmüştür. $NiCo_2O_4/GCE$ 'nin başlangıç potansiyelinde NiO/GCE ve

Co₂O₄/GCE ile karşılaştırıldığında önemli bir azalma bulunmuş ve NiCo₂O₄/GCE'nin daha iyi elektro-katalitik aktivite gösterdiğini kanıtlamıştır [Zhan et al., 2015].

Guchhait ve Paul Ni-Cu ve Ni-CeO₂-Cu elektrot malzemelerini sentezlemiş ve Ni-CeO₂-Cu elektrotun DEYP'de performansı, Pt' den çok daha üstün bulunmuştur. Ni-Co elektrotuna CeO₂ eklenmesi ile kararlı hal akımı 2.5 kat artmıştır. CeO₂, katalizör yüzeyindeki oksijen konsantrasyonunu ayarlamak için oksijen deposu gibi davranmaktadır [Guchhait and Paul, 2018].

Tablo 2.7: Soy metal içermeyen geçiş metalleri ile EOR için yapılan çalışmalar.

Anot	Elektrolit	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Sıcaklık (°C)	Referans
Ni _x Co _{1-x} alaşımı doplanmış C nanofiber (Ni _{0.9} Co _{0.1})	1 M KOH + 3 M EtOH	142	25	[Barakat et al., 2014]
GO/Co(OH) ₂	0.5 M KOH + 0.5 M EtOH	91.3	Oda Sıcaklığı	[Khallafallah et al., 2017]
Ni/C kompozitleri (Ni(% 10 wt.)-Grafen, CNFs, CNPs)	1 M KOH + 1 M EtOH	45, 67, 9.5	Oda Sıcaklığı	[Barakat et al., 2015b]
NiCo ₂ O ₄ - MWCNT	3 M EtOH + 0.5 M NaOH	55	Oda Sıcaklığı	[Jayaseelan et al., 2016]
N doplanmış indirgenmiş GO destekli NiCo	1 M KOH + 0.5 M EtOH	80	Oda Sıcaklığı	[Kakaei ve Marzang, 2016]

Tablo 2.7: Devam.

N doplanmış C enkasüle Ni nano partikülleri (NiNC-4)	0.1 M NaOH + 1 M EtOH	327	Oda Sıcaklığı	[Shi et al., 2017]
N doplanmış aktif C destekli Ni Nano çubuklar (NiNC-3)	0.1 M NaOH + 0.5 M EtOH	47.5	Oda Sıcaklığı	[Shi et al., 2016]
Ni-Co-grafen	0.1 M EtOH + 0.1 M NaOH	16.4	Oda Sıcaklığı	[Wang et al., 2012]
TiO ₂ -/ZnO	1 M KOH + 3 M EtOH	37	25	[Tolba et al., 2015]

Görüldüğü üzere, geçiş metallerinin kullanılması ile yine alkali ortamda en az soy metaller kadar iyi sonuçlar alınmıştır. Dolayısıyla geçiş metallerinden oluşan etkin bir anot katalizörünün kullanılması ADEYP'nin ticarileşmesinde atılan önemli bir adım olacaktır.

Tablo 2.8'de ise geçiş metali anot katalizörleri kullanılarak yapılmış ADEYP için tek hücre çalışmaları verilmiştir. Tablo 2.8'den de anlaşıldığı üzere bu konuda çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Tablo 2.8: Soy metal içermeyen geçiş metalleri ile yapılan ADEYP çalışmaları.

Anot	Katot	Membran	Sıcaklık (°C)	Elektrolit	Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Ref.
Ni-Fe-Co Hypermec™ by Acta S.p.A.	Fe-Co Hypermec™ by Acta S.p.A.	A201 (Tokuyama)	40	EtOH + KOH	60	[Wang et al., 2010]

Tablo 2.8: Devam.

Ni köpük üzerine Hypermec™ by Acta S.p.A. 3020 serisi (15 mg/cm ²)	C kumaş üzerine Hypermec™ by Acta S.p.A. K14 serisi (3.5 mg/cm ²)	A-006 (OH ⁻ formunda) (Tokuyama) sandwiching without hot pressing	60	%10 EtOH + %10 KOH	90	[Zhiani et al., 2011]
Non-Platinum Hypermec™ by Acta S.p.A.	Non-Platinum Hypermec™ by Acta S.p.A.	Poli(vinil alcohol) /3 trimetilamon yum propil fonksiyonel gtuplu silika hibrit membran	25, 60	3 M EtOH+ 5 M KOH	30, 50	[Li et al., 2009]
Ni köpük üzerine Hypermec™ by Acta S.p.A. 3020 serisi (15 mg/cm ²)	C kumaş üzerine Hypermec™ by Acta S.p.A. K14 serisi (3.5 mg/cm ²)	A-006 (OH ⁻ formunda) (Tokuyama) sandwiching without hot pressing	60	%10 EtOH + %10 KOH	90	[Zhiani et al., 2011]

Anot katalizörü olarak diğer önemli bir geçiş metali olan molibdenyum bileşiklerinin kullanıldığı fazla çalışma bulunmamaktadır. Molibdenyum , +2, +3, +4, +5 ve +6 valens değerlik değerlerinden dolayı elektro aktif bir elementtir. Molibden oksitler muhtemel yakıt hücreleri uygulamaları için dikkate değer bir maddedir. Molibdenin, molibden dioksit (MoO₂) ve molibden trioksit (MoO₃) arasındaki kompozisyonları ile beş adet Magneli fazı oksiti oluşturduğu iyi bilinmektedir. Molibden oksitinin varlığı, güçlü metal destek etkileşimi ve hidrojen molibden bronz oluşumu ile soy metal katalizörlerin aktivitesini ve kararlılığını belirgin bir şekilde

artırabilmektedir. MoO_2 , çok iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir, teorik spesifik kapasitesi 838 mAh/g kadar yüksek bir değere ulaşabilir. Ancak nano boyutlu MoO_2 partiküllerinin yığın materyaller halinde agregasyona uğraması kolaydır, bu da elektrokimyasal aktif bölgelerin azalmasına ve iyonların/elektronların difüzyon/transfer yolunun uzamasına ve dolayısıyla tatmin edici olmayan elektrokimyasal performansa neden olacaktır [Deng et al., 2015].

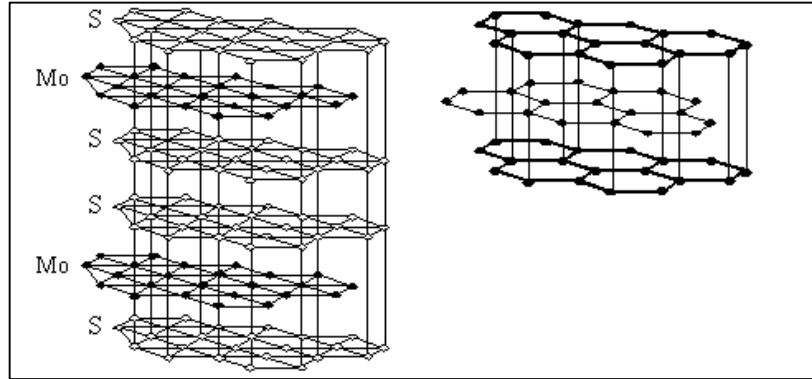
Çok yakın bir zamanda, molibden karbid (Mo_2C), ekonomikliği, iyi kararlılığı, katalitik zehirlenmelere karşı dayanımı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek termal dayanımı ve Pt-grubu metallerine benzeri elektronik yapısından dolayı bir Hidrojen Üretimi Reaksiyonu (Hydrogen Evaluation Reaction (HER)) katalizörü olarak dikkat çekmiştir. Yapılan bazı çalışmalar ışığında, Ni'nin Mo_2C ile kimyasal olarak bağlanması, HER katalitik aktivitesinin geliştirilmesine neden olacaktır. Bu katalizör tasarımı sonuçta, elektro katalizör gelişiminde son derece istenen, etkili su ayrıştırmak için yeni bir iki fonksiyonlu katalizör oluşturacaktır [Yu et al., 2017]. Nikel ve Mo_2C kombinasyonunun Mükemmel katalitik hidrojen evrimi reaksiyonu aktivitesi ve uzun süreli kararlılık gösterdiği bilinmektedir. Bunun Mo_2C 'nin ve nikelin bir boyutlu yapılarının ve zengin yüzey alanlarının, fazla aktif alanın açığa çıkmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Ayrıca DFT hesaplamaları açıkça göstermektedir ki, nikel ve Mo_2C örgüsünün birleştirilmesi, katalizör üzerindeki yük dağılımında değişiklikler meydana getirir, bu da nikel ve Mo_2C 'nin hidrojen bağlama enerjisini düşürmeye doğru sinerjik bir etki oluşturması sonuçlanır [Xiong et al., 2015].

Son zamanlarda en az grafen kadar önemli olan MoS_2 'nin geniş yüzey alanına, iyi katalitik kararlılığa, yüksek aktiviteye sahip olması ve aynı zamanda yüksek HER aktivitesine sahip olması bir çok uygulamada kullanılmasına olanak sağlar. Grafit ve MoS_2 arasındaki tabakalı yapının benzerliği, MoS_2 'nin tek katmanlı veya çok tabakalı tabakalara (grafen benzeri yapı olarak adlandırılan) soyulabildiğini gösterir. Gerçekten de, birkaç katmana (özellikle tek tabakalı) sahip geçiş metali disülfid nano yapraklarının, yığın muadillerine kıyasla belirgin olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilediği görülmüştür [Liu et al., 2014]. MoS_2 , katmanlı geçiş metali dihalojenidlerinin popüler bir üyesidir ve olağanüstü kristal, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Eşsiz bir yapıya sahip olan Mo katmanları, S katmanlarının arasına sıkıştırılmış altıgen bir dizide düzenlenmiştir, burada Mo-S

güçlü kovalent bağ ile tutulurken, Van der Waals etkileşimleri S tabakaları arasında bulunur.

Mo'nun d orbitallerinin doldurulması, S'nin p orbitalleri fermi seviyesinden çok daha düşük enerjide olduğundan dolayı, MoS₂ bileşiklerindeki farklı kristal fazlarının oluşmasını sağlar. d orbitallerinin tam olarak doldurulması, MoS₂ malzemelerinin yarı iletken davranışına (2H) neden olurken, kısmi dolgu metalik davranışla sonuçlanır (1T). Böylece, yörüngesel doluluktaki değişim MoS₂'nin metal, yarı iletken veya yalıtkan gibi farklı elektronik özellikler göstermesine neden olur. Yığın 2H-MoS₂, dolaylı bir bant boşluğuna sahiptir ve bu sayede enerji dönüşüm, depolama, kataliz, gibi uygulamalarda önemli bir rol oynar [Sinha et al., 2018].

Alternatif enerji alanında MoS₂, HER yoluyla Hidrojen gazı oluşumu için nadir ve pahalı Pt'nin yerini almak için makul bir katalizör olarak tanımlanmıştır. HER, yakıt hücresinin çalışacağı besleme stoğu olan temiz yakıtın hidrojeninden sorumludur [Chua and Pumera 2017].



Şekil 2.4: MoS₂ ve Grafitin benzer yapıları.

Aşağıda molibdenyum ve çeşitli bileşikleri ile ilgili yapılan bazı anot katalizörü çalışmaları verilmiştir:

Eungje Lee ve arkadaşları Pt–Sn–Mo/C katalizörünü DEYP'nde EOR içinsentezlemiştir. Araştırılan katalizörler arasında, PtSnMo_{0.6}/C en yüksek EOR aktivitesini sergilerken bunu PtSnMo_{0.4}/C ve PtSn/C izlemektedir. Tek hücre DEYP testi ayrıca PtSnMo_{0.6}/C katalizörünün PtSn/C ile karşılaştırıldığında daha iyi performansı olduğunu teyit eder. PtSnMo_{0.6}/C anotlu hücre, 65 ve 90 °C'de sırasıyla 14.3 ve 25.7 mW/cm², PtSn/C anotlu hücre ise 6.7 ve 17.8 mW/cm² maksimum güç

yoğunluğu değerleri sergilemektedir. Genel olarak ikinci bir elementin Pt üzerindeki alkol elektro oksidasyon tepkimesine olan etkisi, iki fonksiyonlu etki, elektronik modifikasyon ve geometrik etki ile açıklanmaktadır. Elektronik modifikasyon etkisi teorisinde, bir ikinci elemanın teşvik edici etkisi, Pt'nin elektronik bant yapısının modifikasyonuna ve daha sonra ara türün Pt üzerindeki bağlanma mukavemetinin azaltılmasına bağlıdır. Geometrik açıdan, aktivite artırımı, etanolde C-C bağ gibi bağların kırılmasını kolaylaştıran Pt-Pt bağ uzaklık değişimine atfedilir [Lee et al., 2011].

Papageorgopoulos ve arkadaşları Pt ve PtRu karbon destekli anot elektrot katalizörlerinde Mo, Nb ve Ta'nın CO toleransına etkisini araştırmışlardır. Yapılan yakıt hücresi testleri, hazırlanmış olan tüm katalizörlerin Pt/C'ye kıyasla arttırılmış performans sergilerken, sadece PtRu'ya nispeten az miktarda Mo ilavesinin karbon monoksit varlığında daha yüksek bir aktiviteye neden olduğunu göstermiştir [Papageorgopoulos et al., 2002].

Mo bu iki çalışmada yine Pt destek malzemesi olarak kullanılmıştır ve görülmektedir ki, Ru ile karşılaştırıldığında, Pt'in katalitik aktivitesini daha da arttırmaktadır. Ayrıca literatürde, PtSn anot katalizörü, EOR'de, PtRu ve sadece Pt'den daha iyi sonuç verdiği bilinmektedir. Mo eklenerek elde edilen bu katalizör ile PtSn'den daha iyi sonuç alınması da, Mo ve Mo bazlı anot katalizörlerinin, ADEYP uygulamalarında, etanolün elektro oksidasyon reaksiyonu için iyi performans sergileyebileceği fikrini sağlamlaştırmaktadır.

Lili Lin ve arkadaşları etanol elektro oksidasyonu için oldukça aktif ve stabil bir katalizör olarak Pt/Mo₂C/C sentezlemişlerdir. Mo₂C'nin Pt parçacıklarıyla kimyasal olarak bağlanması ile Pt/Mo₂C/C, sırasıyla Pt/C ve ticari %40 PtRu/C'den 1.5 ve 2.5 kat daha yüksek EOR aktivitesi göstermiştir. Pt/Mo₂C/C elektro katalizörün kararlılığı, ticari %40 PtRu/C katalizörü ile karşılaştırılabilir. CO sıyırma testi, Pt/Mo₂C/C katalizöründe CO oksidasyonu için yüksek ölçüde aktif alanların varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca Pt/Mo₂C/C katalizörünün mükemmel anti zehirlenme kabiliyetinin olduğu ve bu özelliğin karbonil ara ürünlerin Pt/Mo₂C/C katalizörleri üzerinden nispeten zayıf bağlanmasıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir [Lin et al., 2017].

Barthos ve arkadaşları sıcaklığa ve Mo₂C yüklemesine bağlı olarak, ayrıştırılan etanolün dekompozisyonunu incelemiştir. Burada etanolün sıcaklık artışına bağlı olarak %32-62 oranında H₂ gazı çıkardığını belirtmişlerdir. H₂'nin yanı sıra, CH₄, CO, C₂H₄ ve C₂H₆ oluşumu da birkaç yüzde meydana gelmiştir. Sentezledikleri Mo₂C katalizörünün önemli bir özelliği ise yüksek stabilitesidir. Çalışmalarında etanolün dönüşümünün, 723 K'de, 75 saatten sonra bile sadece birkaç yüzde azaldığını belirtmişlerdir. Karbon destek (çok duvarlı karbon nano tüp) üzerinde hazırlanan Mo₂C'nin ayrıca etanolün ayrışması için aktif olduğu kanıtlanmıştır. Etanole su eklenmesinin ise, hidrojen üretimini sadece küçük bir oranda artırdığı görülmüştür. [Barthos et al., 2007].

