

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ DOĞRUDAN ETANOL YAKIT HÜCRESİ İÇİN
DEĞERLİ METAL İÇERMEYEN ANOT KATALİZÖRÜ
GELİŞTİRİLMESİ

CANAN ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKALİ DOĞRUDAN ETANOL YAKIT
HÜCRESİ İÇİN DEĞERLİ METAL
İÇERMİYEN ANOT KATALİZÖRÜ
GELİŞTİRİLMESİ

CANAN ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE

2021

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

**DEVELOPMENT OF NOBLE METAL
FREE ANODE CATALYST FOR ALKALINE
DIRECT ETHANOL FUEL CELL**

CANAN ARSLAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/04/2021 tarih ve 2021/18 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/04/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Canan Arslan'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Murat Oluş ÖZBEK

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KORKUT

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Günümüzde tükenmeye başlayan enerji kaynakları ile yeni enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Çalışmaları devam eden en önemli enerji kaynaklarından biri de yakıt pilleridir. Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri(DEYP), yakıt olarak kullanılan etanolün elektro oksidasyona uğraması sonucunda elektrik enerjisi üretir. Bu sistem, alkali ortamda yüksek enerjili performans göstermektedir, bu sebeple verimliliğinin artması için uygun bir anot katalizörüne ihtiyacı vardır.

Ancak DEYP'nin asıl sorunu, etanoldeki C-C bağlarının etkin bir şekilde kırılmamasıdır. C-C bağının kırılabilmesi için uygun bir anot katalizörüne ihtiyaç duyulmaktadır. Anot katalizörü seçerken dikkat edilmesi gereken özellikler; ekonomik, iletken, katalitik zehirlenmelere karşı dayanıklı, çevre dostu ve etanolün oksidasyon reaksiyonunun kinetiğini hızlandıracak şekilde olmalıdır. Dolayısıyla, Bu çalışmada doğrudan etanol yakıt pili(DEYP), çevre dostu elektrik üreten yenilenebilir enerji kaynağı için Ni-Mo₂C/Grafit katalizörü poliol yöntemi ile sentezlenmiştir ve bu katalizörlerin elektro katalitik aktiviteleri Döngülü Voltametri (CV) deneyleri ile incelenmiştir. CV deneylerinde üçlü elektrot sistemi ile aktivasyon denemeleri ve bileşik kap sistemi ile ise etanol oksidasyon reaksiyonu(EOR) denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bileşik kap sistemi denemeleri sonucunda en yüksek enerjiyi veren katalizörler (Ni-Mo₂C/Grafit(60-40), Ni-Mo₂C/Grafit(65-35) ve Ni-Mo₂C/Grafit(70-30)) ile lineer sweep voltametri ve kronoamperometri denemeleri gerçekleştirilmiştir.

CV denemeleri sonucunda, alkali ortamda etanol oksidasyon reaksiyonu(EOR) sonucunda en yüksek performansı Ni-Mo₂C/Grafit(70-30) katalizörü 12.77 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

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

SUMMARY

Today, the tendency towards new energy resources has increased with the energy resources starting to run out. Fuel cells are one of the most important energy resources that are still being studied. Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC) produces electrical energy as a result of electro-oxidation of ethanol used as fuel. This system shows high energy performance in alkaline environment, so it needs a suitable anode catalyst to increase its efficiency.

However, the main problem of DEFC is that C-C bonds in ethanol cannot be broken effectively. In order to break the C-C bond, a suitable anode catalyst is needed. Features to be considered when choosing an anode catalyst; It should be economical, conductive, resistant to catalytic poisoning, environmentally friendly and accelerates the kinetics of the oxidation reaction of ethanol. Therefore, in this study, the direct ethanol fuel cell (DEFC) was synthesized by the Ni-Mo₂C/Graphite catalyst polyol method for the renewable energy source that generates environmentally friendly electricity, and the electro-catalytic activities of these catalysts were investigated by Cycle Voltammetry (CV) experiments. In CV experiments, activation trials with triple electrode system and ethanol oxidation reaction (EOR) trials with compound vessel system were carried out. Linear sweep voltammetry and chronoamperometry with the catalysts (Ni-Mo₂C/Graphite (60-40), Ni-Mo₂C/Graphite (65-35) and Ni-Mo₂C/Graphite (70-30)) as a result of compound vessel system trials were carried out.

As a result of CV trials, the highest performance Ni-Mo₂C/Graphite (70-30) catalyst was obtained at a current density of 12.77 mA/cm² as a result of ethanol oxidation reaction (EOR) in alkaline medium.

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını, bilgilerini ve desteğini esirgemeyen çalışmam, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU'na,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşım Arş. Gör. Emine Sena KAZAN'a

Tez çalışmamı yürütmemde; emeklerini, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyerek, her daim yanımda olan sevgili annem Sevim YILDIZ ARSLAN'a, babam Adnan ARSLAN'a ve kardeşlerim Ceylan ARSLAN ve Tuna Cem ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. YAKIT PİLLERİ	3
2.1. Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi	3
2.2. Yakıt Pili nedir?	5
2.2.1. Yakıt Pili Yapısı	6
2.2.2. Yakıt Pillerinin Türleri	7
2.2.2.1. Polimer Elektrolit Yakıt Pili(PEM)	10
2.2.2.2. Alkali Yakıt Pili	11
2.2.2.3. Fosforik Asit Yakıt Pili	12
2.2.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili	14
2.2.2.5. Katı Oksit Yakıt Pili	15
2.2.3. Yakıt Pillerinin Avantajları ve Dezavantajları	15
2.3. Doğrudan Etanol Yakıt Pili	17
2.3.1. Doğrudan Etanol Yakıt Pili'nin Tarihsel Gelişimi	17
2.3.2. Doğrudan Etanol Yakıt Pili Nedir?	20
2.3.2.1. Asidik DEYP	21
2.3.2.2. Alkali DEYP	22
2.4. Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pillerinin Verimliliği Etkileyen Sorun	24
2.5. Etanol Yakıt Pili İçin Yapılmış Çalışmalar	25

3. DENEYSEL YÖNTEM	35
3.1. Materyal ve Metot	35
3.2. Katalizörlerin Sentezlenmesi	36
3.2.1. Kullanılan Materyaller	36
3.2.2. Ni-Mo ₂ C/Grafit Sentezi	36
3.3. Fiziksel Karakterizasyon	37
3.4. Döngülü Voltametri (CV)	41
3.4.1. CV Denemeleri	43
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	52
 KAYNAKLAR	 56
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Santigrat
Ω	: Ohm
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
μ l	: Mikrolitre
A	: Amper
AA	: Asetik asit
AAL	: Asetaldehit
ABD	: Amerikan Birleşik Devletleri
ADEYP	: Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pili
ADM	: Anyon Değiştirici Membran
AEM	: Anyon Değiştirici Membran
Ag/AgCl	: Gümüş/Gümüş Klorür
Au	: Altın
AYP	: Alkali Yakıt Pili
BL	: Destek Tabakası
C	: Karbon
CAB	: Asetilen siyah karbon
Ce	: Seryum
CEM	: Katyon Değiştirici Membran
CH ₄	: Metan
CH ₃ OH	: Metanol
cm ²	: Santimetrekare
CMS	: Karbon Mikroküre
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
CL	: Katalizör Tabakası
CV	: Döngülü Voltametri

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

DAAYP	: Doğrudan Alkali Alkol Yakıt Pili
DAYP	: Doğrudan Alkol Yakıt Pili
DEYP	: Doğrudan Etanol Yakıt Pili
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
dk	: Dakika
DKYP	: Doğrudan Karbon Yakıt Pili
DL	: Difüzyon tabakası
DMYP	: Doğrudan Metanol Yakıt Pili
E°	: Standart Elektrot Potansiyeli
E°_a	: Anodik Elektrot Potansiyeli
E°_c	: Katodik Elektrot Potansiyeli
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
EOR	: Etanol Elektro Oksidasyon Reaksiyonu
EtOH	: Etanol
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
Fe	: Demir
FE-SEM	: Sonlu element yöntemi-Spektral eleman yöntemi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
GA	: Grafen Aerojel
GO	: Grafen oksit
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
h	: Saat
HH	: Hidrazin Hidrat
HNO_3	: Nitrik asit
H_2O	: Su
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
HPRR	: Hidrojen Peroksit Redüksiyon Reaksiyonu
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü transmisyonlu elektronik mikroskopi
K	: Kelvin