Yapılan bir teorik çalışmada [Xing et al., 2013], Mo₂C'in etanolün dekompozisyonu üzerine etkisi olduğu ifade edilmiştir. Dolayısıyla yapılan deneysel ve teorik çalışmalar göz önüne alındığında Mo₂C, alkali ortamda EOR için uygun bir katalizör olabilir.

Özet olarak, molibdenyum ve bileşikleri ile ilgili;

- Pt destek bileşeni olarak kullanılan Molibden trioksitin, metanolün ve etanolün oksidasyonunda katalitik aktiviteyi artırdığı bilinmektedir.
- Molibden dioksitin ise platin ile kullanıldığında yüksek aktivite ve oksijenin indirgenmesinde yüksek kararlılık gösterdiği bilinmektedir.
- Molibden karbid ile yapılan teorik ve deneysel bazı çalışmalarda ise uygun bir destek ile Mo₂C'in C-C bağını kırabileceğine dikkat çekilmiştir.

Ancak soy metal desteği olmadan, Molibden oksitlerin MoS₂'in ve Mo₂C'in alkali ortamda etanolün oksidasyonuna etkisi hakkında EOR üzerindeki etkisini açıklayacak yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Özetle, katalizör malzemesinin sadece EOR'a karşı yüksek aktiviteyi sağlamamalı aynı zamanda EOR' nun yüksek CO₂ seçiciliğini de sağlamalıdır. DEYP'lerin kinetiğini ve verimliliğini arttırmak için membranların ve katalizörlerin yanı sıra materyallerin sentezi ve karakterizasyonu ile ORR ve EOR'un mekanik çalışmaları, araştırmanın odağı olmuştur.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, ADEYP performansının geliştirilmesi için geçiş metalleri ve bileşiklerinden oluşan katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri yapılan voltametrik analizler ve anodik polarizasyon deneyleri ile incelenmiştir. ADEYP için elektro katalizör geliştirmek öncelikle Hidrotermal reaksiyon metodu ile MoO₂ ve MoS₂ sentezlenmiştir. Ardından sentezlenmiş MoO₂ MoS₂ ve ticari Mo₂C, karbon destek olarak Vulcan XC72(Cabott Corp.), ve Nikelden oluşan katalizörler poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör kombinasyonları, Nikel-Mo₂C-Vulcan XC72, Nikel-MoO₂-Vulcan XC72 ve Nikel-MoS₂-Vulcan XC72 şeklindedir.

En yüksek aktivitede katalizör eldesi için, katalizörü oluşturan bileşenlerin (ana katalizör, yardımcı katalizör, gözenekli destek malzemesi ve iyonik-iletken polimer), türlerinin seçimi yanında bunların ağırlıkça % oranları da önemlidir. Ana katalizör/yardımcı katalizör oranının optimize edilmesi gereklidir; yardımcı katalizör miktarının (optimum) değerin üstünde olması durumunda, katalizörün aktif yüzeyinin aşırı örtülmesi sonucu etanolun adsorbsiyon ve elektrooksidasyon hızlarının düşmesi mümkündür. ADEYP’de anot katalizörü 3 temel fazdan oluşmaktadır; elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği, elektronik iletken katalizör/yardımcı katalizör fazı, etanol çözeltisini taşıyan (depolayan) elektronik iletken/gözenekli karbon fazı ve açığa çıkan iyonların katı fazlar/membran ve çözelti arasında iletilmesi sağlayan iyonik iletken faz. Bu 3 fazın katalizör içinde gelişmiş sürekli bir üçlü faz sınırı ağı’ nı oluşturması gereklidir (katı oksit yakıt hücre tipinde üstünde önemle durulan bir konudur). Bunu sağlamak için, katalizör (mürekkebi) bileşimindeki gözenekli karbon ve iyonik iletken miktarlarının da büyük önemi vardır.

Sentezlenen katalizörlerden, yakıt hücresi için uygun olanları belirlemek amacıyla, döngülü voltametri tekniği ile VersaSTAT3 (Princeton Applied Research) potansiyostat cihazında elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Şekil 3.1’de CV deneylerinde kullanılan potansiyostat gösterilmiştir. CV deneyleri üçlü elektrot sistemi yerine bileşik kap sistemi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: CV denemelerinde kullanılan VersaSTAT3 (Princeton Applied Research) potansiyostat.

Döngülü voltametri deneyleri sonunda her kombinasyondan en iyi performans gösteren katalizörlerden MEA hazırlanmıştır. Bu MEA'lar ile Fideris Marka Doğrudan Metanol Test Kiti'nde anodik polarizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde incelenen çalışmalar genel olarak;

- MoO_2 ve MoS_2 nano partiküllerinin hidrotermal indirgeme ile sentezi,
- Ni, Mo bileşikleri ve Carbon destekten oluşan anot katalizörlerinin poliol yöntemi ile sentezlenmesi,
- Sentezlenen katalizörlerle, üçlü elektrot sistemi ve bileşik kap sisteminde CV deneylerinin yapılması,
- En yüksek performans gösteren katalizör kombinasyonlarından oluşturulan MEA'lar ile farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda anodik polarizasyon deneylerinin yapılması şeklindedir.

3.2. Katalizörlerin Sentezlenmesi

3.2.1. Kullanılan Materyaller

Tez kapsamında, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), Mo_2C (-325 mesh, 99.5% Aldrich), Amonyum heptamolibdat tetra hidrat (VWR Chemicals), Tiyoüre (Merck),

Hidrazin Hidrat (%64-65, Sigma Aldrich), Vulcan XC-72 (Cabott Corporation) kullanılmıştır.

3.2.2. MoO₂ Sentezi

Molibdenyum dioksit nanopartikülleri hidrotermal reaksiyon metoduyla sentezlenmiştir. 1.77 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄.6H₂O 20ml distile suda tamamen çözdürülür ardından 10 ml N₂H₄.H₂O (Hidrazin hidrat- HH) damla tamlara eklenirken karıştırılmaya devam edilir. Elde edilen bu karışım kapalı bir otoklava alınır ve 130 °C'de 12 saat reaksiyona sokulur. Ardından oda sıcaklığına soğutulan karışım filtrelenir. Distile su ve etil alkol ile yıkanır. 100 °C'de kurutulur. Elde edilen kahverengi nanopartiküller tüp fırında Argon atmosferi altında 400 °C'de 6 saat kalsine edilerek açık renkli MoO₂ nanopartikülleri elde edilir.

3.2.3. MoS₂ Sentezi

3.70 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄.6H₂O (3 Mmol) ve 6.85 g tiyoüre 105 ml distile suda çözülmüştür. Daha sonra bu karışıma kapalı bir otoklava 24 saat boyunca 180 °C'de muamele edilir. Oda sıcaklığına soğuması beklenir, santrifüjlenir, birkaç kez distile su ve etanol ile yıkanır. 80 °C'de 12 saat kurutulur.

3.2.4. Ni-Mo₂C/C, Ni-MoO₂/C ve Ni-MoS₂/C Sentezi

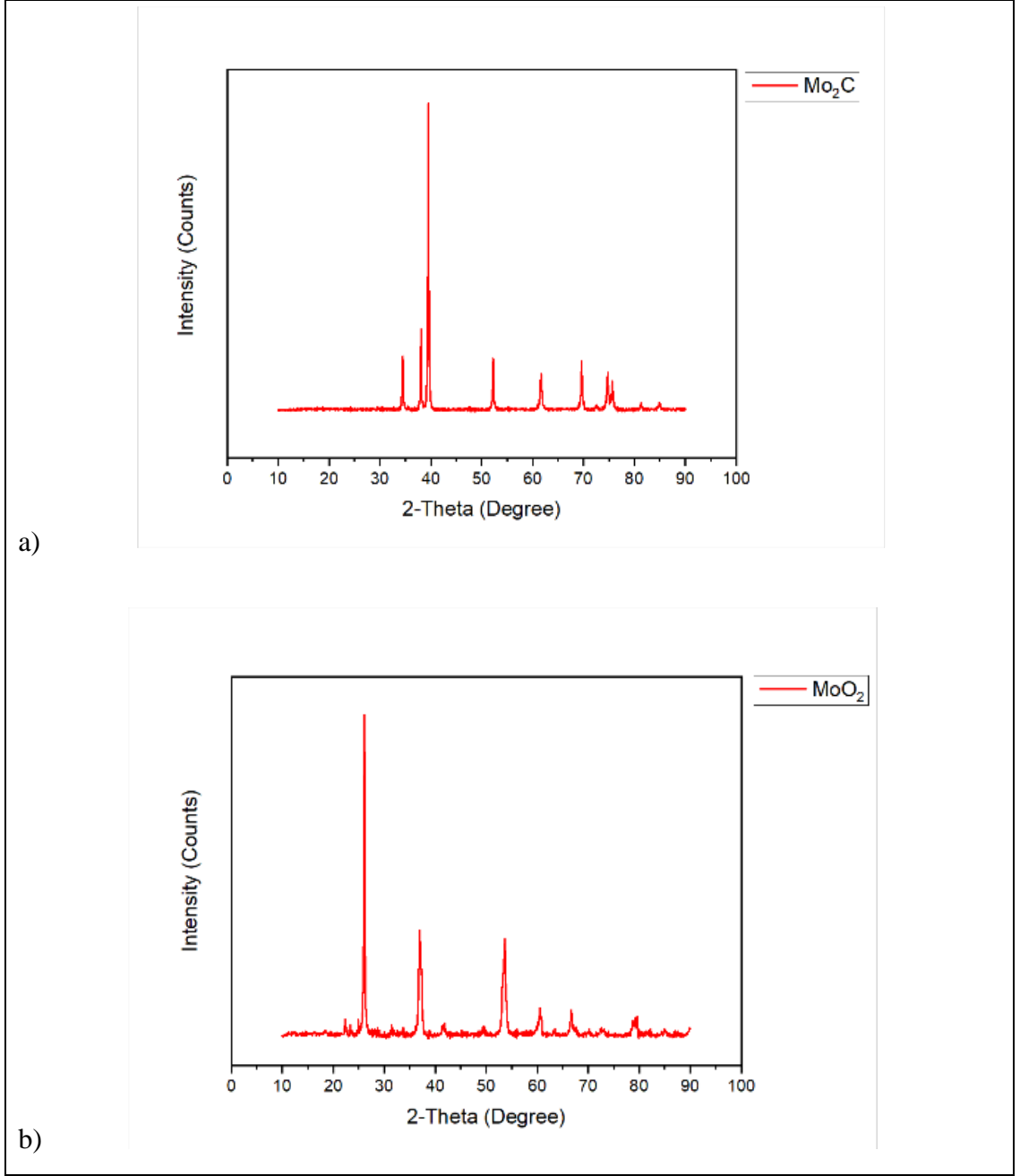
NiCl₂.6H₂O'nun Etilen Glikol (EG) içerisindeki 0.1 M çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden 5ml alınır, 3 ml saf EG, belirlenen miktarlardaki Vulcan XC72 ve Mo₂C (veya MoS₂, MoO₂) ile 1 saat boyunca güçlü bir şekilde karıştırılır. Ardından sıcaklığı 120 °C'ye getirilir, bu sıcaklıktayken 0.5 ml HH ve 0.5 M EG içinde çözülmüş sodyum hidroksit çözeltisinden 1.5 ml eklenerek 20 dakika karıştırılır. Ardından oda sıcaklığına soğutulur, etil alkol ile seyreltilir ve santrifüjlenir. Ardından distile su ile yıkanır ve kurutulur.

Tablo 3.1: Katalizör kombinasyonlarındaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri

Bileşen Adı	1.Katalizör Ağırlık yüzdesi (70-30)	2.Katalizör Ağırlık yüzdesi (75-25)	3.Katalizör Ağırlık yüzdesi (80-20)	4.Katalizör Ağırlık yüzdesi (85-15)	5.Katalizör Ağırlık yüzdesi (90-10)	6.Katalizör Ağırlık yüzdesi (95-5)
Ni(ağırlıkça %)	49	52.5	56	59.5	63	66.5
Mo ₂ C / MoO ₂ / MoS ₂ (ağırlıkça %)	21	17.5	14	10.5	7	3.5
Vulcan XC72 (ağırlıkça %)	30	30	30	30	30	30

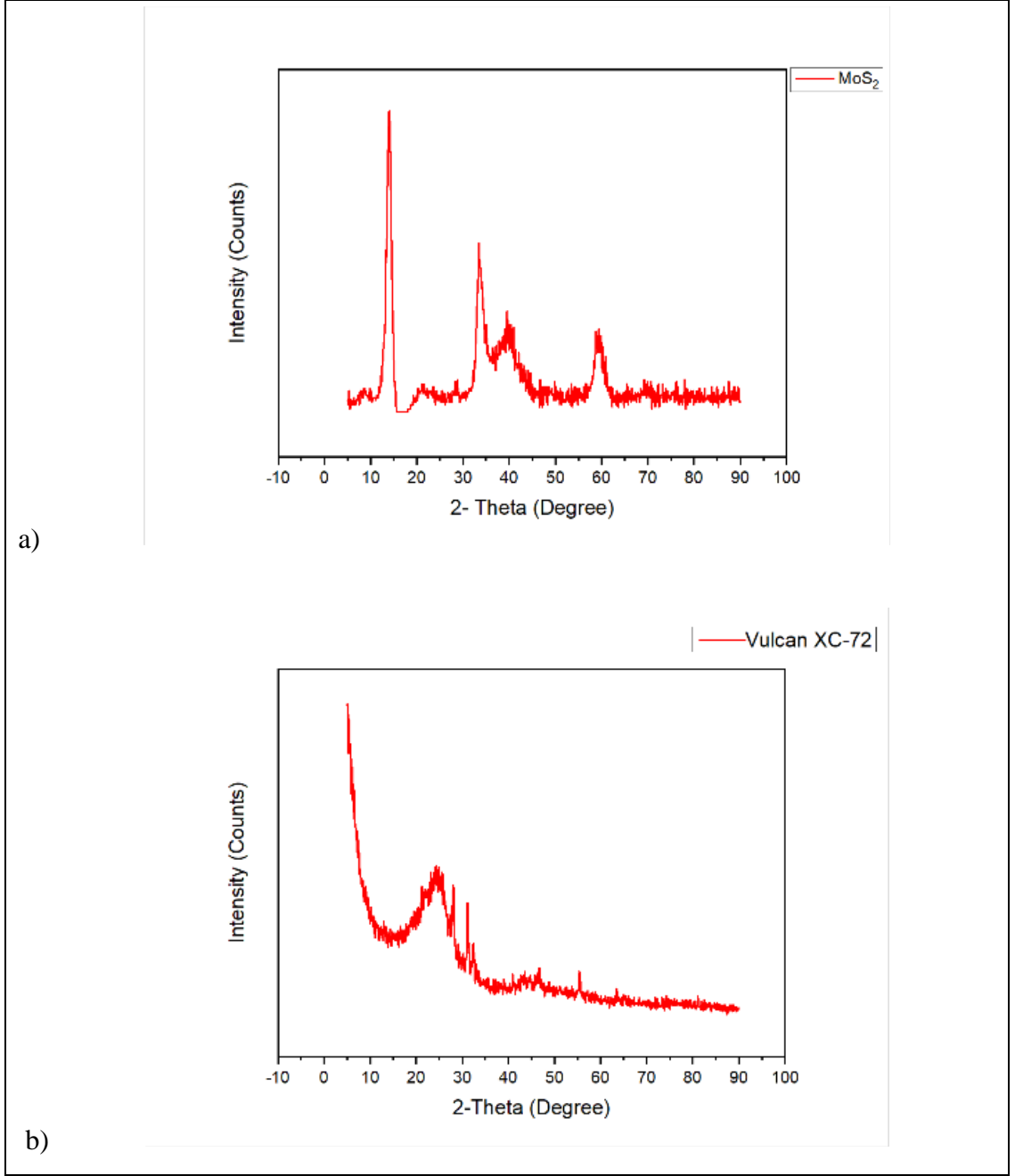
3.3. Fiziksel Karakterizasyon

Sentezlenmiş katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu X-Işını Kırınım analizi (XRD X-Ray Diffraction) ile gerçekleştirilmiştir. XRD Analizleri, Bruker D8 Advance marka cihaz ile CuK α 40 Kw 40 mA ölçüm şartlarında 2 θ açısı 2°-90° bitiş açısında 3°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: a) Mo₂C, b) MoO₂, XRD analizi sonuçları.