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

kg	: Kilogram
KMC	: Kinetik Monte Carlo Simülasyonu
KOH	: Potasyum hidroksit
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
kW	: Kilowatt
L	: Litre
LiAlO ₂	: Lityum alüminyum oksit
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
M	: Molar
mA	: Miliamper
Mo ₂ C	: Molibdenyum karbid
MEA	: Membran Elektrot Bileşkesi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Mo	: Molibdenyum
MPD	: Maksimum güç yoğunluğu
mW	: Miliwatt
mΩ	: Miliohm
N ₂	: Azot
NaBH ₄	: Sodyum borhidrit
Nb	: Niyobyum
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
NFP	: Nikel Köpük Levha
NHE	: Normal Hidrojen Elektrot
N ₂ H ₄ H ₂ O	: Hidrazin(mono) hidrat
Ni	: Nikel
NNM	: Soy metaller(asil olmayan metal)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

Nr	: N azaltılmış katkı
O ₂	: Oksijen
O ²⁻	: Oksijen iyonu
OCV	: Açık Devre Voltajı
OH ⁻	: Hidroksil iyonu
ORR	: Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
Pb	: Kurşun
Pd	: Paladyum
RDE	: Dönen disk eletrot
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
Pt	: Platin
Ru	: Rutenyum
SEM	: Spektral eleman yöntemi
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum karbür
Sn	: Kalay
V	: Volt
YSZ	: İttriya-Dengeli Zirkonya
YP	: Yakıt Pili
W	: Watt
XPS	: X ışını fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyon spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi.	6
2.2: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEM) yakıt hücresinin şematik gösterimi.	10
2.3: Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.	12
2.4: Fosforik asit yakıt pili(FAYP) şematik gösterimi.	13
2.5: Erimiş karbonat yakıt pili(EKYP) şematik gösterimi.	14
2.6: Katı oksit yakıt pili(KOYP) şematik gösterimi.	15
2.7: Hidrojen yakıt hücresindeki Anyon Değiştirici Membran'ın şematik diyagramı.	22
2.8: Etanolün oksidasyona uğrarken oluşan basamaklar (Kırmızı renkli mekanizma, teorik olarak ulaşılmak istenen mekanizmadır, ancak pratikte bu reaksiyona ulaşamamaktadır).	24
3.1: CV denemelerinde kullanılan VersaSTAT3 (Princeton Applied Research) potansiyostat.	35
3.2: Ni'in XRD sonucu.	37
3.3: Mo ₂ C'nin XRD sonucu.	37
3.4: Grafit'in XRD sonucu.	38
3.5: Ni-Mo ₂ C-Grafit Katalizörlerinin karşılaştırma XRD Analiz Sonuçları.	39
3.6: Ni-Mo ₂ C/Grafit(60-40) SEM görüntüsü.	40
3.7: Ni-Mo ₂ C/Grafit(65-35) SEM görüntüsü.	40
3.8: Ni-Mo ₂ C/Grafit(70-30) SEM görüntüsü.	41
3.9: Camsı Karbon Elektrot.	43
3.10: Ni-Mo ₂ C/Grafit elektro katalizörlerinin 25 °C'de, 0.1 M NaOH içeren ortamda üçlü elektrot sisteminde performanslarının karşılaştırılması.	44

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.11: Ni-Mo ₂ C/Grafit elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.	44
3.12: Ni-Mo ₂ C/Grafit (60-40) elektro katalizörünün 25°C’de, 0.05 M NaOH+ 0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan lineer sweep voltametri CV analizi.	45
3.13: Ni-Mo ₂ C/Grafit (65-35) elektro katalizörünün 25°C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan lineer sweep voltametri CV analizi.	46
3.14: Ni-Mo ₂ C/Grafit (70-30) elektro katalizörünün 25°C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan lineer sweep voltametri CV analizi.	47
3.15: Ni-Mo ₂ C/Grafit (60-40) elektro katalizörünün 25°C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan kronoamperometri CV analizi.	49
3.16: Ni-Mo ₂ C-Grafit (65-35) elektro katalizörünün 25°C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan kronoamperometri CV analizi.	50
3.17: Ni-Mo ₂ C-Grafit (70-30) elektro katalizörünün 25°C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan kronoamperometri CV analizi.	51
4.1: Ni-Mo ₂ C-Grafit elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.	53
4.2: Ni-Mo ₂ C/Grafit elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki 1200s’de gerçekleşen kronoamperometri performanslarının karşılaştırılması.	54

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Temel yakıt pili çeşitleri ve özellikleri.	8
2.2: Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları.	16
2.3: Literatür DEYP çalışmaları.	32
3.1: Katalizör kombinasyonlarındaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri.	37
3.2: Ni-Mo ₂ C-Grafit elektro katalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.	45
3.3: Ni-Mo ₂ C/Grafit elektro katalizörüyle yapılan LSV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.	47
3.4: Ni-Mo ₂ C/Grafit elektro katalizörleri difüzyon katsayı değerleri.	48
4.1: Literatür ile bu çalışmada elde edilen EOR ve kronoamperometri sonuçlarının karşılaştırılması.	55

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacı hızla tüm dünyada artış göstermektedir. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve bu enerji kaynaklarının gelecekte tükenme tehlikesinden dolayı, alternatif enerji kaynaklarına yönelim artmaktadır. Yakıt pilleri de geleceğin en önemli enerji kaynaklarından biridir. Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Yakıt pillerinde kullanılan yakıt, doğrudan ve dolaylı olarak sisteme beslenmektedir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG ve hidrazin yakıt piline doğrudan beslenir. Günümüzde, yakıt pillerinin temelini hidrojen oluşturmaktadır, ancak düşük molekül ağırlıkları ve yüksek enerji yoğunlukları ile metanol ve etanol gibi alkoller alternatif olarak öne çıkmaktadır. Alternatif bir yakıttan istenen temel özellikler; yüksek ısı değeri, zehirli olmama, çevreyle uyumlu olma, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilme ve ekonomik olmasıdır.

Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri, yakıt olarak kullanılan etanolün elektro oksidasyona uğraması sonucunda elektrik enerjisi üretimini sağlamaktadır. Bu sistem, alkali ortamda daha iyi performans göstermektedir, bu sebeple verimliliğinin artması için uygun bir anot katalizörüne ihtiyacı vardır. Günümüzde çoğunlukla Platin (Pt), Paladyum (Pd) gibi nadir bulunan soy metaller ile çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bu malzemeler pahalı ve elektro oksidasyon sonucu oluşabilecek ara maddeler tarafından kolayca zehirlenebildikleri için dayanıksızdırlar ve ticarileşebilme açısından kullanımı uygun değildir. Bu nedenle, ucuz, dayanıklı, çevreye uyumlu ve yüksek verimlilik gösterebilecek katalizörlere ihtiyaç vardır.

Özetle bu çalışmada, alkali ortamda yüksek kararlılık sergileyebilen ve ekonomik geçiş metali olan Nikel tercih edilmiştir. Nikel, dayanıklı ve yüksek katalitik özelliğe sahiptir. Nikelin, Mo_2C ve Grafit ile oluşturduğu kütleye anot katalizör kombinasyonları hazırlanmıştır. Alkali doğrudan etanol yakıt pilleri için sentezlenmiş anot katalizörlerinin, Döngülü Voltametre (Cyclic Voltammetry-CV) Metodu ile elektro katalitik aktivitesi ölçülmüştür.