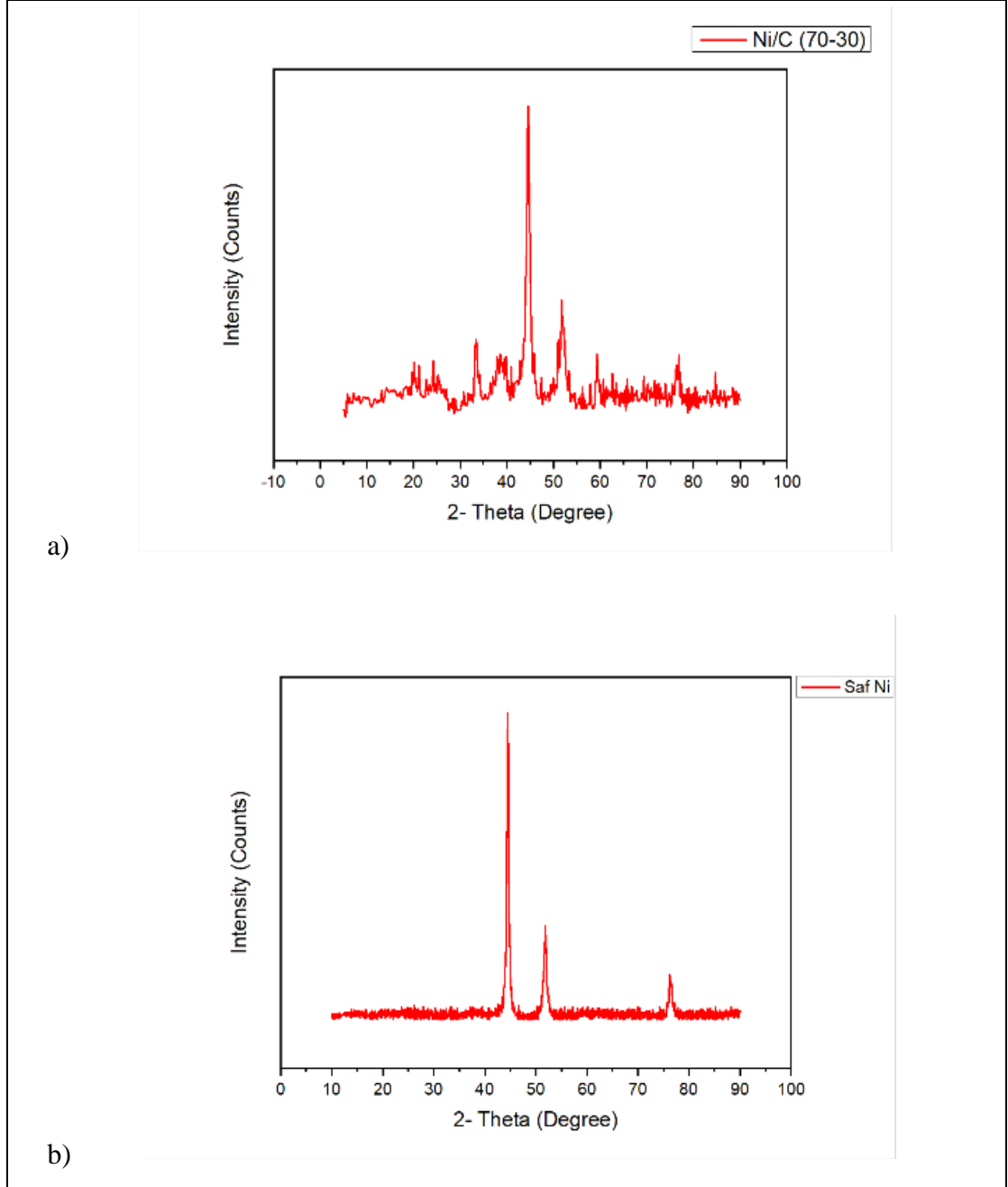
Sentezlenmiş Molibdenyum disülfidin XRD analizleri sonucunda, 2 θ açısının 13.88, 33.46, 38.54, 39.74, 46.26, 59.51 noktalarında pikler verdiği görülmektedir. Literatüre göre bu noktalar MoS₂'nin (002), (100), (103), (105) ve (110) yüzeylerini göstermektedir [Wang et al., 2017].



Şekil 3.3: a) MoS₂, b) Vulcan XC72 XRD analizi sonuçları.

Vulcan XC 72 XRD analizi sonucunda 2θ açısının 24.341 ve 46.540 noktalarında verdiği pikler ise literatüre göre Vulcan XC 72'nin (200) ve (10) yüzeylerini göstermektedir [Neel, 2009]. 2θ açısının, 26.101, 36.94 ve 53.62 noktasında verdiği pikler, MoO₂ için (011), (200) ve (311) yüzeyleri olarak bilinmektedir [Deng et al., 2015]. Satın alınmış ticari Mo₂C (Merck)'e ait XRD analizi sonucunda 2θ açısının 34.39, 38.00, 39.44, 52.13, 61.57, 69.57, 74.68, 75.57, olduğu

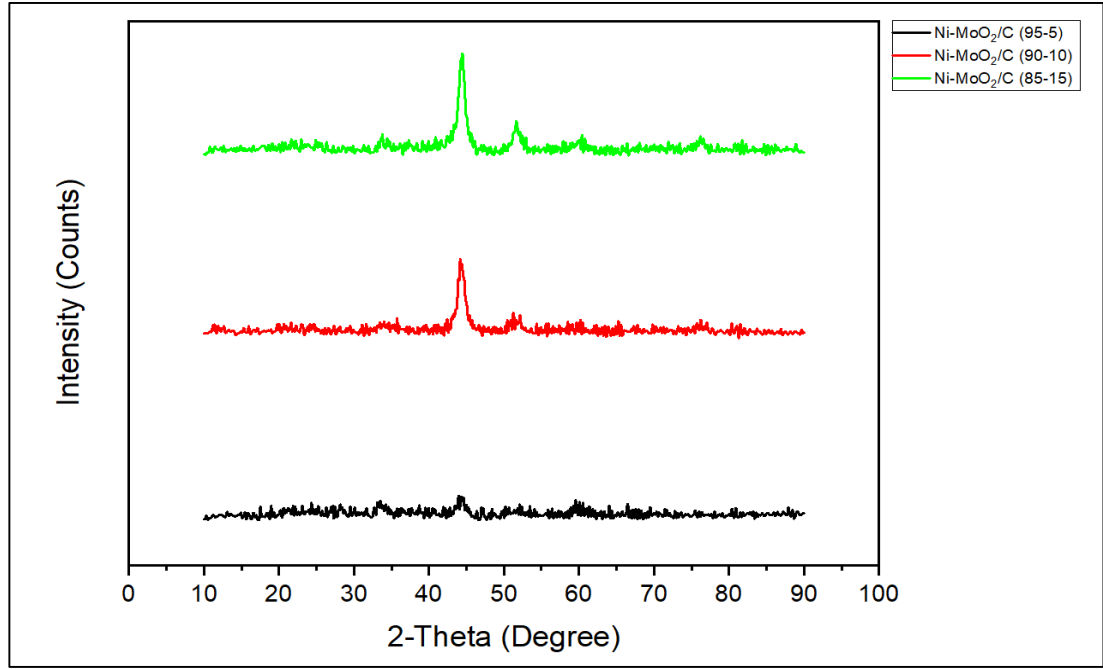
yerlerde keskin pikler verdiği görülmüştür. Literatüre göre bu noktadaki piller Mo_2C 'nin sırasıyla; (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) ve (201) yüzeylerini işaret etmektedir. [Ma et al., 2015]



Şekil 3.4: a) Saf Ni ve b) Ni-C(70-30) XRD analizi sonuçları.

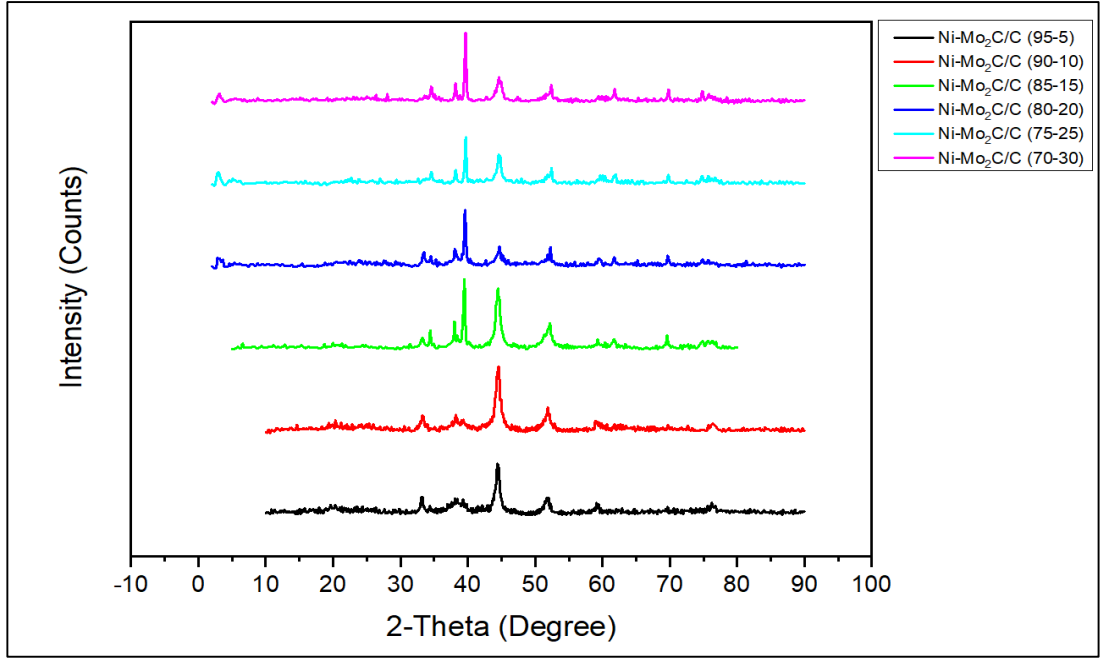
Saf Nikel ile yapılan XRD analizi sonucunda, 2θ açısının 44.32, 51.74, ve 76.95 olduğu yerlerde gözlenen pikler verdiği görülmüştür. Bu durum nikelin (111), (200),

ve (220) yüzeylerini işaret etmektedir ki bunlar da nikelin yüzey merkezli kübik yapısına (YPC) ait piklerdir [Barakat et al., 2015a].



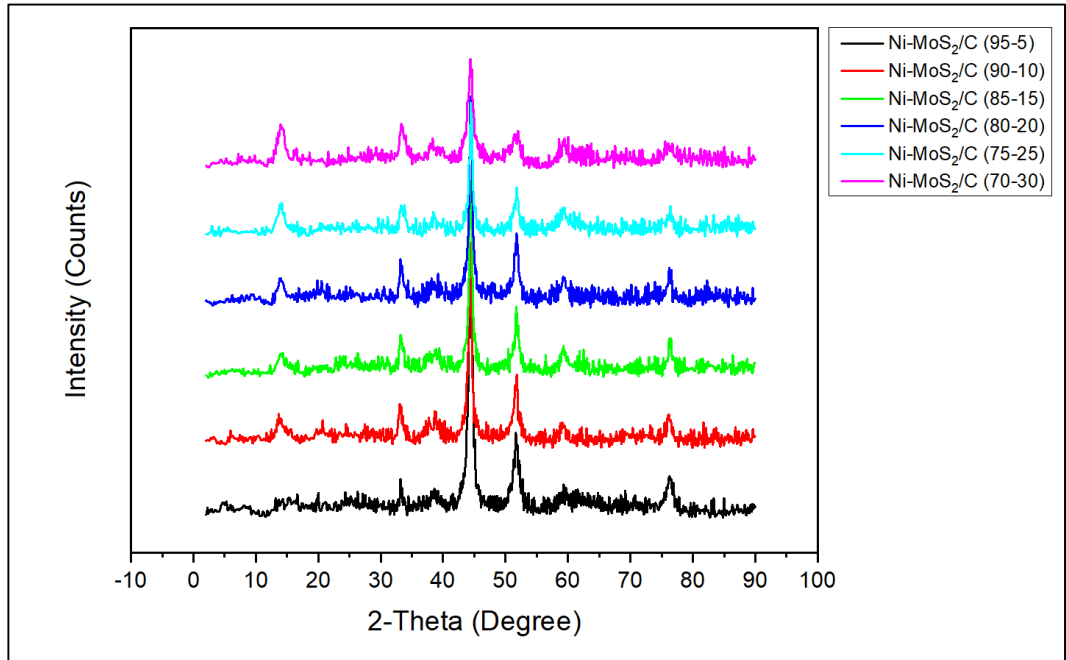
Şekil 3.5: Ni-MoO₂/C elektro katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.

Nikel içeren tüm katalizörlerde (Saf Ni, Ni/C (70-30), Ni-Mo₂C/C kombinasyonları, Ni-MoO₂/C kombinasyonları, Ni-MoS₂/C kombinasyonları), nikel ait pikler son derece belirgindir, bu da katalizör sentezi sırasında nikel tuzunun çok iyi bir şekilde elementel nikel indirgendini gösterir. Nikele ait piklerin yoğunluğu, nikelin toplam elektro katalizör miktarı içindeki ağırlıkça yüzdesi arttıkça artmaktadır. Ni-Mo₂C/C katalizörleri üzerinde, metalik molibdene, molibden oksitlerine veya nikel-molibden alaşımlarına karşılık gelen hiçbir ilave pik gözlenmemiştir.(Aynı durum Ni-MoS₂/C ve Ni-MoO₂/C katalizörleri için de geçerlidir.) Farklı yükleme oranlarında nikel, Mo₂C ve Vulcan XC72 içeren katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.4'te sunulmaktadır.



Şekil 3.6: Ni-Mo₂C/C elektro katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.

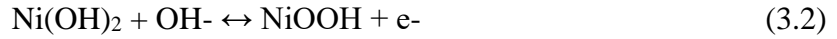
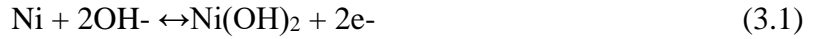
Mo₂C kristaline ait pikler, katalizörde kütlece Mo₂C miktarı arttıkça artmıştır. 2θ açısında Nikelin, Mo Bileşiklerinin ve Vulcan XC72'nin birlikte sentezi ile yapıda bir bozulma olmadığı ve Mo bileşiklerine ait piklerin açıkça seçildiği görülmektedir.



Şekil 3.7: Ni-MoS₂/C elektro katalizörlerinin XRD analizi sonuçları.

3.4. Döngülü Voltametri (CV)

Döngülü Voltametri Deneyle, VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research) ile gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde sentezlenmiş katalizörlerin yükseltgenme potansiyellerine CV ile bakılmıştır. CV analizleri önce üçlü elektrot sisteminde ardından bileşik kap sisteminde gerçekleştirilmiştir. Üçlü elektrot sisteminde katalizörlerin aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Nikel içeren tüm katalizörler EOR öncesi aktive edilmelidir Nikel içeren tüm katalizörler, EOR için yapılacak elektro katalitik testlerden önce yüksek derecede elektro katalitik aktiviteye sahip NiOOH türlerini oluşturmak için 0.1 M NaOH çözeltisinde aktive edilmelidir [Shi et al., 2016]. Sentezlenmiş katalizörlerin aktivasyonu sonucu elde edilen belirgin indirgenme ve yükseltgenme pikleri oluşan Ni(OH)₂/NiOOH dönüşümüne bağlanmaktadır ve bu reaksiyona dair eşitlikler şu şekildedir:



Her bir katalizör sistemi önce 0.1 M NaOH içeren ve N₂ gazı geçirilmiş ortamda, 0.01 V/s tarama hızında, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre içinde aktifleştirilmiştir. Bu sistemde, karşıt elektrot olarak bir Pt tel, referans elektrot olarak, Gümüş/Gümüş Klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Denemelerde ölçülen potansiyeller Normal Hydrogen Electrode (NHE) cinsinden yazılmıştır.

Referans elektrot Luggin Kapilerine yerleştirilerek kullanılmıştır. Luggin kapileri, elektrolitik ortama uygun olduğu sürece herhangi bir malzemedan yapılabilir. Temel olarak, bir referans elektrotunu barındıracak kadar geniş bir açıklığa sahip bükülmüş bir borudan ve elektrolitin difüzyonel hareketini sağlamak için genellikle çok daha küçük bir açıklıktan oluşur. Bu kapilerin içi genellikle referans elektrot çözeltisi ile doldurulur. Çalışma elektrotuna yakın kılcal ucu elektrolit solüsyonuna açıktır. Referans elektrot, bu açık uçtan çözelti potansiyelini algılar. Luggin kapilerinin ucu referans elektrotun ucundan önemli ölçüde daha küçüktür. Bu sayede, büyük uçlu referans elektrotunda meydana gelen olumsuz etkiler olmadan çalışmaya devam eder.

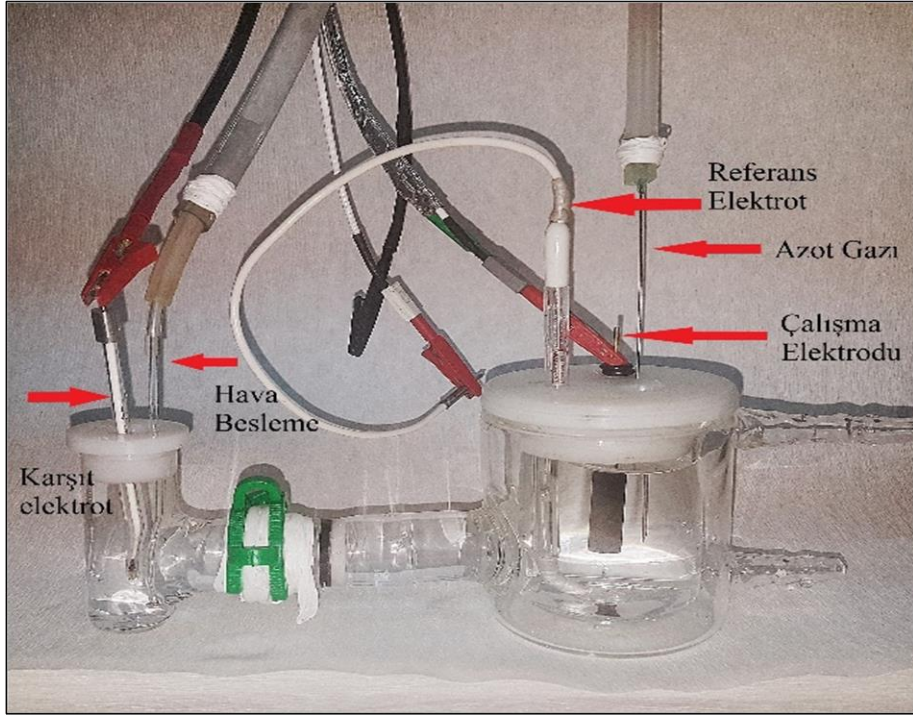
Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (Glassy Carbon Electrode – GCE) kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan GCE'nin çapı 3 mm'dir. (CHI Instruments). Çalışma elektrodunun her CV denemesinden önce temizlenip hazırlanması gerekmektedir. Elektrot, 0.05 mm alümina tozları ile parlatılır ve sonra 10 saniye süreyle ultrasonik banyoda tutulur, deiyonize su ile yıkanır ve hava ile kurutulur.



Şekil 3.8: CV denemelerinde kullanılan Camsı Karbon Elektrot (CHI Instruments).

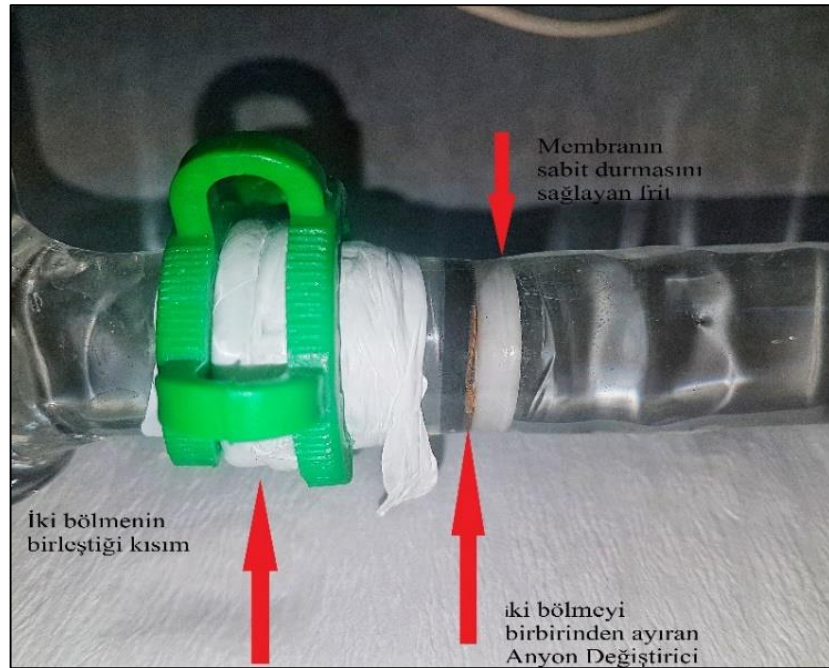
Katalizör mürekkebi hazırlanışı ise şu şekildedir: 2 mg hazırlanmış katalizör, 20 µl Nafyon çözeltisi (%5 wt.) ve 400 µl izopropil alkolden oluşan karışıma 30 dakika boyunca ultra ses ile muamele edilir. Elde edilen mürekkepten 15 µl alınır ve yüzey alanı 0.07 cm² olan camsı karbon elektroda yüklenir, 85 °C'de kurutulur.

Aktivasyon denemelerinin ardından, bileşik kap sisteminde EOR için denemeler yapılmıştır. Bileşik kap sisteminde referans elektrot ve çalışma elektrotu aynı bölmede, karşıt elektrot ise farklı bir bölmededir. Karşıt elektrotun bulunduğu bölmede 0.05 M NaOH elektrolit bulunmakta ve bu ortamdan hava/O₂ geçirilmektedir. Referans elektrot ve çalışma elektrotunun bulunduğu ortamda ise 0.05 M NaOH VE 0.5 M etanol bulunmakta, ayrıca bu ortamdan N₂ gazı geçirilmektedir. Bu iki bölmeyi birbirinden bir Anyon Değiştirici Membran (Fumasep- FAA-3-PK-130) ayırmaktadır.



Şekil 3.9: Bileşik Kap Düzenegi - I.

Bileşik Kap ile yapılan CV denemelerinde de tarama hızı 0.01 V/s'dir. Döngülü voltametri de kullanılan bileşik kap düzenegi Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

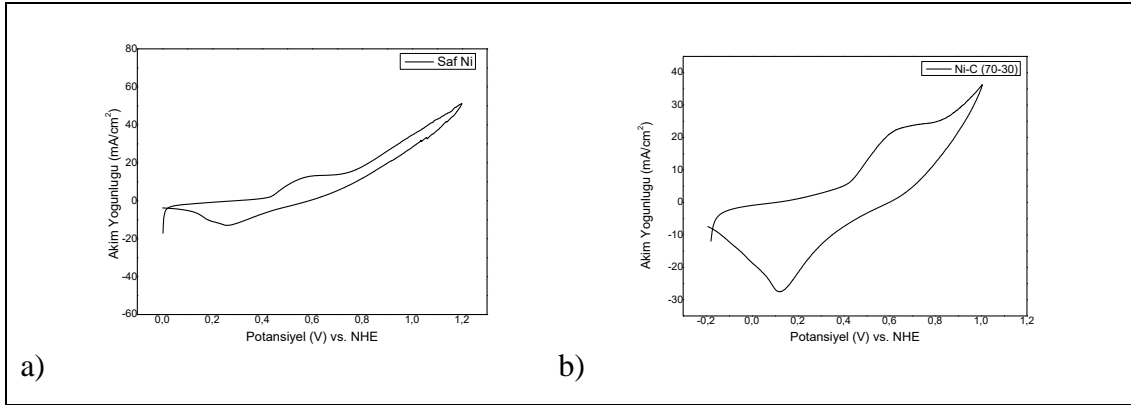


Şekil 3.10: Bileşik Kap Düzenegi - II

Bileşik kap denemeleri, -0.2 ve 1.3 V (vs. Ag/AgCl) aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca denemelerde kullanılan Anyon değiştirici membran, kullanılmadan önce 0.5 M KOH içeren ortamda 12-20 saat arasında bekletilerek aktive edilmiştir.

3.4.1. Saf Ni ile Yapılan CV Denemeleri

Saf Ni ile yapılan üçlü elektrot denemeleri sonucunda, Nikelin karakteristik oksidatif ve redüktif pikleri Şekil 3.11’de görülmektedir. Saf Ni ile yapılan aktivasyon denemeleri sonucu 12.5 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşıldığı Şekil 3.12’de görülmüştür. Bileşik kap denemelerinde ise 0.6 V - 0.8 V (vs. NHE) aralığındaki tepe akım yoğunluğu 17.5 mA/cm^2 ’dir.

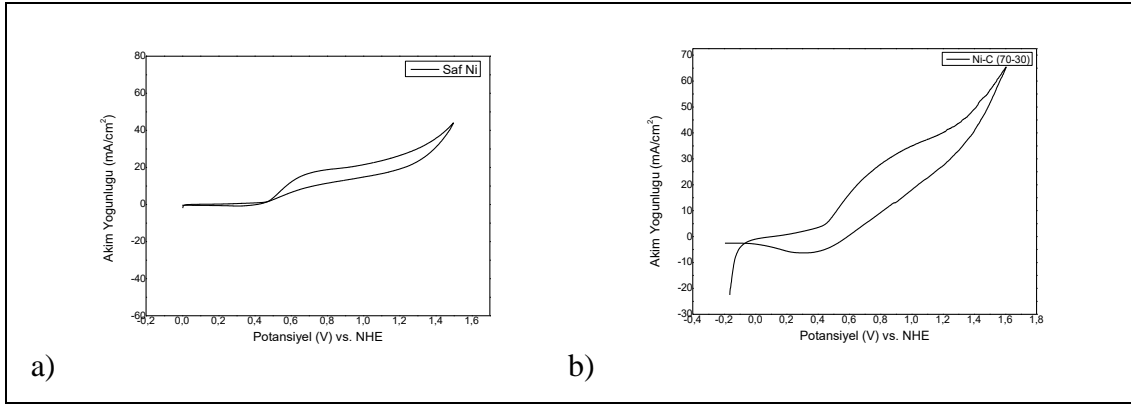


Şekil 3.11: Saf Ni ve Ni/C (70-30) elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.01V/s tarama hızında, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Saf Ni, b) Ni/C (70-30).

3.4.2. Ni/C (70-30) ile Yapılan CV Denemeleri

Üçlü elektrot ile yapılan CV denemeleri sonucu yine Nikelin karakteristik aktivasyon piklerine benzer olarak, oksidatif ve redüktif pikler Şekil 3.11’de görülmektedir. Saf nikelden farklı olarak piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir. Aktivasyon denemelerinde 0.6 V (vs. NHE) değerinde 21 mA/cm^2 akım yoğunluğu görülmekte iken, bileşik kap denemelerinde 0.8 V (vs. NHE) değerinde 27 mA/cm^2

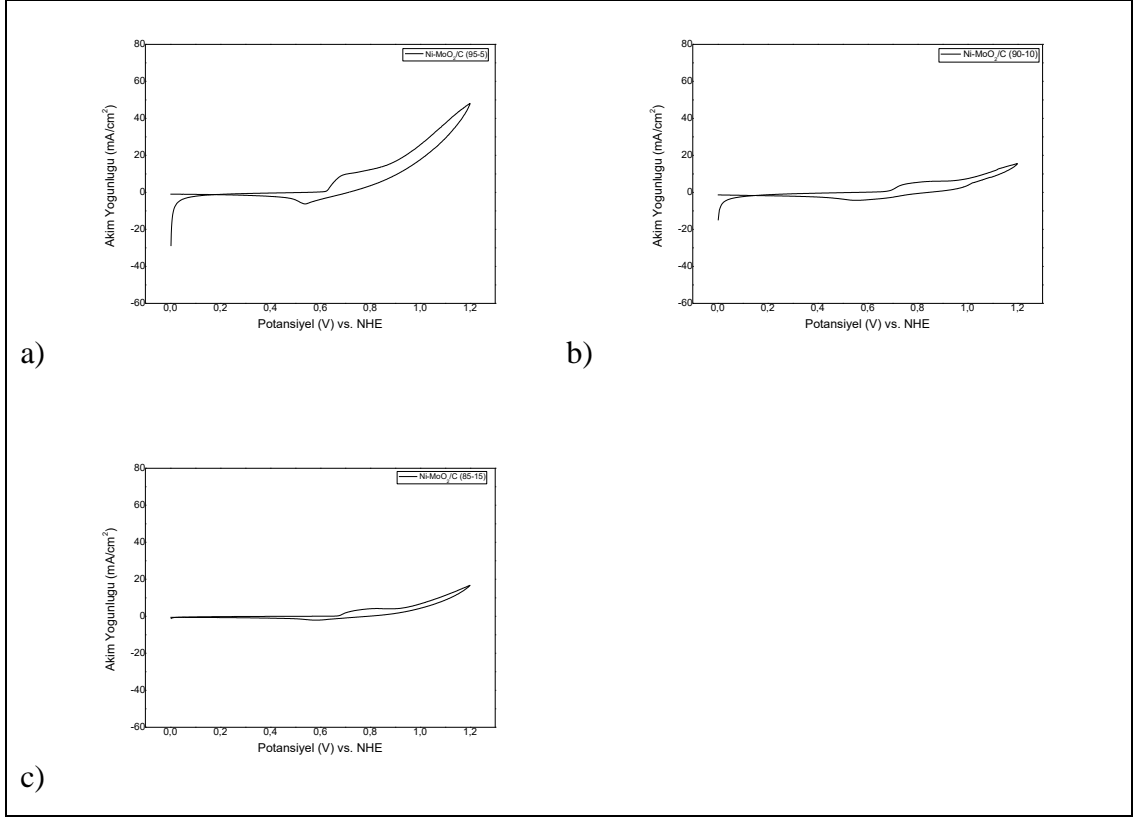
akım çekmektedir, yani destek olarak kullanılan karbon siyahının katalitik aktiviteyi 1.5 kat artırdığı görülmektedir.



Şekil 3.12: Saf Ni ve Ni/C (70-30) elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.01V/s tarama hızında, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Saf Ni, b) Ni/C (70-30).