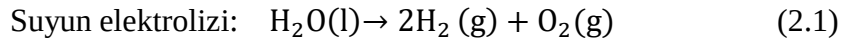
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmanın amacı, son zamanlarda büyük ilgi gören Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pili (ADEYP) sisteminde kullanılması için, en az soy metaller kadar iyi sonuç gösterebilen, ekonomik, düşük aşındırıcı, dayanıklı ve yüksek verimli anot katalizörlerinin sentezlenmesidir. Bu sebeple, Nikel, Mo_2C içeren ve katalizör desteği olarak Grafitin kullanıldığı katalizör kombinasyonları poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Katalizör sentez bileşiminde, toplam katalizör ağırlığı ve bu ağırlık içerisindeki karbon desteğinin ağırlığı sabit tutularak, Nikel ve Molibden bileşiğinin ağırlıkça oranları değiştirilmiştir. Sentezlenen katalizör bileşimlerinin fiziksel karakterizasyon çalışmaları, X-Işını Kırınım analizi (XRD X-Ray Diffraction) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Her bir maddenin toplam katalizör ağırlığı ve miktarlarının değişimi, XRD sonuçlarında verilmiştir. SEM sonuçları, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak elde edilmiştir. SEM sisteminde, elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretilmiştir ve algılanan sinyalle eşleştirilerek oluşan numune görüntüleri elde edilmiştir. Her bir maddenin toplam katalizör ağırlığı ve miktarlarının değişimi, XRD sonuçlarında verilmiştir. Elektro katalizörlerin, katalitik aktivite sonuçlarına Döngülü Voltametre (CV), Doğrusal Döngülü Voltametri (LSV) yöntemiyle, kararlılığına ise kronoamperometri (CA) ile bakılmıştır. Nikel içeren katalizörler, 0.1 M NaOH ortamında üçlü elektrot sistemi ile aktifleştirilmiştir. Ardından katalizörlerin, bileşik kap sistemi ile elektro katalitik performansları (mA/cm^2) incelenmiştir. Buna göre katalizör bileşimlerinin, alkali ortamda elektro katalitik testler sonucunda en iyi sonucu veren ağırlık oranı belirlenmiştir. Literatürde Ni, Mo_2C ve Grafit maddelerini bir arada içeren bir anot katalizörü bulunmamaktadır.

2. YAKIT PİLLERİ

2.1. Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi

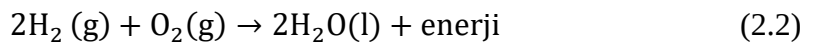
İlk yakıt pili çalışmaları, 1800’lü yıllarda İngiliz bilim adamı William Grove tarafından H_2 - O_2 çalışmaları ile başlamıştır. Yaptığı deneyler sırasında su elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda, ters akım ve gücün açığa çıktığını keşfetmiştir.



1832 yılında Michael Faraday, çözünen bir tuzdan elektrik geçirerek ayrılan elementlerin miktarının, devreden geçen elektrik yükünün miktarıyla orantılı olduğunu bildirmiştir. Bu deneylerden sonra aşağıda verilen iki temel elektroliz yasası türetilmiştir.

- Faraday’ın Birinci Elektroliz Yasası, bir elektrolitten geçen akımın kimyasal birikimin, elektrik miktarı ile doğru orantılı olduğunu belirtmiştir.
- Faraday’ın ikinci yasası, aynı miktarda elektrik akımı ile biriken madde miktarının, eşdeğer ağırlıklarıyla orantılı olacağını belirtmiştir. Bu yasa, aynı ve farklı miktarda madde akımının geçişi için dahil olan reaksiyon miktarını veya kütleyi hesaplamak için kullanılmaktadır.

Ancak William Robert Grove bu fikri bir adım daha ileriye taşımıştır. Grove, iki platin elektrotu, her birinin bir ucu bir sülfürik asit kabına batırılmış ve diğer uçları ayrı ayrı kapatılmış olacak şekilde düzenlemiştir. Oksijen ve hidrojen kapları, elektrotlar arasında sabit bir akım vardır. Sızdırmaz kaplar gazların dışından suyu da tutar ve akım akarken her iki tüpte de su seviyesinin yükseldiğini belirtmiştir. Bu elektrotları bir seri devrede birleştirmiştir ve “gaz pili” adını vererek ilk yakıt hücresini keşfetmiştir.



1889 yılında Ludwig Mond ve asistanı Carl Langer, delikli platin ile 0,73 V'da 6A/fit (elektrotun yüzey alanını ölçerek) elde eden ve kömürden türetilen "Mond gazı" kullanarak gazla çalışan bir yakıt pili deneyi tasarlamıştır.

Fizikokimya alanının kurucusu Friedrich Wilhelm Ostwald ise, yakıt hücrelerinin teorik olarak nasıl çalıştığını kanıtlamıştır. 1893 yılında yakıt hücresinin bileşenlerini deneysel olarak belirlemiştir. Bunlar; elektrotlar, elektrolit, oksitleyici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlardır.

Ostwald, fiziksel özellikleri ve kimyasal reaksiyonları ilişkilendirme konusundaki çalışmalarından yararlanmıştır ve Grove'un gaz pilinin bilinmeyen kısımlarını çözmüştür. Yakıt hücrelerinin temelindeki kimyayı araştırması, daha sonraki yakıt hücresi çalışmalarına zemin hazırlamıştır.

1904 ve 1992 yılları arasında Francis Thomas Bacon, havayı ve yakıtı elektrokimyasal işlemlerle doğrudan elektriğe dönüştüren ilk hidrojen-oksijen yakıt hücrelerini geliştirmiştir. Alkali elektrolit yakıt hücrelerini araştırmaya 1930'ların sonlarında başlamıştır. 1939'da nikel gazlı bez elektrotları kullanarak yaklaşık 3000 Psi'de çalışan bir hücre yapmıştır. II. Dünya Savaşı sırasında Bacon, Kraliyet Donanması denizaltılarında kullanılabilecek bir yakıt hücresi geliştirmeye çalışmıştır. 1958 yılında Britanya Ulusal Araştırma Geliştirme Şirketi için 10 inç çaplı elektrotlardan oluşan bir alkali hücre tasarlamıştır. Pahalı olmalarına rağmen, Bacon'ın yakıt hücreleri, Pratt & Whitney'in dikkatini çekmiştir. Bacon'un Apollo uzay aracı yakıt hücreleri için yaptığı çalışmalar lisanslanmıştır. Bu devrim niteliğindeki çalışma, bugün yakıt taşıyıcısı olarak kullanılan hidrojeni dünya ekonomisi için yararlı bir konuma getirmiştir [2].

2000'li yıllarda yakıt pili üretim maliyetlerinin azaltılması ve kullanımının yaygın bir hale getirilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

2.2. Yakıt Pili nedir?

Yakıt hücreleri; temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahiptirler. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve yüksek verimliliğe ulaşabilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal piller olarak da bilinmektedir. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çevirirler. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilmektedir. Atık olarak su, ısı ve özellikle minimum seviyedeki emisyonların oluşması yakıt hücrelerini avantajlı kılmaktadır.

Yakıt pillerinde ana enerji kaynağından (Güneş, rüzgâr vb.) alınan enerji ile hidrojen üretilmektedir. Hidrojen, yakıt pili aracılığı ile havadaki oksijen ile yanarak su oluşturmaktadır.

Oluşan tepkime ekzotermik olup ısı açığa çıkmaktadır. Ancak oluşan ısı yüksek değerlerde olmadığı için su ile yakıt pili dışına atılmaktadır. Yüksek ısı üreten yakıt pillerinde soğutma ihtiyacı duyulabilmektedir. Prensip olarak bir yakıt pili batarya işlevi görmektedir. Bir bataryadan farkı, gücünde azalma olmaması, şarj gerektirmemesi, sessiz ve verimli çalışmasıdır.