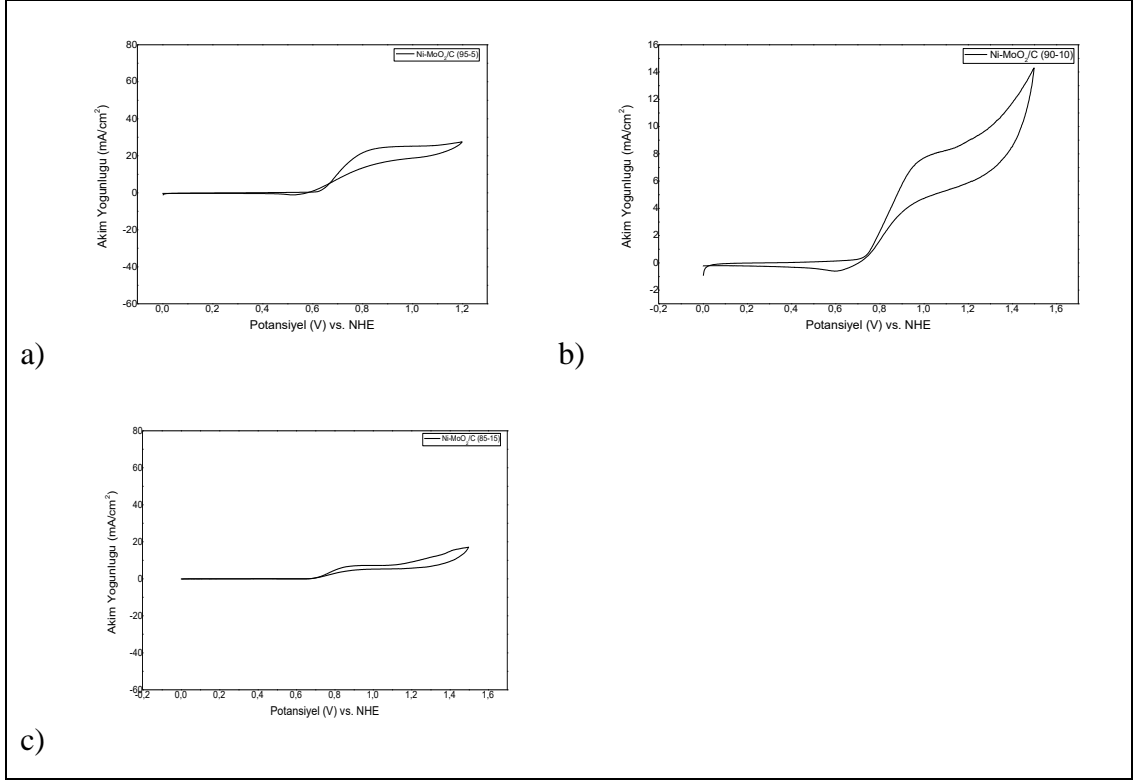
3.4.3. Ni-MoO₂/C ile Yapılan CV Denemeleri

Ni-MoO₂/C ile yapılan aktivasyon denemelerinde ve bileşik kap denemelerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 3.13 ve 3.14’te verilmiştir. MoO₂’nin minimum miktarda kullanıldığı katalizör kombinasyonundan alınan aktivasyon denemesi sonucu 10 mA/cm² olup saf Ni ile karşılaştırıldığında (12.5 mA/cm²) aktivitenin azaldığı görülmüştür. Buna paralel olarak yine aynı kombinasyonun bileşik kap denemesi sonucu ölçülen değer 22 mA/cm² olup yine saf Ni ile elde edilen sonuçtan daha düşüktür. MoO₂’nin katalizör kombinasyonu içindeki miktarı arttıkça aktivasyon denemelerindeki verim daha da azalmıştır. Hatta MoO₂/C (90-10) ve Ni-MoO₂/C (85-15) kodlu katalizör kombinasyonlarında bu değer 3 mA/cm²’ye kadar düşmüştür. Aynı şekilde yine paralel olarak bileşik kap denemeleri sonucu bu katalizör kombinasyonlarından sırasıyla 7.5 mA/cm² ve 5 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir.



Şekil 3.13: Ni-MoO₂/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoO₂/C (95-5), b) Ni-MoO₂/C (90-10), c) Ni-MoO₂/C (85-15).

Öngörülenin aksine, MoO₂’in destek olarak kullanılmasıyla verim azalmıştır. MoO₂’in destek olarak kullanıldığı elektro katalizörlerde performans, MoO₂’in miktarı arttıkça düşmüştür. Bunun nedeni ise teorik olarak yüksek performans gösterebilecek MoO₂’nin, sentezde kolayca aglomerasyona uğramasıdır. Aglomerasyona uğraması yüzünden katalitik aktif bölgeler bloke olmakta dolayısıyla performans düşüşü kaçınılmaz olmuştur. Dolayısıyla bu denemeler, MoO₂’nin kütlege en fazla %10.5 kadar kullanıldığı elektro katalizörde son bulmuştur.



Şekil 3.14: Ni-MoO₂/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoO₂/C (95-5), b) Ni-MoO₂/C (90-10), c) Ni-MoO₂/C (85-15).

Ni-MoO₂/C elektro katalizörlerinin 0.1 M NaOH içerisinde yapılan aktivasyon denemeleri ve 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH ortamında yapılan bileşik kap denemeleri sonucunda ölçülen akım yoğunlukları Tablo 3.2 ‘de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Ni-MoO₂/C elektro katalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.

Elektro Katalizör Adı	Üçlü Elektrot Sistemi ile Aktivasyon Denemeleri	Bileşik Kap Sistemi ile EOR Denemeleri
Ni-MoO ₂ /C (95-5)	10 mA/cm ²	22 mA/cm ²
Ni-MoO ₂ /C (90-10)	3 mA/cm ²	7.5 mA/cm ²

Tablo 3.2: Devam.

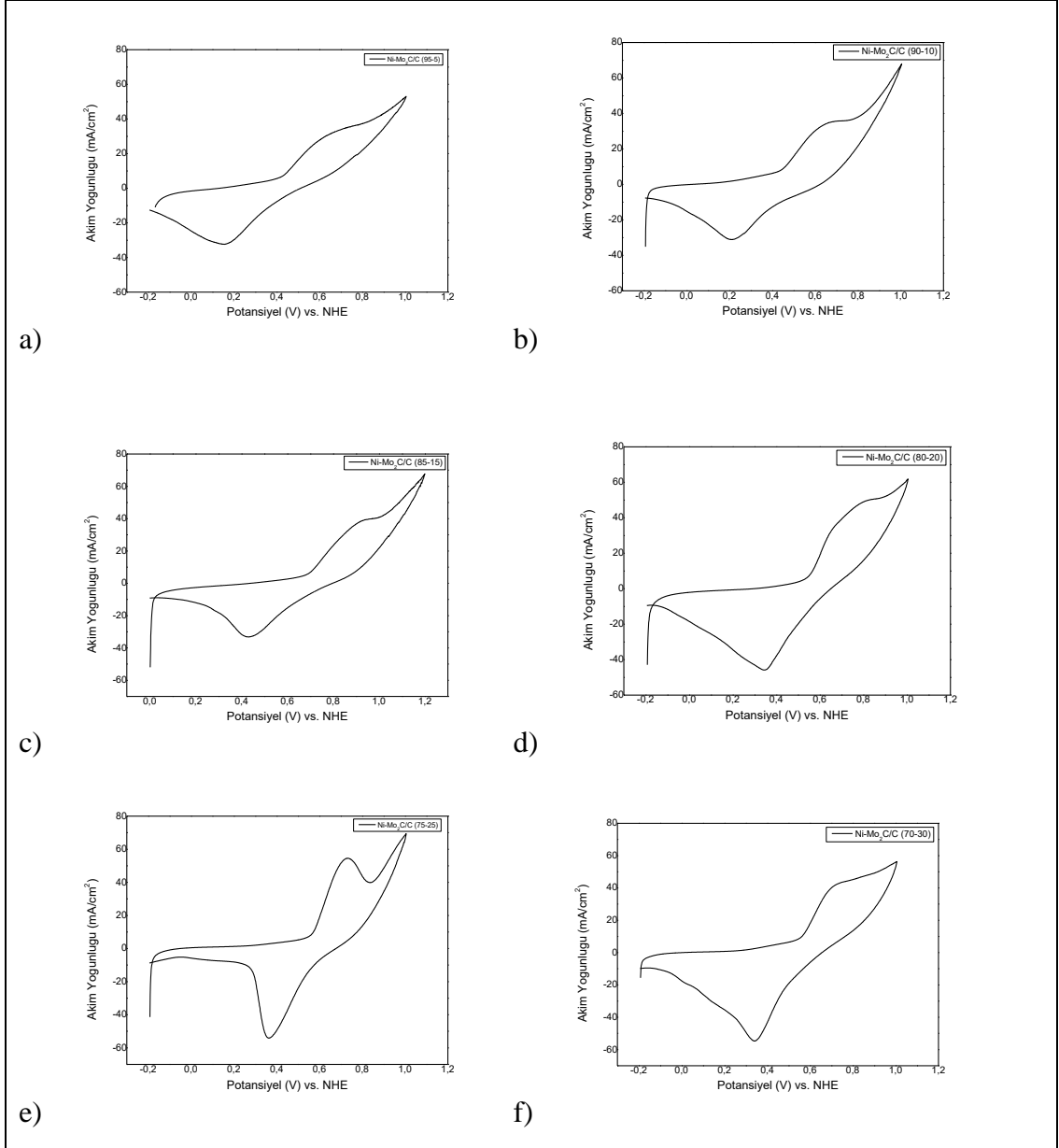
Ni-MoO ₂ /C (85-15)	3 mA/cm ²	5 mA/cm ²
--------------------------------	----------------------	----------------------

3.4.4. Ni-Mo₂C/C ile Yapılan CV Denemeleri

Ni-Mo₂C/C ile yapılan üçlü elektrot CV denemeleri sonucu elde edilen voltammogramlar Şekil 3.15 ve 3.16'da gösterilmektedir. Voltammogramlardan görüldüğü üzere, Mo₂C'nin yapıda artması ile hem katalitik aktivite artmakta hem deoksidasyon pikleri daha da keskinleşmektedir.

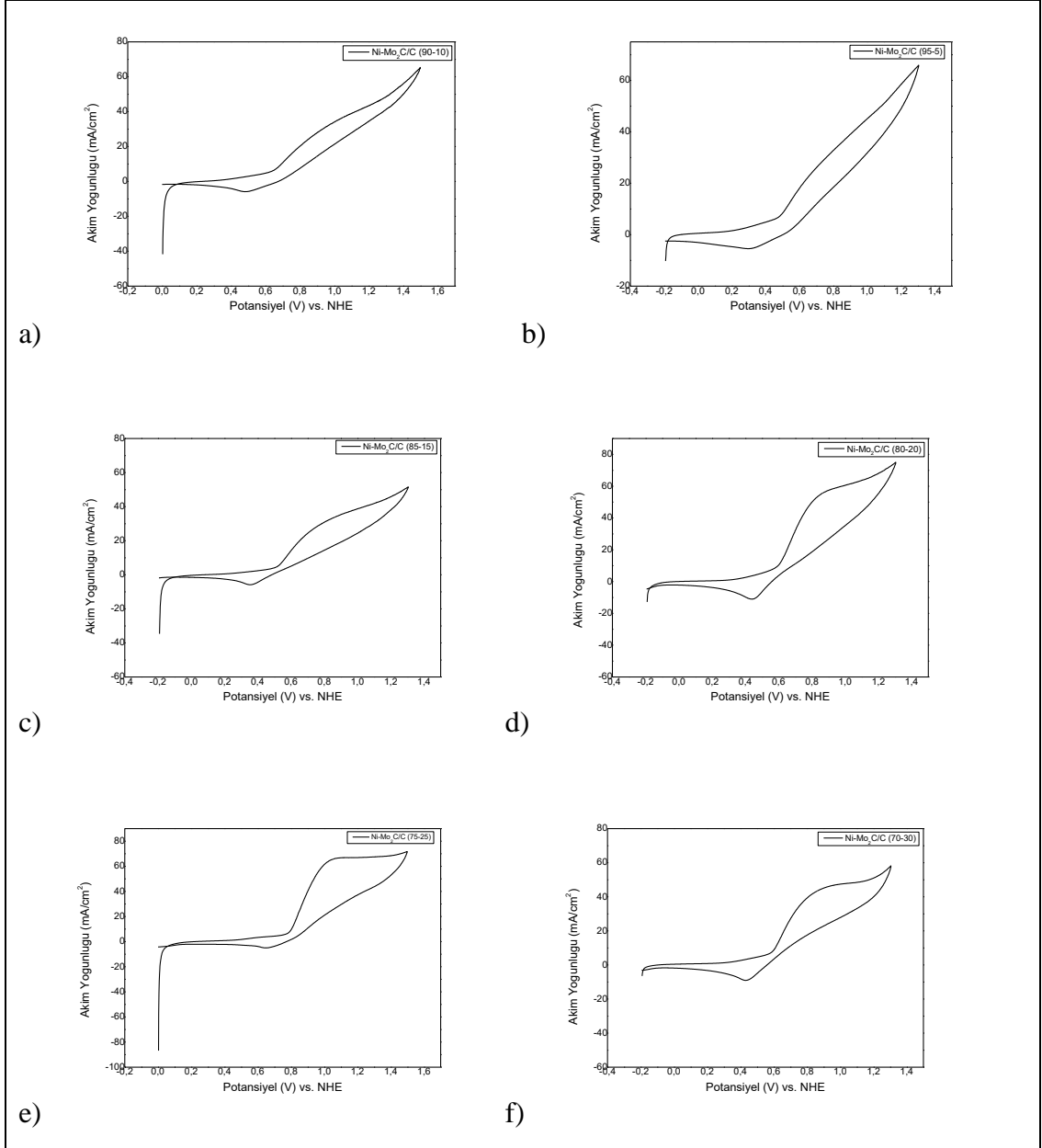
Üçlü elektrot denemelerinde 0.6 V- 0.8 V (vs. NHE) aralığında minimum miktarda Mo₂C kullanımıyla dahi (Ni-Mo₂C/C (95-5) ile 30 mA/cm² akım yoğunluğu) saf nikelden ve Ni/C (70-30) elektrokatalizöründen göre daha yüksek performans elde edilmiştir. Aktivasyon denemelerinde, artan Mo₂C miktarına paralel olarak artan akım yoğunlukları da bu desteğin uygun bir destek olduğunu göstermektedir. Aktivasyon denemelerinde en iyi performansı Ni-Mo₂C/C (75-25) kodlu katalizör göstermiştir. Bu elektro katalizörün diğer Mo₂C içeren katalizör kombinasyonlarından daha yüksek ve keskin bir oksidatif pik verdiği görülmektedir (55 mA/cm²). Ni-Mo₂C/C (75-25) kodlu elektro katalizörün ağırlıkça %17.5'i Mo₂C bileşiğinden oluşur. Bu bileşenin miktarının %17.5'tan %21'e çıkması ile elde edilen akım yoğunluğu 55 mA/cm²'den 45 mA/cm²'ye düşmektedir ki bu değer Mo₂C'in %14 miktarında kullanılmasıyla elde edilen elektrokatalizörün (Ni-Mo₂C/C (80-20)) elde ettiği akım yoğunluğundan (50 mA/cm²)daha da düşüktür.

Yani katalizör içerisindeki Mo₂C miktarının daha da artması ise aglomerasyona neden olmaya başlamaktadır ve bu da katalitik aktif bölgelerin azalmasına, dolayısıyla performansın düşmesine neden olur.



Şekil 3.15: Ni-Mo₂C/C elektrot katalizörlerinin 25 °C’de, 0.01V/s tarama hızında, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-Mo₂C/C (95-5), b) Ni-Mo₂C/C (90-10), c) Ni-Mo₂C/C (85-15), d) Ni-Mo₂C/C (80-20), e) Ni-Mo₂C/C (75-25), f) Ni-Mo₂C/C (70-30).

Buna paralel olarak, bileşik kap denemelerinde bu kombinasyonların en iyi performansını yine Ni-Mo₂C/C (75-25) kodlu katalizör göstermiştir (62 mA/cm²).



Şekil 3.16: Ni-Mo₂C/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-Mo₂C/C (95-5), b) Ni-Mo₂C/C (90-10), c) Ni-Mo₂C/C (85-15), d) Ni-Mo₂C/C (80-20), e) Ni-Mo₂C/C (75-25), f) Ni-Mo₂C/C (70-30).

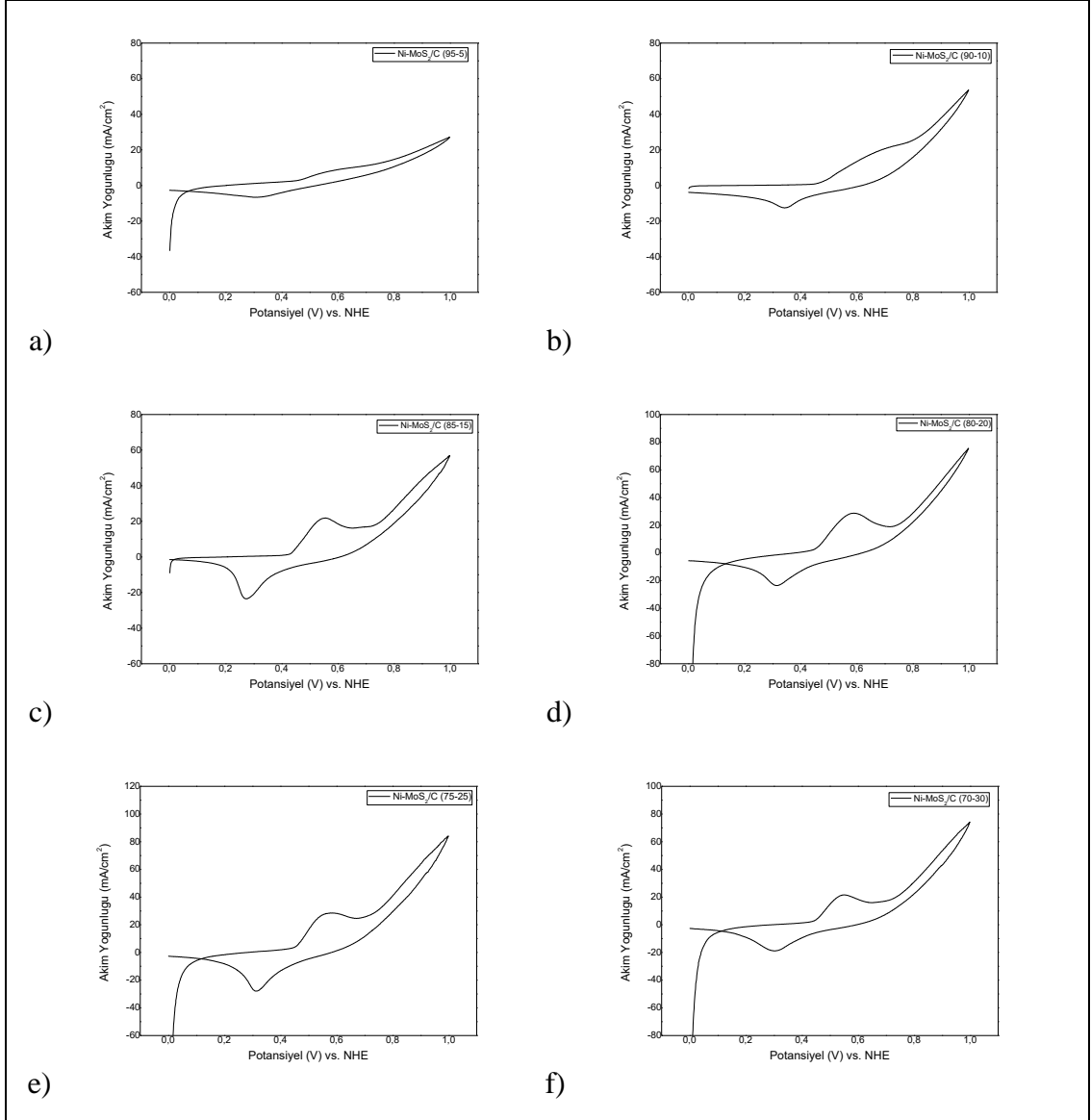
Bileşik kap denemelerinde Ni-Mo₂C/C (75-25) kodlu katalizör ile Ni/C (70-30) kodlu katalizör karşılaştırıldığında, Mo₂C’in katalitik aktiviteyi 2.82 kat artırdığı görülmektedir. Tablo 3.3’te Ni-Mo₂C/C elektro katalizörleri ile yapılan aktivasyon denemelerinde ve bileşik kap denemelerinde ölçülen akım yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 3.3: Ni-Mo₂C/C elektro katatalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.

Elektro Katalizör Adı	Üçlü Elektrot Sistemi ile Aktivasyon Denemeleri	Bileşik Kap Sistemi ile EOR Denemeleri
Ni-Mo ₂ C/C (95-5)	30 mA/cm ²	27 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/C (90-10)	35 mA/cm ²	30 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/C (85-15)	40 mA/cm ²	30 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/C (80-20)	50 mA/cm ²	55 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/C (75-25)	55 mA/cm ²	62 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/C (70-30)	45 mA/cm ²	45 mA/cm ²

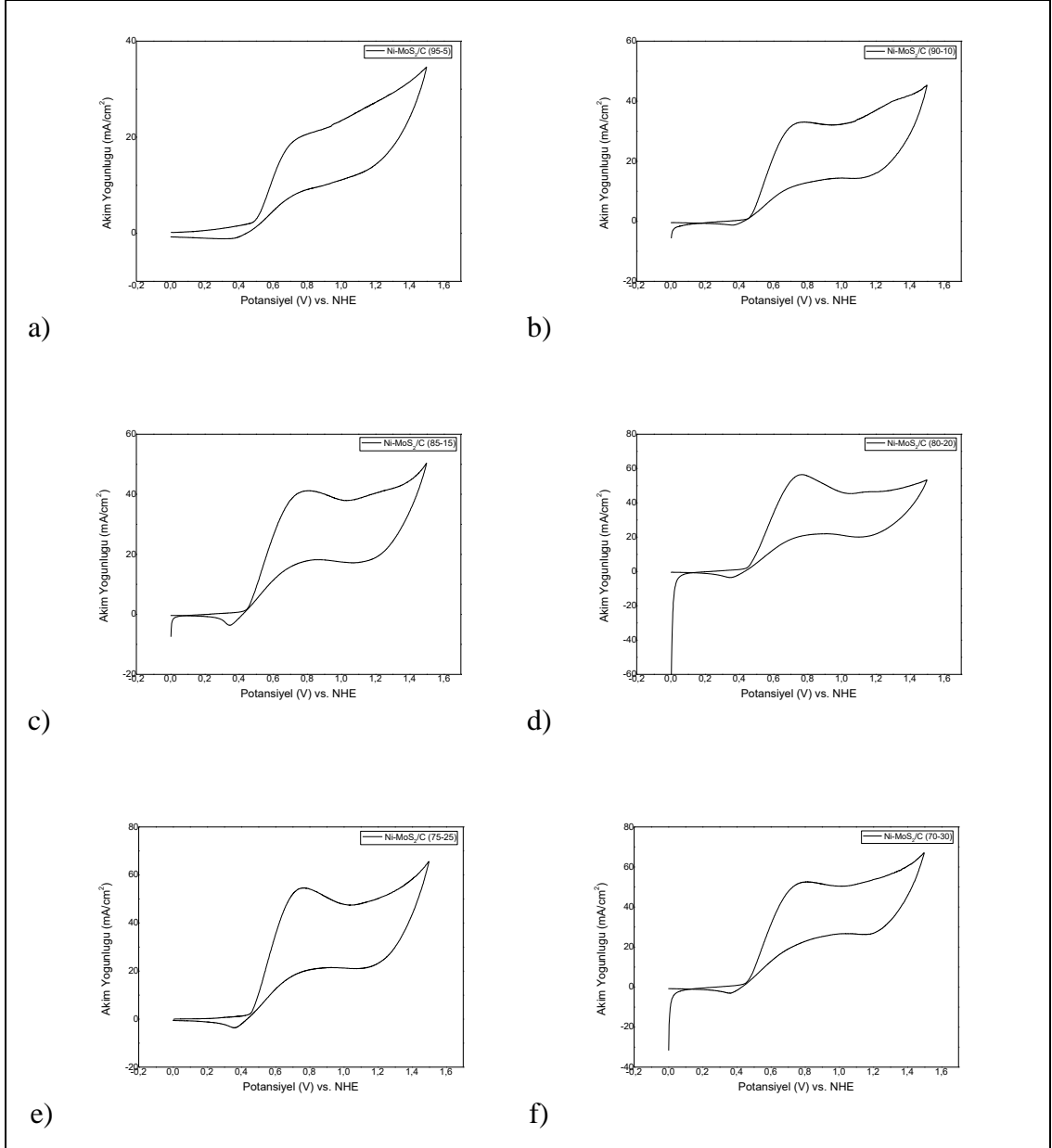
3.4.5. Ni-MoS₂/C ile Yapılan CV Denemeleri

Bu elektrokatalizör kominasyonları ile yapılan üçlü elektrot denemelerinde en yüksek aktivasyon piki Ni-MoS₂/C (80-20) katalizörü ile elde edilmiştir. Bu katalizör ile elde edilen voltamogramlar şekil 3.17 ve 3.18’de gösterilmektedir. Aktivasyon denemeleri için, genel olarak Mo₂C desteği ile sentezlenmiş elektro katalizörler ile kıyaslandıklarında, daha düşük akım yoğunlukları çekmişlerdir. Hatta minimum miktarda MoS₂ kullanımı ile elde edilmiş katalizör ile saf nikelden daha düşük akım yoğunluğu elde edilmiştir. Ancak miktar arttıkça çekilen akım yoğunluğu artmıştır. Aynı zamanda elde edilen voltamogramlardaki pikler daha da belirginleşmiştir. 0.6 V (vs. NHE) değerinde Ni-MoS₂/C (80-20) kodlu katalizörün akım yoğunluğu 27 mA/cm²’dir. Bu sonuç Ni-Mo₂C/C (75-25) ile karşılaştırıldığında 2,04 kat daha küçüktür. Ancak bileşik kap denemelerinde ise, aktivasyon denemelerinde düşük akım yoğunlukları çekmelerine rağmen yüksek EOR pikleri görülmektedir.



Şekil 3.17: Ni-MoS₂/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.1 M NaOH içeren ortamda, üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoS₂/C (95-5), b) Ni-MoS₂/C (90-10), c) Ni-MoS₂/C (85-15), d) Ni-MoS₂/C (80-20), e) Ni-MoS₂/C (75-25), f) Ni-MoS₂/C (70-30).

Görüldüğü üzere en yüksek aktivasyon pikine sahip Ni-MoS₂/C (80-20) kodlu katalizör 0.8 V (vs. NHE) değerinde en yüksek akım yoğunluğuna sahiptir ve bu değer 56 mA/cm²’dir. Bu sonuç, Ni-Mo₂C/C (75-25) ile karşılaştırıldığında, 1.1 kat daha küçüktür.



Şekil 3.18: Ni-MoS₂/C elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda, bileşik kap sistemi ile yapılan CV analizleri: a) Ni-MoS₂/C (95-5), b) Ni-MoS₂/C (90-10), c) Ni-MoS₂/C (85-15), d) Ni-MoS₂/C (80-20), e) Ni-MoS₂/C (75-25), f) Ni-MoS₂/C (70-30).

Tablo 3.4’te Ni-MoS₂/C elektro katalizörüyle yapılan CV denemeleri sonuçları verilmiştir. Sonuçlar saf nikel ve Ni/C (70/30) ile kıyaslanabilecek değerlerdedir.

Tablo 3.4: Ni-MoS₂/C elektro katatalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.

Elektro Katalizör Adı	Üçlü Elektrot Sistemi ile Aktivasyon Denemeleri	Bileşik Kap Sistemi ile EOR Denemeleri
Ni-MoS ₂ /C (95-5)	10 mA/cm ²	19 mA/cm ²
Ni-MoS ₂ /C (90-10)	15 mA/cm ²	32 mA/cm ²
Ni-MoS ₂ /C (85-25)	21 mA/cm ²	41 mA/cm ²
Ni-MoS ₂ /C (80-20)	27 mA/cm ²	56 mA/cm ²
Ni-MoS ₂ /C (75-25)	26 mA/cm ²	54 mA/cm ²
Ni-MoS ₂ /C (70-30)	21 mA/cm ²	51 mA/cm ²

3.5 Anodik Polarizasyon

3.5.1. Membranların Modifikasyonu ve MEA Hazırlanması

Bu çalışmada, 3 farklı membran denenmiştir. Her bir membran ticaridir. Bunlar sırasıyla;

- Fumasep[®] FAA-3-PK-130 anyon değiştirici membran (FumaTech)
- Neosepra[®] AMX SB (ASTOM Corporation)
- Nafion[®] 112 (DuPont) (6M KOH ile modifiye edilmiş halde kullanılmıştır.)

Tez kapsamında sentezlenmiş Nikel, Molibdenyum bileşiği ve karbon destekten oluşan anot elektro katalizörleri ticari Pt Black elektro katalizörü ile karşılaştırılmak istenmiştir. Bu nedenle her bir membran ile Pt Black Anot ve Pt Black Katot içeren MEA'lar oluşturulmuştur.

Anodik polartizasyon deneylerinde kullanılan MEA’larda kullanılan sentezlenmiş anotlar, Ni-Mo₂C/C (75-25), Ni-MoS₂/C (80-20) ve ticari Pt Black (E-TEK)’tir. Her bir MEA’da katot olarak Pt Black kullanılmıştır. Anot ve katot katalizörleri 5x5 cm² karbon kumaş (E-TEK) üzerine fırça ile sürülmüştür ve cm² başına 4 mg katalizör yüklenmiştir. MEA anot ve katot GDL arasına membranın yerleştirilmesiyle oluşturulmuştur.

İlk olarak Fumasep® FAA-3-PK-130 anyon değiştirici membran (FumaTech) 0.5 M KOH içerisinde 20 saat bekletilerek aktive edilmiştir. Daha sonra Pt Black (E-TEK) anot katalizörü ve Pt Black katalizörü fırça ile karbon kumaşlara (E-TEK) 4mg/cm² katalizör yoğunluğunu sağlayacak şekilde sürüldü. Anot ve katot GDL arasına Fumasep® FAA-3-PK-130 anyon değiştirici membran (FumaTech) yerleştirildi ve hot presse yerleştirildi. Burada 60 bar basınç altında 130 °C’de 5 dk bekletilerek MEA hazırlandı.



Şekil 3.19: Ev Yapımı Hot Press.

Neosepra® AMX SB (ASTOM Corporation) membran 1 M KOH çözeltisinde oda sıcaklığında 20 saat bekletilerek aktive edildi. Neosepra® AMX SB (ASTOM Corporation) membran ile yapılan MEA ise yine Fumasep® FAA-3-PK-130 anyon değiştirici membran (FumaTech) ile yapılanın aynıdır. Ancak bu sefer hot press işlemi uygulanmamıştır.

Bu çalışmada ayrıca Hou et al., yaptığı çalışmadaki gibi KOH ile modifiye edilmiş ticari nafyon membran kullanılmıştır. Alkali DEYP için kullanılan polimer elektrolit membran ticari Nafyon 112'dir (DuPont™). Nafyon 112 önce %3'lük H₂O₂ çözeltisinde 1 saat kaynatılır, ardından 1 saat kaynayan saf suda durulanır ve 6M KOH çözeltisinde 2 gün oda sıcaklığında bekletilir [Hou et al., 2011].

Kuarternize polimerler, alkali ortamda 60 °C'nin üzerinde kararsız durumdadır. Bunun nedeni ise, bu polimerlerin bu şartlarda nükleofilik yer değiştirme ya da Hoffman eliminasyon reaksiyonuna uğramasıdır ve dolayısıyla nafyon membranların kullanılması ADEYP performansının düşmesine neden olur. Nafyon membranlar çoğunlukla PEM yakıt hücrelerinde kullanılan, iyi kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa, iyi termal dayanıma sahip ve ticari olarak yaygın kullanılan bir membrandır. ADEYP'de nafyon membranların kullanılması için, nafyon membranların modifiye edilerek kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [Hou et al., 2011].

Bu çalışmada Nafyon 112'nin KOH ile modifiye edilmesinin sebebi, aynı koşullarda KOH'un NaOH'tan daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır. Daha da önemlisi, anodik reaksiyonlar sonucu oluşan K₂CO₃ VE CH₃COOK'nın, suda Na₂CO₃ ve CH₃COONa'ya göre daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Dolayısıyla perforans KOH kullanılması ile daha yüksek olacaktır. Örneğin, K₂CO₃ suda 20 °C'de 110.5 g/100 g çözünürlüğe sahipken, Na₂CO₃ suda 21.8 g/100 g çözünürlüğe sahiptir. Modifiye Nafyon 112'nin kullanıldığı MEA'larda, MEA anot ve katot GDL arasına modifiye Nafyon 112'nin konulmasıyla, hot press uygulanmadan oluşturulmuştur [Hou et al., 2011].