Yakıt sağlandığı müddetçe yakıt pili, enerji, ısı ve su/su buharı (yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığı sürece) üretir. Yakıt pili, elektrot olarak görev yapan, iki parça arasına yerleştirilmiş iki karbon plakadan oluşmuştur. Protonlar, anottan katoda elektrolitten geçerek, oksijen ve su oluşturur. Elektronlar ise anottan katoda geçerken elektrik üretirler. Elektrik enerjisinin yanı sıra ısı ve su da üretirler. Bu nedenle yakıt pilleri sıfır emisyonlu motorlar da denmektedir. Kullanılacak yakıt, yakıt pilinin anot kısmına beslenir. Oksijen (ya da hava) ise yakıt pilinin katot kısmına beslenir. Bir katalizörün işlemi verimli hale getirmesiyle, yakıt, proton ve elektrona ayrıştırılır. Bu iki parça yakıt pilinin içinde katoda doğru farklı yönlerden giderler. Proton ise elektrolitin içinden geçer. Elektronlar dış devrede farklı bir yol izleyerek katoda döner ve oksijen ile birleşip su molekülüne dönüşmeden önce elektrik enerjisi üretirler. Şekil 2.1’de, bir yakıt pilinin genel yapısı gösterilmiştir.

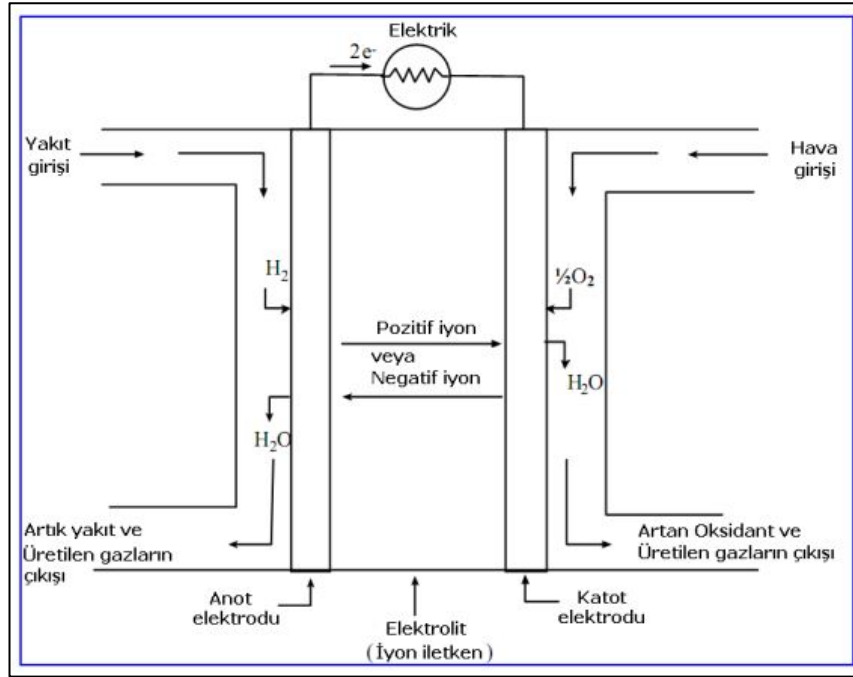
Doğrudan metanol veya etanol kullanan yakıt pili dışındaki diğer yakıt pillerinde yakıt, belirli kimyasal işlemlerden geçirilir, hidrojen bakımından zengin hale dönüştürülür ya da saf hidrojen olarak hücre sistemine verilir. Yakıt pilinde, yakıt olarak hidrojen, hidrokarbon, doğalgaz, metanol veya etanol kullanılabilir [3].

2.2.1. Yakıt Pili Yapısı

Temel prensibi, tıpkı bir pil gibi bir elektrolitten ayrılmış iki elektrot çalışır. Yakıt ile havanın elektrokimyasal tepkimesi sonucu yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmeye yarar. Reaksiyon sonucu saf su ve ısı açığa çıkar. Elektrolizin ters reaksiyonu olarak da tanımlanabilecek olan yakıt pili reaksiyonu sonrası, doğru akım (DC) formunda elektrik üretilir [4].

Yakıt pilleri genel olarak üç temel işlem biriminden oluşmaktadır. Bunlar;

- Yakıt İşleme Birimi
- Güç Üretim Birimi
- Güç Dönüştürme Birimi



Şekil 2.1: Yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi.

Temel olarak bir yakıt pili; elektrolit ve bunun her bir yüzeyi ile temas halinde bulunan geçirgen-gözenekli yapıda bulunan anot ve katot elektrotlardan oluşur. Yani elektrotlar geçirgen ve gözenekli (poröz) yapıdadır ve elektrotların arasında elektrolit

yer alır. Yakıt pilinin anot (negatif) kutbuna gaz yakıt, katot (pozitif) kutbuna ise oksitleyici (hava ya da oksijen) gönderilir.

Gönderilen bu yakıt ve havanın elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda anot ve katot arasında oluşan potansiyel farkı bir elektron akışını ve elektriksel gerilimi meydana getirir. Reaksiyon sonrası ısı, saf su ve karbon içerikli bir yakıt kullanılıyorsa ilave olarak karbondioksit açığa çıkar [3].

2.2.2. Yakıt Pillerinin Türleri

Çeşitli yakıt hücreleri, farklı gelişim aşamalarında. Yakıt pillerinin en temel sınıflandırması, hücrelerde kullanılan elektrolit tipine göredir. Yakıt pilleri türleri;

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

Genel olarak, elektrolit seçimi, yakıt hücresinin çalışma sıcaklığını belirler. Bir yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı ve kullanım ömrü, hücre bileşenlerinde kullanılan malzemelerin (elektrotlar, elektrolit, ara bağlantı, akım toplayıcı, vb.) fizikokimyasal ve termomekanik özelliklerini belirtir. Sulu elektrolitler yüksek buhar basınçları ve daha yüksek sıcaklıklarda hızlı bozulmaktadırlar. Bu nedenle çalışma sıcaklıkları yaklaşık 200°C veya daha düşük sıcaklıklarla sınırlıdır. Çalışma sıcaklığı, yakıt işleme derecesinin belirlenmesinde de önemli bir rol oynamaktadır. Düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerinde, yakıt hücreesine beslenmeden önce tüm yakıt hidrojene dönüştürülmelidir. Ayrıca düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerindeki platin, anot katalizörü CO tarafından zehirlenir. Hücreler, CO ve hatta CH₄ dahili olarak hidrojene dönüştürülebilir veya elektrokimyasal olarak doğrudan oksitlenebilir [3].

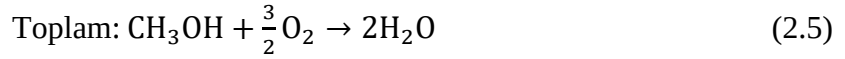
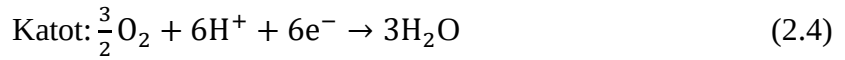
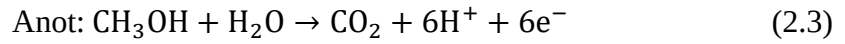
Tablo 2.1: Temel yakıt pili çeşitleri ve özellikleri.

	PEM	AYP	FAYP	EKYP	KOYP
Elektrolit	Hidratlı Polimerik İyon Değiştirme Membranları	Asbest matriksinde Mobilize veya Hareketsizleştirilmiş Potasyum Hidroksit	SiC'de Hareketsizleştirilmiş Sıvı Fosforik Asit	LiAlO ₂ 'de Hareketsizleştirilmiş Sıvı Erimiş Karbonat	Seramik
Elektrotlar	Karbon	Geçiş metalleri	Karbon	Nikel ve Nikel oksit	Perovskite ve perovskite / metal sermet
Katalist	Platin	Platin	Platin	Elektrot malzemesi	Elektrot malzemesi
Ara bağlantı	Karbon yada metal	Metal	Grafit	Paslanmaz çelik yada nikel	Nikel, seramik yada çelik
Çalışma sıcaklığı	40-80°C	65-220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Yük	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Hidrokarbon yakıtlar için harici(dış) Reformer	Evet	Evet	Evet	Hayır, bazı yakıtlar için	Hayır, bazı yakıtlar ve hücre tasarımları için
CO'nun hidrojene harici(dış) dönüşümü	Evet, ayrıca eser miktarda CO giderimi için saflaştırma	Evet, ayrıca eser miktarda CO ve CO ₂ giderimi için saflaştırma	Evet	Hayır	Hayır
Birincil hücre bileşenleri	Karbon bazlı	Karbon bazlı	Grafit bazlı	Paslanmaz bazlı	Seramik
Ürün su yönetimi	Buharlaşan	Buharlaşan	Buharlaşan	Gazlı Ürün	Gazlı Ürün
Ürün ısı yönetimi	Proses Gazı + Sıvı Soğutma Ortamı	Proses Gazı+ Elektrolit Dolaşımı	Proses Gazı + Sıvı soğutma ortamı veya buhar üretimi	İç dönüşüm + Proses Gazı	İç dönüşüm + Proses Gazı

Bazı yakıt hücreleri kullanılan yakıt türüne göre sınıflandırılır:

- Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP).

Doğrudan metanol kullanılan yakıt pili, PEM yakıt pillerinin bir çeşididir. Aynı zamanda bir ön işleme ihtiyaç olmadan metanol doğrudan kullanımına hazır bir yapıya sahiptir. Metanol, anotta CO₂ ve hidrojen iyonlarına dönüşür. Ardından hidrojen iyonları PEM yakıt pilinde olduğu gibi oksijen ile reaksiyona girer. DMYP tipi yakıt pillerinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



DMYP, 120°C civarında bir çalışma sıcaklığına sahiptir. Verimleri ise yaklaşık %40'dır. Metanolün düşük sıcaklıkta CO₂ ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt pillerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmaktadır. DMYP'lerin dezavantajları; metanolün toksik bir yakıt olması ve hücrede kullanılan platin katalizörünün miktarındaki artış, doğal olarak fiyat artışına da neden olmaktadır. Avantajları ise sıvı yakıt kullanımına olanak sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilmektedir.

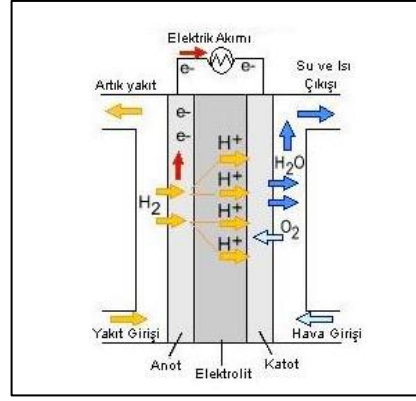
Geliştirilme aşamasında olan DMYP teknolojisi, gelecekte cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynakları için potansiyel bir güç kaynağı olarak görülmektedir. Bu tip yakıt pilleri üzerindeki çalışmalar son yıllarda artış göstermektedir [4].

- Doğrudan Karbon Yakıt Pili (DKYP)

Direkt karbon yakıt hücrelerinde, katı karbon (kömür veya biyokütleden türetilen bir yakıt), ara gazlaştırma adımı olmadan doğrudan anot bölgesinde kullanılır. Katı oksit, erimiş karbonat ve alkali elektrolitlerle ilgili kavramlar geliştirme aşamasındadır. DKYP'deki reaksiyonların termodinamiği yüksek verimli dönüşüme sahiptir. Bu nedenle, eğer teknoloji daha pratik sistemlere dönüştürülürse, kömüre dayalı enerji üretiminde önemli bir etkiye sahip olabilir [3].

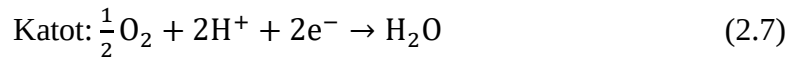
2.2.2.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEM)

Bir PEM yakıt hücresi iki elektrot ile bu elektrotlar arasına yerleştirilmiş elektrolitten (membran) meydana gelir. Anoda beslenen hidrojen, anot üzerindeki gaz kanallarından geçerken protonlara (H^+) dönüşür. Elektrolit sadece protonların geçişine izin verir ve protonlar elektrolit kısmından katoda geçerler. Elektronlar ise dış devre yoluyla katot bölmesine ulaşırlar. Benzer şekilde katottaki gaz kanallarından geçen hava, katot bölmesine gelir. Katot bölmesinde oksijen(O_2), proton ve elektronların reaksiyona girmesi sonucu su(H_2O) elde edilir. Elektronların dış devre yoluyla iletilmesi ile elektrik akımı üretilmektedir.



Şekil 2.2: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEM) yakıt hücresinin şematik gösterimi.

PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Yakıt hücresinde iki kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Öncelikle, anotta yükseltgenme reaksiyonu ve katotta indirgenme reaksiyonu oluşur. Membran iki elektrot arasında yer alır. Elektrotlar gaz difüzyon tabakası ve katalist tabakadan oluşmaktadır.

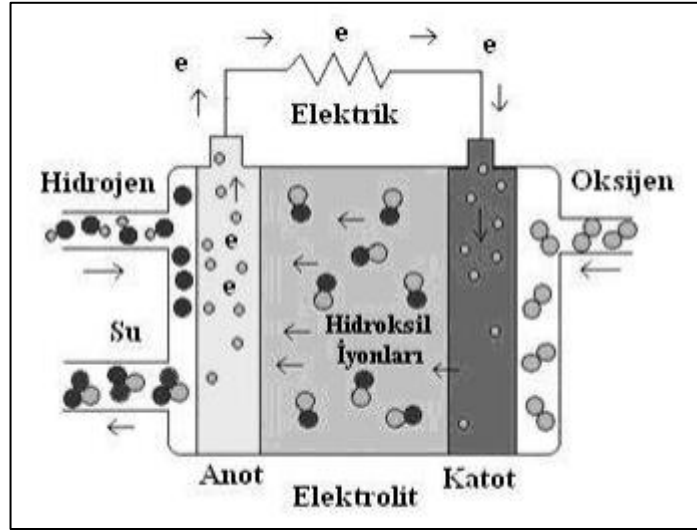
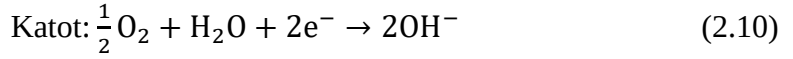
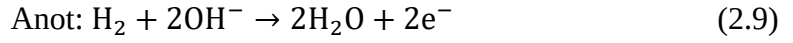
PEM yakıt hücreleri, protonları yönetmek, anot ve katot taraflarında gazlı reaktantları ayırmak için polimer elektrolit membranlar (özellikle Nafion R) kullanır. Şekil 2.2’ de PEM yakıt hücresi yapısının şematik bir diyagramını gösterir. Bu tür yakıt pillerinde, düşük bir sıcaklıkta elektrokimyasal reaksiyonları katalize etmek için pahalı elektrokatalizör (genellikle platin bazlı malzemeler) kullanılır. Dikkate çeken özellikleri; düşük çalışma sıcaklığı, yüksek güç yoğunluğu ve kolay ölçek büyütme sayılabilir, bu da PEM yakıt hücrelerini otomobillerin içten yanmalı motorları için en uygun yedek parçalar haline getirmektedir. Ulaşım sektöründe, Honda Clarity, Toyota Mirai ve Hyundai Nexo dahil olmak üzere çeşitli PEM yakıt hücreli elektrikli araçlar geliştirmişlerdir. Günümüzde ABD’de 8000’den fazla yakıt hücreli elektrikli araçlar ve 40’ın üzerinde hidrojen yakıt istasyonu bulunmaktadır. Dağıtılmış PEM yakıt hücreli güç sistemi, esas olarak düşük ölçekli güç taleplerine odaklanır (merkezi olmayan kullanımlar için 50-250 kW ve evler için <10 kW). Veri merkezleri, bankalar, hastaneler ve telekomünikasyon şirketleri için yedek güç sistemleri, içten yanmalı motor tabanlı yedekleme sistemlerine ilişkin katı düzenlemeler nedeniyle son zamanlarda ilgi artmıştır. Taşınabilir cihazlar için, PEM yakıt hücreleri dizüstü bilgisayarlara, şarj cihazlarına, giyilebilir elektrik ünitelerine ve askeri radyo / iletişim cihazlarına güç sağlayabilmektedir [6].