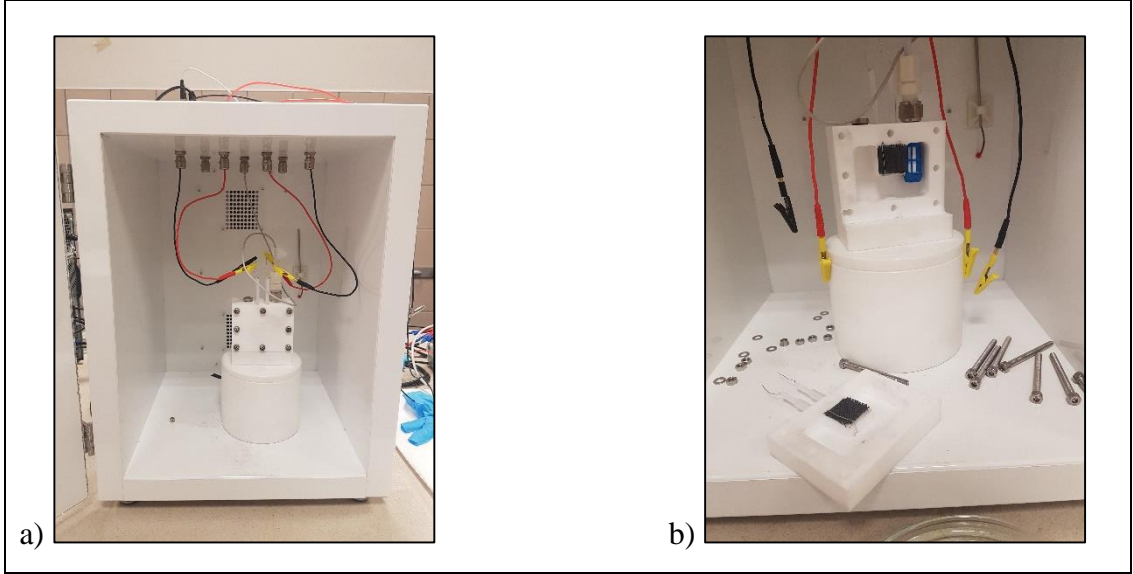
3.5.2. Anodik Polarizasyon Deneyleri

Bütün MEA'lar, yakıt olarak 2 M KOH + 2 M EtOH çözeltisinde sırasıyla 40 °C, 50 °C ve 60 °C'de denenmiştir. Deney sonuçları ise şu şekildedir:

Fumasep[®] FAA-3-PK-130 anyon değiştirici membran (FumaTech) ve ile oluşturulan MEA ile ve Neosepra[®] AMX SB (ASTOM Corporation) membran ile oluşturulan MEA ile yapılan anodik polarizasyon denemeleri 1000ml/dk hava debisi ve 50 ml/dk yakıt debisi sartlarında gerçekleştirilmiştir. Anodik polarizasyon denemelerinde her iki MEA’da voltaj artışı izlenmiş ancak en fazla 1 mA akım çekilebilmiştir. Daha sonra bu ticari membranların iyonik iletkenlikleri Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde, özel olarak tasarlanmış 4 uçlu bir düzlemsel (trough-plane) iletkenlik hücresi (Erdes Technology) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. lmler AC elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle, Gamry Potentiostat/Galvanostat 3000 tarafından yapılmıştır. Test esnasında voltaj duyarlılığı 10 mV/s idi. 4 uçlu düzlemsel yöntem, iyonik iletkenlik ölümlerinde, diğer yöntemlere nazaran daha iyi ve daha gerçekçi sonuçlar verir. Test sonucunda elde edilen zelti direnci R, gerçek eksenin yüksek frekans keşişiminden elde edildikten sonra, iyonik iletkenlik şu denklemden hesaplanmıştır:

$$\text{İletkenlik} = L/(R \times A) \quad (3.3)$$

Burada L, membranın kalınlığıdır ve A, membranın kesit alanıdır. lmler oda sıcaklığında ve %100 bağlı nem ortamında yapılmıştır. Test için hazırlanan membranın kesit alanı 4 cm², kalınlığı 134μm’dir. Ölüm sonucu elde edilen direnç 370 mΩ’dur. Dolayısıyla iletkenliği 0,009 S/cm’dir. Yani membranların çok yüksek bir iç direnci vardır. Bu yüksek i dirençten kaynaklı olarak bu MEA’lar ile polarizasyon deneyleri gerçekleştirilememiştir.



Şekil 3.20: Kullanılan 4 uçlu bir düzlemsel (trough-plane) iletkenlik hücresi (Erdes Technology).

Hou et al., hazırladığı, KOH ile modifiye edilmiş ticari nafyon membranın iletkenliği ise 0.032 S/cm'dir. Bu değer, ticari membranlardan 3.5 kat daha yüksektir [Hou et al., 2011]. Bu modifiye Nafyon 112 membranla 3 adet MEA denenmiştir. Hazırlanan MEA ile yapılan anodik polarizasyon deneylerinden alınan sonuçlar şu şekildedir:

Pt Black (E-TEK) anot ile hazırlanmış MEA ile 2 M KOH+ 2 M EtOH elektrolitli ortamda 60 °C'de ölçülen açık devre voltajı 1.04 V olarak ölçülmüştür. Bu değerdayken akım çekmeye başlandığında ise voltaj aniden 0.31 V'a düşmekte ve bu voltajda 64 mA akım çekilmektedir. Ardından voltaj ve akım paralel olarak yükselmektedir. Voltaj en fazla 0.4 V'a kadar yükselmiştir ve burada çekilen akım 75 mA'dir. 50 °C'de ve 40 °C'de ölçülen açık devre voltajları sırasıyla 1.01 V ve 0.82 V'tur. Bu sıcaklıklarda ise yine benzer şekilde akım çekilmeye başlandığı an voltajda ani bir düşüş olmuştur. 50 °C'de akım çekilmeye başlandığı an voltaj 0.30 V'a düşmüş ve 62 mA akım çekilmiştir. 40 °C'de ise akım çekildiğinde voltaj 0.28 V'a düşmüş ve 59 mA akım çekilmiştir.

Ni-MoS₂/C (80-20) anot katalizörü ile hazırlanan MEA'nin aynı şartlarda, 60 °C'de ölçülen açık devre voltajı 0.55 V'tur. Akım çekilmeye başlandığı an voltaj 0.14 V'a kadar düşmekte ve bu değerde çektiği akım 19 mA'dir. Voltaj 0.05 V'a kadar düşmüş ve bu noktada çekilen akım ise 11 mA olarak ölçülmüştür. 50 °C'de yapılan

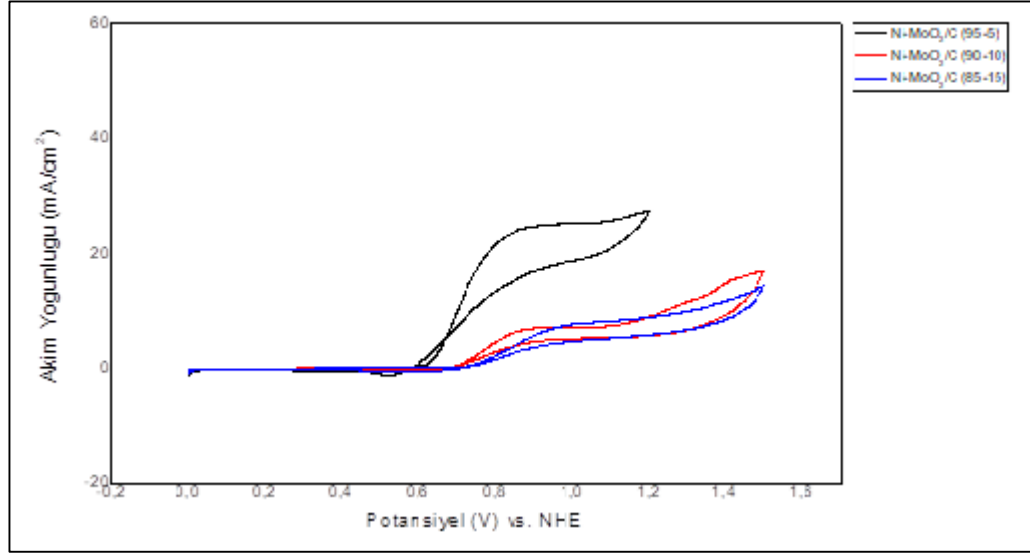
denemede açık devre voltajı 0.56 V olarak ölçülmüş ve akım çekildiğinde ise voltaj 0.32 V'a düşmüştür. Bu noktada çekilen akım değeri 47 mA'dır. Ardından voltaj 0.18 V'a düşmüş ve 34 mA akım çekilmiştir. 40 °C'de ise açık devre voltajı 0.72 V olarak ölçülmüştür. Akım çekilmeye başlandığında 0.4 V'a düşmüş ve 77 mA akım çekilmiş, ardından voltaj düşmeye devam etmiştir. Voltaj 0.11 V olduğunda ise 21 mA akım çekilmiştir.

Ni-Mo₂C/C (75-25) ile hazırlanan MEA ile yapılan anodik polarizasyon deneylerinde, aynı şartlarda, üç sıcaklıkta da en fazla 0.42 V açık devre voltajı çekilebilmiştir. Ve akım çekildiğinde ise 15 mA akım çekilebilmiş ve zamanla düşmeye devam etmiştir.

Üç MEA'da da hem voltajın ani düşmesi hem de çok düşük akım çekilmesi nedeniyle polarizasyon eğrisi oluşturulamamıştır.

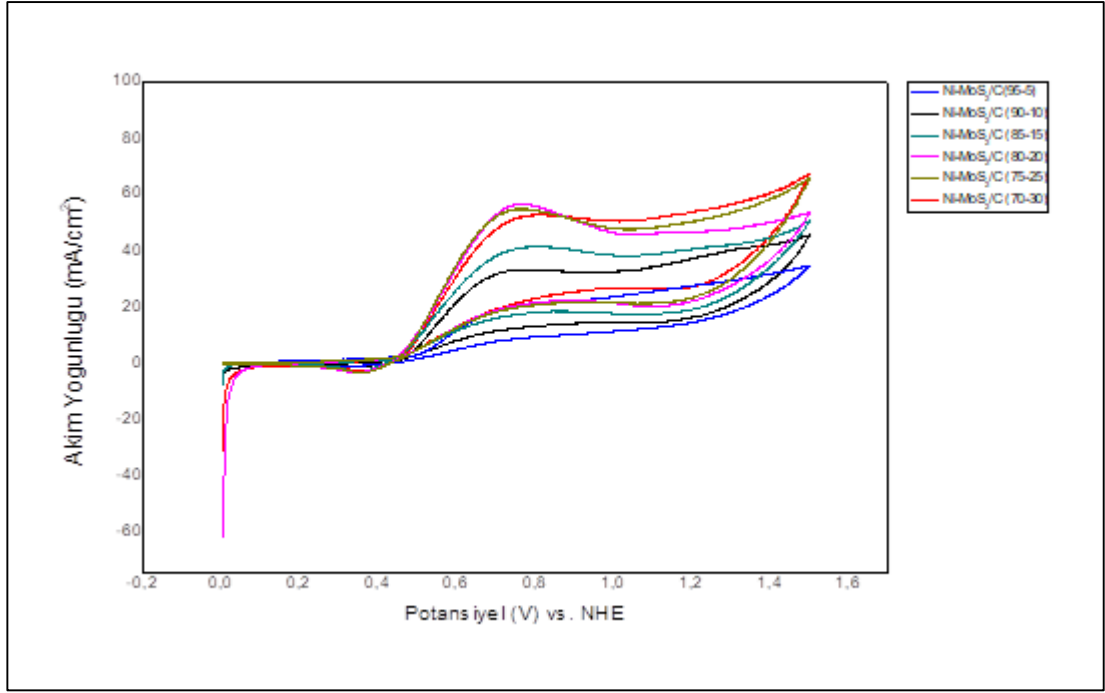
4. SONUÇLAR

Ni-MoO₂/C, Ni-MoS₂/C ve Ni-Mo₂C/C elektro katalizörlerinin bileşik kap sisteminde, alkali ortamda CV denemeleri sonuçları Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Her bir kombinasyondaki en yüksek performans gösteren katalizör ile 3 ayrı membran kullanılarak MEA'lar hazırlanmıştır.



Şekil 4.1: Ni-MoO₂/C elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.

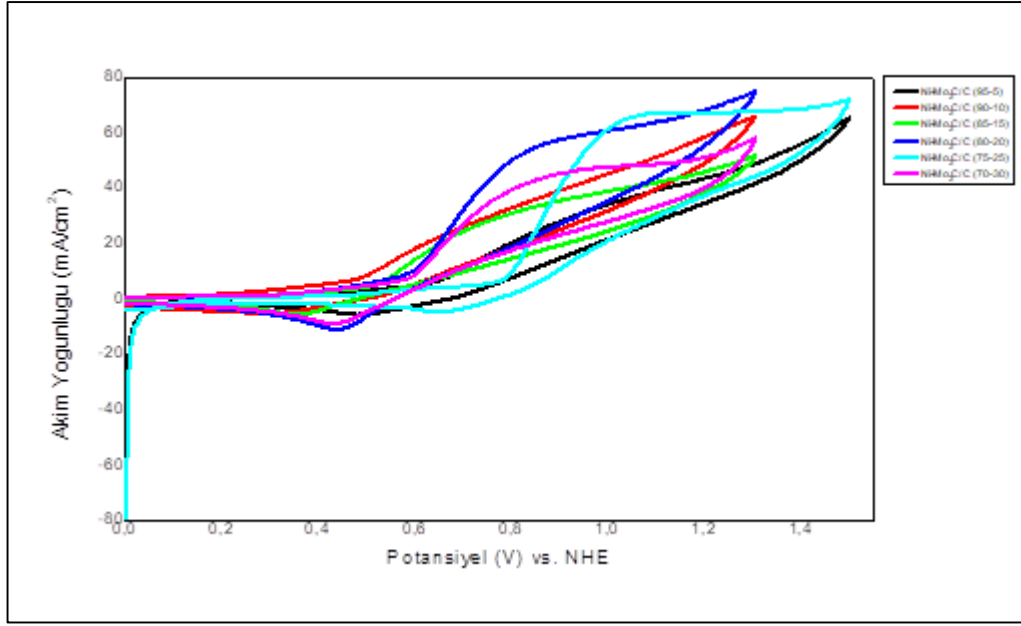
Şekil 4.2 ve 4.3'te de görülmektedir ki, her iki Mo bileşiğinin (Mo₂C, MoS₂) desteği ile oluşturulan elektro katalizörler, alkali ortamda EOR aktivitesini artırmıştır ve voltammogramlardan da görüleceği gibi Mo bileşiği miktarı arttıkça elde edilen pikler keskinleşmektedir. Mo₂C'in eklendiği durumda, Mo₂C'in kütlece %17.5'i geçtiğinde performansın düşüşe uğradığı görülmektedir. MoS₂'nin eklendiği durumda ise kütlece %14'ten fazla kullanımı ile performans düşmektedir.



Şekil 4.2: Ni-MoS₂/C elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.

Saf Ni, Ni/C (70-30), Ni-MoS₂/C (80-20) ve Ni-Mo₂C/C (75-25) elektro katalizörlerinin bileşik kap sistemindeki CV denemeleri sonucu, alkali ortamdaki akım yoğunlukları sırasıyla Saf Ni (17.5 mA/cm²) < Ni/C (70-30) (27 mA/cm²) < Ni-MoS₂/C (80-20) (56 mA/cm²) < Ni-Mo₂C/C (75-25) (62 mA/cm²) şeklindedir. Burada öngörülerin aksine, MoO₂ kullanılmasıyla beklenen performansa ulaşamamıştır. Bunun nedeni bu desteğin kolay ve hızlı şekilde aglomerasyona uğrayıp, katalitik aktif bölgeleri bloke etmesine bağlanabilir. Ancak Ni-MoS₂/C (80-20) ile elde edilen akım yoğunluğu (56 mA/cm²) ve Ni-Mo₂C/C (75-25) ile elde edilen akım yoğunluğu (62 mA/cm²) literatürdeki değerlerle kıyaslandığında, bazı soy metal içeren katalizörlerden ve bazı geçiş metali içeren katalizörlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Bu Mo bileşiklerinin hem ekonomik oluşu hem de iyi EOR performansı gösterebilmeleri, ADEYP için uygun bir anot katalizörü olabilmeleri konusunda büyük avantaj sağlar. Dolayısıyla bu kombinasyonların geliştirilmesi ile ADEYP için daha yüksek verimli anot katalizörleri sentezlenebilir.