2.2.2.2. Alkali Yakıt Pili

Bir alkali yakıt hücresinde (Şekil 2.3), hidroksil iyonları katotta üretilir ve hidrojenle reaksiyona girdikten sonra anot tarafına geçer. Anotta oluşan suyun bir kısmı katoda geçer ve oksijen ile reaksiyona girerek hidroksil iyonlarını oluşturur.

Genel reaksiyon, yan ürünler olarak su ve ısı üretir. Ayrıca her mol oksijen için elektrik akımını üreten harici bir devre aracılığıyla hareket eden $4e^-$ üretir.

Hidrojen ve oksijen gazları Şekil 2.3’ de görülen gözenekli gaz difüzyon elektrotlarına beslenir. Anotta, hidrojen gazı reaksiyona girerek aşağıda verilen denklemleri oluşturur.



Şekil 2.3: Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.

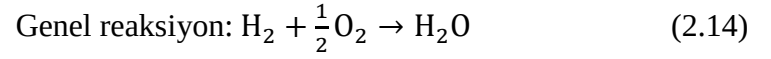
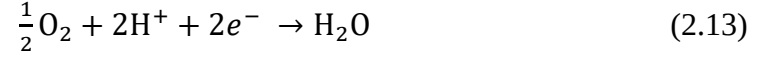
İyonların elektrolit boyunca ilerlemesi ile elektrik devresi tamamlanmış olur. Böylece alkali yakıt pili bir galvanik hücrede, kendiliğinden yürüyen redoks tepkimeleri sırasında elektronların bir metalik iletken üzerinden bir diğerine aktarılması sonucu yakıtın kimyasal enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüşmüş olur [7].

2.2.2.3. Fosforik Asit Yakıt Pili

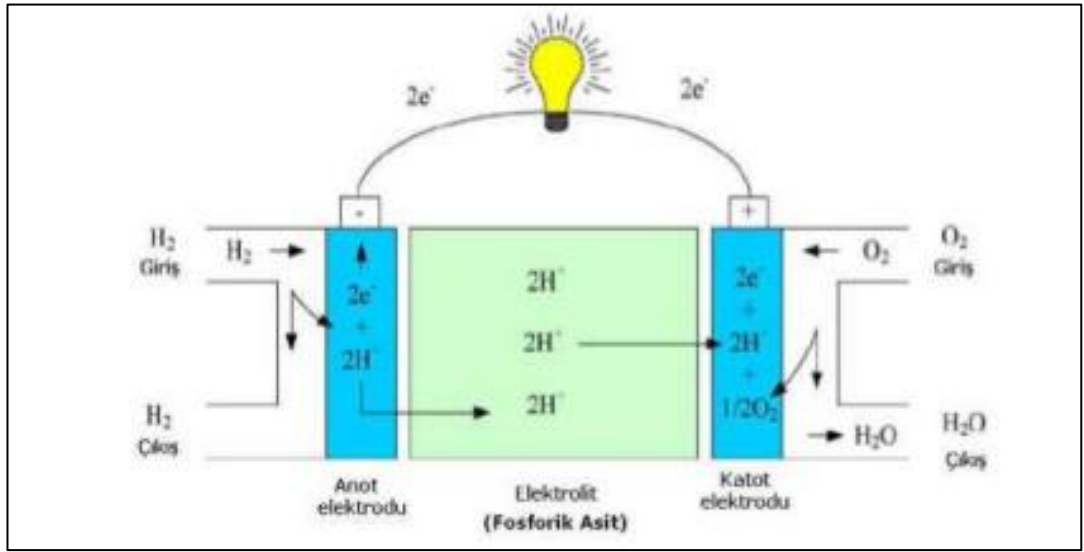
Elektrolitik olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde temiz yakıtlar (doğalgaz ve LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temiz kömür gazı kullanılır. Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP) şu anda dünya çapında birçok ülkede ve birçok uygulama için kullanılan yakıt hücresi teknolojilerinden biridir. İlk FAYP enerji santralleri 1970'lerde kurulmuştur ve şimdi tüm dünyada 500'den fazla üniteye sahiptir. FAYP çalışma şematik gösterimi Şekil 2.4' de verilmektedir. 2.12' de reaksiyonun gerçekleştiği anot tarafında hidrojen veya hidrojen açısından zengin bir gaz karışımı sağlanır:



Esas olarak fosforik asitten (H_3PO_4) oluşan elektrolit bir proton iletkenidir ve bu nedenle protonlar anottan katoda göç ederken, elektronlar bir dış devreden geçer. Katot tarafında, oksijenin sırasıyla elektrolitten ve dış yükten gelen protonlarla ve elektronlarla reaksiyona hava beslenir:



FAYP 'nin çalışma sıcaklığı genellikle 150 ile 200°C arasındadır. Çalışma sıcaklığının, elektrolit iletkenliği (sıcaklıkla artan) ve hücre ömrü (sıcaklık arttığında azalan) arasında bir bağlantı vardır [8].

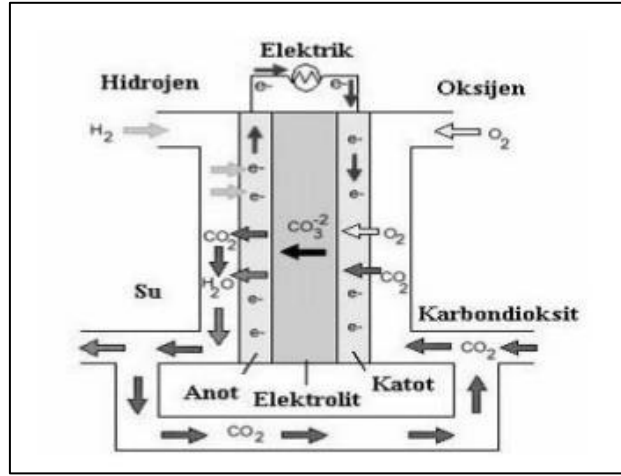


Şekil 2.4: Fosforik asit yakıt pili(FAYP) şematik gösterimi.

2.2.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili

Erimiş Karbonat Yakıt pillerinde(EKYP) elektrolit malzeme olarak alkali metal karbonat kullanılmaktadır. Alkali metal karbonatın yakıt pili içerisinde elektrolit olarak çalışabilmesi için akışkan fazda olması gerekir. Bu yakıt pilleri yaklaşık olarak 700°C de çalışabilir. EKYP'lerde çalışma sıcaklığının yüksek değerlerde olması sistem verimliliğinin en yüksek değerlerde elde edilmesine fayda sağlamaktadır. Yüksek çalışma sıcaklığı malzemelerin ömürlerini etkilemekle ve bu durum dezavantaj oluşturmaktadır. Anotta CO₂'ce zengin gaz ürünü ve H₂O üretimi sağlanır, ardından CO₂ katoda beslenen hava ile karışmak üzere gönderilir. EKYP' lerinin çalışmasında elektronlar anottan katoda dıştaki bir devre üzerinden aktarılır.

Negatif yükler katottan gelen karbonat anyonları ile erimiş elektrolitten anoda taşınır. Şekil 2.5' de yakıt dönüştürücü çıkış ürünü olan H₂ ve CO karışımını ve H₂ kullanan EKYP' nin işleyişi görülmektedir.



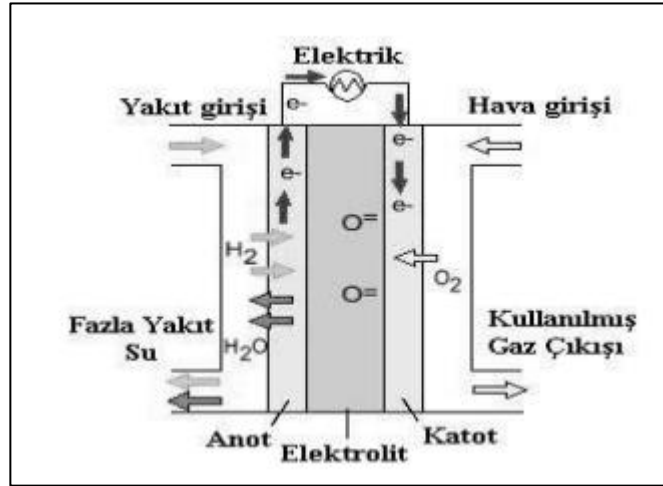
Şekil 2.5: Erimiş karbonat yakıt pili(EKYP) şematik gösterimi.

EKYP işletim sıcaklığının yüksek olması nedeniyle oluşan atık ısı, proses ısısı ve kojenerasyon amaçlı olarak kullanılabilir. EKYP'lerinin asit yakıt pillerine göre en önemli avantajı iç yakıt dönüşümünü yapabilmesidir; yani hücre içindeki kendi atık ısıyı desülfürizasyondan geçmiş metanın anot odasında hidrojene dönüştürülmesi için doğrudan kullanılabilir [10].

2.2.2.5. Katı Oksit Yakıt Pili

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve önemli miktarda ısı enerjisine dönüştüren, elektrolit olarak katı oksitlerin kullanıldığı çevre dostudur [12]. KOYP' ler yüksek verimlilik ve düşük kirlilik emisyonunu bir arada sunan elektrokimyasal bir enerji dönüşüm sistemidir. KOYP' nin kilit elamanı olan ve membran elektrot gurubu olarak adlandırılan seramik yapı genellikle anot (Nikel/YSZ: 8 mol Y_2O_3 veya Sc ile stabilize edilmiş ZrO_2), katot (LSM: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$) ve elektrolit (YSZ) olmak üzere 3 ana bileşenden meydana gelmektedir. Katı oksit yakıt pilleri yüksek verimlilik, düşük CO_2 emisyonu gibi özelliklerinin yanında sessiz çalışma özelliğinden dolayı askeri araçlar için yardımcı güç ünitesi olarak da kullanılmaktadır [13].

Çalışma prensibi, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi negatif yüklü oksijen iyonlarının seramik elektrolit içerisinde hareket etmesi, hidrojen içeren bir yakıt gazının anottan geçirildiğinde negatif yüklü oksijen iyonlarının yakıtı oksidize etmesi ve oluşan elektronların elektrik devresini tamamlayarak elektrik enerjisini üretmesi şeklindedir. Oksijen genellikle katot tarafında havadan elde edilir [11].



Şekil 2.6: Katı oksit yakıt pili(KOYP) şematik gösterimi

2.2.3. Yakıt Pillerinin Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları [4] Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları.

Yakıt Pili	Avantajları	Dezavantajları
Fosforik Asit Yakıt Pili	-Gelişmiş teknoloji -Mükemmel güvenilirlik / uzun vadeli performans -Elektrolit nispeten düşük maliyetlidir	-Pahalı platin katalizörünün kullanılması -CO ve S zehirlenmesine duyarlı -Elektrolit, çalışma sırasında doldurulması gereken aşındırıcı bir sıvıdır.
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	-Tüm yakıt hücresi sınıfları arasında en yüksek güç yoğunluğu -İyi başlatma-durdurma yetenekleri -Düşük sıcaklıkta çalışması, taşınabilir uygulamalar için uygun hale getirir	-Pahalı platin katalizör kullanır -Polimer membran ve yardımcı bileşenler pahalıdır -Aktif su yönetimi genellikle gereklidir -Çok zayıf CO ve S toleransı
Alkali Yakıt Pili	-İyileştirilmiş katot performansı -Değerli olmayan metal katalizör potansiyeli -Düşük malzeme maliyetleri, son derece düşük maliyetli elektrolit	-Saf H₂ – O₂ kullanmalıdır. -KOH elektrolitinin ara sıra yenilenmesi gerekebilir. -Suyu anottan çıkarmalıdır.
Erimiş Karbonat Yakıt Pili	-Yakıt esnekliği -Değerli olmayan metal katalizör -Kojenerasyon uygulamaları için yüksek kaliteli atık ısı	-CO₂ geri dönüşümünü uygulamalı -Aşındırıcı, erimiş elektrolit -Bozulma / ömür boyu sorunları -Nispeten pahalı malzemeler

Tablo 2.2: Devam.

Yakıt Pili	Avantajları	Dezavantajları
Katı Oksit Yakıt Pili	-Yakıt esnekliği - Değerli olmayan metal katalizör -Kojenerasyon uygulamaları için yüksek kaliteli atık ısı -Katı elektrolit -Nispeten yüksek güç yoğunluğu	-Önemli yüksek sıcaklık malzeme sorunları -Sızdırmazlık sorunları -Nispeten pahalı bileşenler / imalat

2.3. Doğrudan Etanol Yakıt Pili

2.3.1. Doğrudan Etanol Yakıt Pilinin Tarihsel Gelişimi

1839 yılında Grove, hidrojen ve oksijenden gelen kimyasal enerjinin, yüksek verimlilikle doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebileceğini göstermiş ve yakıt hücresi teknolojisinin temelini oluşturmuştur. Prensip olarak, yakıt hücreleri, yanıcı Carnot motorlarına kıyasla kimyasallardan temiz enerji üretimi için ümit vaat eden bir teknolojidir.

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi (yakıt) daha yüksek enerji verimliliği ile elektrik enerjisinde %45, toplam enerjide %90 (elektrik ve ısı üretimi), toplam verim %40'a varan yanmalı motorlara dönüşüm sağlamaktadır. Ayrıca yakıt pilleri, kirletici maddelerin düşük emisyon oranına sahip değildir [5].

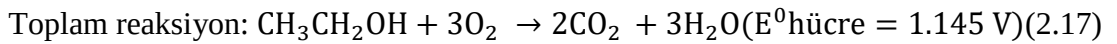
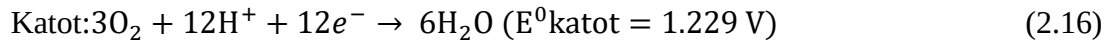
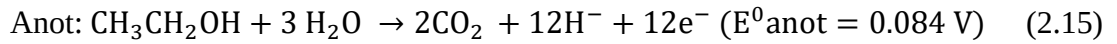
Doğrudan etanol yakıt pilleri, alternatif enerji kaynakları arayışında 2000 yılından beri büyük ilgi görmüştür. Gelişmekte olan teknoloji ile DEYP'ler, proton değişim membran yakıt hücrelerinin üzerinde yapılan önemli ilerlemelere dayanılarak tasarlanmıştır. Doğrudan alkollü yakıt hücreleri (DAYP'leri), proton değişim membranlı yakıt pillerinden (PEM) daha yüksek akım yoğunlukları üretebilmektedirler.

PEM'ler, yeni ortaya çıkan bir yakıt hücresi teknolojisidir. Bu sebeple, katı elektrolit kullanmanın esnekliği ve elektrolit sızıntısının önlenmesine son yıllarda çok

dikkat edilmiştir. Ayrıca, DAYP'ler ekonomik ve düşük korozyon özellikleri gibi başka avantajları da vardır [14].