Şekil 4.3: Ni-Mo₂C/C elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.

Bu çalışmanın anodik polarizasyon deneyleri sonucunda MEA'larda kullanılan membranların, yakıt pili performansı üzerinde çok büyük etkisi olduğu görülmüştür. Halen ticari ve uygun bir anyon değiştirici membran olmaması, ayrıca varolan ticari membranlarında modifikasyonunun yeterli olmaması nedeniyle sentezlenmiş/ticari anot katalizörlerinin ADEYP performansı üzerindeki etkisi tam olarak anlaşılammıştır. Dolayısıyla ADEYP mekanizmasına uygun, ekonomik, dayanıklı, esnek bir anyon değiştirici membran sentezlenmeli ve denenmelidir.

KAYNAKLAR

- Abdel Hameed R. M., (2017), "Facile preparation of Pd-metal oxide/C electrocatalysts and their application in the electrocatalytic oxidation of ethanol", *Applied Surface Science*, 411, 91-104.
- Altarawneh R. M., Brueckner T. M., Chen B., Pickup P. G., (2018), "Product distributions and efficiencies for ethanol oxidation at PtNi octahedra", *Journal of Power Sources*, 400, 369-376.
- An L., Zha T. S., (2011), "Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 9994-9999.
- An L., Zhao T. S., Li Y. S., (2015), "Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1462-1468.
- 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.
- Barakat N. A. M., Motlak M., Elzatahry A. A., Khalil K. A., Abdelghani E. A. M., (2014), "Ni_xCo_{1-x} alloy nanoparticle-doped carbon nanofibers as effective non-precious catalyst for ethanol oxidation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (1), 305-316.
- Barakat N. A. M., Moustafa H. M., Nassar M. M., Abdelkareem M. A., Mahmoud M. S., Almajid A. A., Khalil K. A., (2015), "Distinct influence for carbon nanomorphology on the activity and optimum metal loading of Ni/C composite used for ethanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 182, 143-155.
- Barthos R., Széchenyi A., Koós Á., Solymosi F., (2007), "The decomposition of ethanol over Mo₂C/carbon catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 327 (1), 95-105.
- Bianchini C., Bambagioni V., Filippi J., Marchionni A., Vizza F., Bert P., Tampucci A., (2009), "Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 11, 1077-1080.
- Cai J., Huang Y., Guo Y., (2013), "Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium", *Electrochimica Acta*, 99, 22-29.
- Cai J., Huang Y., Guo Y., (2014a), "Facile synthesis of PdSb_x/C nanocatalyst with high performance for ethanol electro-oxidation in alkaline medium", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (32), 18256-18263.

Cai J., Huang Y., Guo Y., (2014b), “PdTe_x/C nanocatalysts with high catalytic activity for ethanol electro-oxidation in alkaline medium”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 150-151, 230-237.

Cai J., Zeng Y., Guo Y., (2014), “Copper@palladium–copper core–shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media”, *Journal of Power Sources*, 270, 257-261.

Carrión-Satorre S., Montiel M., Escudero-Cid R., Fierro J. L. G., Fatás E., Ocón P., (2016), “Performance of carbon-supported palladium and palladiumruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (21), 8954-8962.

Charoen K., Warakulwit C., Prapainainar C., Seubsai A., Chareonpanich M., Prapainainar P., (2017), “Optimization of metal atomic ratio of Pd_xRu_yNi_z on carbon support for ethanol oxidation”, *Applied Surface Science* 421, 2-17.

Chen Y., Tian G., Shi Y., Xiao Y., Fu H., (2015), “Hierarchical MoS₂ /Bi₂ MoO₆ composites with synergistic effect for enhanced visible photocatalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 40-47.

Choi Y., Liu P., (2011), “Understanding of ethanol decomposition on Rh(111) from density functional theory and kinetic Monte Carlo simulations”, *Catalysis Today*, 165 (1), 64-70.

Chu D., Wang J., Wang S., Zha L., He J., Hou Yan Y., Lin H., Tian Z., (2009), “High activity of Pd–In₂O₃/CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol”, *Catalysis Communications*, 10 (6), 955-958.

Chua X. J., Pumera M., (2017), “The effect of varying solvents for MoS₂ treatment on its catalytic efficiencies for HER and ORR”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (9), 6610-6619.

Çetinkaya M., Karaosmanoglu F., (2003), “Yakıt Pilleri”, *Makine Mühendisleri Odası Bülteni*, 11920, 18-30.

De A., Datta J., (2018), “Synergistic combination of Pd and Co catalyst nanoparticles over self-designed MnO₂ structure: green synthetic approach and unprecedented electrode kinetics in direct ethanol fuel cell”, *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 6 (11), 13706-13718.

de Souza L.L., (2017), “Direct Oxidation of Ethylene Glycol on PtSn/C for Application in Alkaline Fuel Cell”, *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 11855-11874.

Deng Z., Hu Y., Ren D., Lin S., Jiang H., Li C., (2015), “Reciprocal hybridization of MoO₂ nanoparticles and few-layer MoS₂ for stable lithium-ion batteries”, *Chemical Communications*, 51 (72), 13838-13841.

Dutta A., Datta J., (2014), “Energy efficient role of Ni/NiO in PdNi nano catalyst used in alkaline DEFC”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 3237–3250.

Farsadrooh M., Noroozifar M., Modarresi-Alam A. R., Saravani H., (2019), “Sonochemical synthesis of high-performance Pd@CuNWs/MWCNTs-CH electrocatalyst by galvanic replacement toward ethanol oxidation in alkaline media”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 478-486.

Geraldes A. N., Furtunato da Silva D., Martins da Silva J. C., Antonio de Sá O., Spinacé E. V., Neto A. O., Coelho dos Santos M., (2015), “Palladium and palladium–tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 275, 189-199.

Guchhait S. K., Paul S., (2018), “Electrochemical Development of Ni-Cu Electrodes by Direct and Pulse Current Coating in Ethanol Electro-oxidation for DEFC” *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36 (4), 293-307.

Guo J., Wang J., Wu Z., Lei W., Zhu J., Xia K., Wang D., (2017), “Controllable synthesis of molybdenum-based electrocatalysts for a hydrogen evolution reaction”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (10), 4879-4885.

Han S. H., Liu H.-M., Chen P., Jiang J.-X., Chen Y., (2018), “Porous Trimetallic PtRhCu Cubic Nanoboxes for Ethanol Electrooxidation”, *Advanced Energy Materials*, 8 (24), 1801326.

Han X., Wang D., Liu D., Huang J., You T., (2012), “Synthesis and electrocatalytic activity of Au/Pt bimetallic nanodendrites for ethanol oxidation in alkaline medium”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 367 (1), 342-347.

Herranz D., Escudero-Cid R., Montiel, M., Palacio C., Fatás E., Ocón P., (2018), “Poly (vinyl alcohol) and poly (benzimidazole) blend membranes for high performance alkaline direct ethanol fuel cells”, *Renewable Energy*, 127, 883-895.

Hou H., Wang S., Jin W., Jiang Q., Sun L., Jiang L., Sun G., (2011), “KOH modified Nafion112 membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (8), 5104-5109.

Jayaseelan S. S., Ko T.-H., Radhakrishnan S., Yang C.-M., Kim H.-Y., Kim B.-S., (2016), “Novel MWCNT interconnected NiCo₂O₄ aerogels prepared by a supercritical CO₂ drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (31), 13504-13512.

Kakaei K., Marzan, K., (2016), “One - Step synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide with NiCo nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline media”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 462, 148-153.

Khallafallah H. D., Selim M. M., El-Safty S. A., Khalil K. A, Abu el-Maged G., Dewidar M., (2017), "Graphene-supported $\text{Co}(\text{OH})_2$ mesostructures for ethanol oxidation reaction electrocatalysis", *Nano-Structures Nano-Objects*, 9, 31-39.

Ko Y. J., Kim J. Y., Lee K. S., Park J. K., Baik Y. J., Choi H. J., Lee W. S., (2018), "Palladium nanoparticles from surfactant/fast-reduction combination one-pot synthesis for the liquid fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (41), 19029-19037.

Lee E., Murthy A., Manthiram A., (2011), "Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt-Sn-Mo/C for direct ethanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 56 (3), 1611-1618.

Li Y. S., Zhao T. S., (2011), "A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (13), 7707-7713.

Li Y. S., Zhao T. S., Liang Z. X., (2009), "Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 187 (2), 387-392.

Lin L., Sheng W., Yao S., Ma D., Chen J. G., (2017), "Pt/Mo 2 C/C-cp as a highly active and stable catalyst for ethanol electrooxidation", *Journal of Power Sources*, 345, 182-189.

Liu H., Zhang J., (2009), "Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", 1st Edition, Wiley-VCH.

Liu Y., Zhao Y., Jiao L., Chen J., (2014), "A graphene-like MoS_2 /graphene nanocomposite as a highperformance anode for lithium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (32), 13109-13115.

Ma L., He H., Hsu A., Chen R., (2013), "PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 241, 696-702.

Ma L., Ting L. R. L., Molinari V., Giordano C., Yeo B. S., (2015), "Efficient hydrogen evolution reaction catalyzed by molybdenum carbide and molybdenum nitride nanocatalysts synthesized via the urea glass route", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8361-8368.

Mao H., Wang L., Zhu P., Xu Q., Li Q., (2014), "Carbon-supported PdSn-SnO₂ catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (31), 17583-17588.

Meibuhr S.G., (1966), "Review of United States fuel-cell patents issued from 1860 to 1947", *Electrochimica Acta*, 11 (9), 1301-1308.

Monyoncho E. A., Woo T. K., Baranova E. A. (2019), "Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells", *Electrochemistry: Volume 15*, The Royal Society of Chemistry.

Moraes L. P. R., Matos B. R., Radtke C., Santiago E. I., Fonseca F. C., Amico S. C., Malfatti C. F., (2016), "Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (15), 6457-6468.

Neel P. I., (2009), "Development and Exploitation of Carbon Materials from Plant Sources", *Doktora Tezi*, Indian Institute of Technology Madras.

Papageorgopoulos D. C., Keijzer M., de Bruijn F. A., (2002), "The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes", *Electrochimica Acta*, 48, 197-204.

Qi J., Benipal N., Liang C., Li W., (2016), "PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol = methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 494-503.

Rizo R., Sebastián D., Lázaro M. J., Pastor, E., (2017), "On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media", *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 246-254.

Rostami H., Rostami A. A., Omrani A., (2016), "An electrochemical method to prepare of Pd/Cu₂O/MWCNT nanostructure as an anode electrocatalyst for alkaline direct ethanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 194, 431-440.

Rousseau S., Coutanceau C., Lamy C., Léger J. M., (2006), "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (1), 18-24.

San F., Özdemir S., Örs N., Kalafatoğlu E., Bahar T., (2001), "Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği", *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu*.

Shen S. Y., Zhao T. S., Xu J. B., (2010), "Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (23), 12911-12917.

Shen S. Y., Zhao T. S., Xu J. B., Li Y. S., (2010), "Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195 (4), 1001-1006.

Shi W., Gao H., Yu J., Jia M., Dai T., Zhao Y., Xu J., Li G., (2016), "One-step synthesis of N-doped activated carbon with controllable Ni nanorods for ethanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 220, 486-492.

Shi W., Wang Q. Qin F., Yu J., Jia M., Gao H., Zhang Y., Zhao Y., Li G., (2017), "N-doped carbon encapsulated nickel nanoparticles: rational fabrication and ultra-high performance for ethanol oxidation", *Electrochimica Acta* 232, 332-338.

Sinha A., Dhanjai Tan B., Huang Y., Zhao H., Dang X., Chen J., Jain R., (2018), "MoS₂ nanostructures for electrochemical sensing of multidisciplinary targets: A review", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 102, 75-90.

Stambouli A. B., (2011), "Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (9), 4507-4520.

Tan J. L., De Jesus A. M., Chua S. L., Sanetuntikul J., Shanmugam S., Tongol B. J. V., Kim H., (2017), "Preparation and characterization of palladium-nickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell", *Applied Catalysis A: General*, 531, 29-35.

Teng X., (2013), "Materials And Processes For Energy: Communicating Current Research And Technological Developments", 1st Edition, Formatex Research Center.

Tsui L. K., Zafferoni C., Lavacchi A., Innocenti M., Vizza F., Zangari G., (2015), "Electrocatalytic activity and operational stability of electrodeposited Pd-Co films towards ethanol oxidation in alkaline electrolytes", *Journal of Power Sources*, 293, 815-822.

Wang D., Zhang X., Bao S., Zhang Z., Fei H., Wu Z., (2017), "Phase engineering of a multiphase 1T/2H MoS₂ catalyst for highly efficient hydrogen evolution", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (6), 2681-2688.

Wang E. D., Zhao T. S., Yang W. W., (2010), "Poly (vinyl alcohol)/3-(trimethylammonium) propyl-functionalized silica hybrid membranes for alkaline direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (5), 2183-2189.

Wang Y.-F., Zhu C., Yang, Y.-Y., Zhao Z.-G., (2018), "Surface-clean low-doped PdB/C as superior electrocatalysts toward ethanol oxidation in alkaline media", *Journal of Energy Chemistry*, 27 (2), 389-394.

Wang Z., Du Y., Zhang F., Zheng Z., Zhang Y., Wang C., (2013), "High electrocatalytic activity of non-noble Ni-Co/graphene catalyst for direct ethanol fuel cells", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (1), 99-107.

Xing S.-K., Wang G.-C., (2013), "Reaction mechanism of ethanol decomposition on Mo₂C(100) investigated by the first principles study", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 377, 180-189.

Xiong K., Li L., Zhang L., Ding W., Peng L., Wang Y., Chen S., Tan S., Wei Z., (2015), "Ni-doped Mo₂C nanowires supported on Ni foam as a binder-free electrode for enhancing the hydrogen evolution performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (5), 1863-1867.

Xu C., Cheng L., Shen P., Liu Y., (2007), "Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media", *Electrochemistry Communications*, 9 (5), 997-1001.

Yu Z. Y., Duan Y., Gao M. R., Lang C. C., Zheng Y. R., Yu S. H., (2017), "A one-dimensional porous carbon-supported Ni/Mo₂C dual catalyst for efficient water splitting", *Chemical Science*, 8 (2), 968-973.

Zakaria Z., Kamarudin S. K., Timmiati S. N., Masdar M. S., (2019), "New composite membrane poly(vinyl alcohol)/graphene oxide for direct ethanol-proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 46928.

Zhan J., Cai M., Zhang C., Wang C., (2015), "Synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ fibers and their electrocatalytic activity on direct oxidation of ethanol in alkaline media", *Electrochimica Acta*, 154, 70-76.

Zhiani M., Gasteiger H. A., Piana M., Catanorchi S., (2011), "Comparative study between platinum supported on carbon and non-noble metal cathode catalyst in alkaline direct ethanol fuel cell (ADEFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (8), 5110-5116.

Zhu M., Sun G., Xin Q., (2009), "Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, 54 (5), 1511-1518.

Zignani S. C., Baglio V., Sebastián D., Siracusano S., Aricò A. S., (2016), "Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electro-catalysts using metal-oxide additives", *Electrochimica Acta*, 191, 183-191.

ÖZGEÇMİŞ

Emine Sena KAZAN, 1993 yılında İstanbul'da doğdu. 2011 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği bölümünü 2016 yılında tamamladı. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başladı ve 2018 yılından beri Gebze Teknik Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.