Daha önce birçok araştırma, doğrudan metanol yakıt pillerinin (DMYP'ler) geliştirilmesine odaklanmıştır. Ancak DMYP'lerin çeşitli dezavantajlara sahiptirler. Bunlar; metanol oksidasyonu için yavaş reaksiyon kinetiği, Nafion membranlarından oksijen elektroduna metanol geçişi ve kuvvetli adsorbe edilmiş ara maddeler (özellikle CO) tarafından anot zehirlenmesidir [17].

Etanol, metanol ile ilgili sorunların üstesinden gelmek için iyi bir yakıt seçimidir. Ayrıca etanol, metanolden daha az toksik ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Aynı zamanda etanol, tarımsal biyoproseslerden üretilmektedir. Bu sebeple etanol yenilenebilir bir enerji olarak kabul edilir [18]. Temel olarak doğrudan etanol yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar 2.15, 2.16 ve 2.17' de verilmiştir.



DEYP sisteminde, performansı belirlemede en önemli kısım Membrane electrode assembly (MEA). MEA, üç ana bölmeden oluşmaktadır. Bunlar; elektrolit, elektrotlar için destek ve elektrot katalizörüdür. DEYP sistemindeki katalizör, etanol elektro-oksidasyonunun daha düşük aktivasyon enerjisinde ve daha yüksek bir hızda gerçekleşmesi için yüzey sağlayan bir bölgedir.

Düşük aktivasyon enerjisi, reaktant ile ürün arasında bağlarının kırılması ve oluşturulması sırasında tüketilen enerjiyi önemli ölçüde etkilerken, daha yüksek hız, reaksiyonun ilerlemesi için gereken süreyi azaltır. MEA'nın hem anotunda hem de katotunda katalizörler gereklidir. Anotta, katalizör etanol oksidasyon oranını (EOR) önemli ölçüde etkilerken, katotta, katalizör oksijen azaltma oranını (ORR) önemli ölçüde etkiler. Her iki reaksiyon da önemlidir ve hücrenin performansını etkiler. EOR yavaşlarsa veya ORR yavaşlarsa, performans önemli ölçüde düşecektir.

Doğrudan etanol yakıt pilleri birçok kullanım avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

- Hızlı oksijen indirgeme kinetiği,
- Hızlı elektrot kinetiğinden dolayı hem yakıt hem de oksijen elektrotları için düşük maliyetli,
- Değerli olmayan katalizörlerin kullanılma potansiyeli,
- Düşük sıcaklıklarda kullanım kolaylığıdır [20].

Fakat doğrudan etanol yakıt pillerine yapılan bu geçiş ile ayrıca ele alınması gereken dezavantajlar da bulunmaktadır. Bunlar;

- Düşük yakıt verimliliğine sebep olan alkollerin karmaşık ve eksik oksidasyonu,
- Alkol geçişi, (metanolün proton değişim membranlardan geçişi).

Bu dezavantajlar, araştırmanın odak noktası olmuştur. Birçok bilim insanı, doğrudan metanol yakıt hücrelerine ve asidik doğrudan etanol yakıt pillerine odaklanmıştır. DEYP'lerin DMYP'lerden daha fazla umut verici olduğu kabul edilmiştir. Ancak etanolün elektrokatalitik oksidasyonu, metanol veya formik asit gibi moleküllerin oksidasyonundan çok daha karmaşıktır.

Bununla birlikte, tam oksidasyon elde etmek için, C-C bağının parçalanmasının, katalizörün ara maddeleri tarafından önemli ölçüde zehirlenmesi olmadan gerçekleşmesi gerekir.

Bu nedenle, etanolün C-C bağının kırılması ve elektrokatalizörün son reaksiyon ürünü olarak CO₂ oluşumuna yönelik seçiciliği, etanol oksidasyonu için başlıca zorluklar bulunmaktadır [19]. C-C bağının kırılması, alkali koşullarda uygun bulunmuştur, çünkü OH türleri, etanol dehidrojenasyonunu kolaylaştıran bir protonu kolayca kabul etmektedir. Böylece, Doğrudan alkol alkali yakıt hücrelerine (DAAYP'ler) ilgi daha da artmıştır.

2.3.2. Doğrudan Etanol Yakıt Pili Nedir?

Yakıt pilinin ticarileştirilmesi, özellikle nakliye ve uzak alan gücü için, düşük hacimsel enerji yoğunluğu ile birlikte hidrojen taşıma ve dağıtım altyapısının olmaması nedeniyle kısmen engellenmektedir. Yakıt olarak etanol, yakıt pillerinde kullanım için iyi bir seçenektir. Diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında, doğrudan etanol yakıt hücreleri, taşıma, taşınabilir güç, dağıtılmış güç, yedekleme ve uzak alan gücü ve büyük ölçekli sabit güç üretimi gibi bir dizi uygulama için çok çekicidir. Etanolün taşınması ve dağıtımı için altyapı çoğu ülkede mevcuttur. Etanolün enerji yoğunluğu, H₂ için 0,003 kW h/L, metanol için 4,8 kW h/L ve etilen glikol için 5,80 kW h / L ile karşılaştırıldığında 6,32 kW h/L'dir.

Etanol, şeker kamışı, mısır, ot, odun ve saman gibi çeşitli biyokütle kaynaklarından üretilir. Şeker kamışı ve birçok selülozik malzeme için enerji çıkışı/girdi oranı oldukça yüksektir. Küresel etanol üretimi 90 milyar litre/yıl'a yaklaşmaktadır.

Etanol, doğrudan veya dolaylı olarak yakıt hücrelerinde kullanılır. Dolaylı etanol yakıt hücreleri için, ön etanol reformu/gaz temizleme alt sistemleridir (buhar reformu, ardından CO'yu hidrojene dönüştürmek için gerçekleşen reaksiyon ve kalan CO'yu gidermek için metanasyon). Bu şekilde üretilen hidrojen, çoğu yakıt hücresinde kullanılabilir. Bu tür sistemlerin verimliliği düşük olmasına rağmen, çok daha geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler. Susuz veya seyreltilmiş formdaki (sıvı veya buharlaştırılmış) etanol de doğrudan yakıt hücresinin anot bölmesine beslenebilir ve elektrot/elektrolit arayüzünde oksitlenerek büyük ölçüde yüksek verimlilik elde eder. Ayrıca etanol, doğrudan oksidasyonu için elektrokimyasal reaksiyonda 12e⁻ transferini gerektiren büyük bir moleküldür. Bu nedenle, oksidasyon kinetiği çok ağırdır. Katalizörlerin eksik oksidasyonuna ve zehirlenmesine yol açan birçok ara ürün oluşur. Genellikle 2 veya 4e⁻ transfer reaksiyonu, 100°C civarında veya düşük sıcaklıklı DEYP'lerde gerçekleşir.

Bu tür sistemler hem güçtür hem de kimyasalların üretimi için kullanılabilmesine rağmen, etanolün CO₂'ye eksik dönüşümü nedeniyle Faraday verimlilik kaybına uğrar. Faraday verimlilik kaybı uğraması nedeniyle DEYP'lerin kullanılabileceği uygulama sayısını da sınırlar.

Son olarak, birkaç farklı etanol yakıt pili sistemi geliştirme aşamasındadır. Bu sistemler hem düşük (<100°C) hem de yüksek (>400-500°C) sıcaklık sistemlerini içerir; proton ve oksijen-iyon iletken elektrolitler, sıvı veya katı elektrolit bazlı sistemlerdir [21].

2.3.2.1. Asidik DEYP

Etanol, asidik ve alkali ortamda oksitlenir. Her iki ortam da farklı tipte mekanizmalar uygular, ancak elektron üretmek için etanolü oksitlemede aynı amaç vardır. Asidik DEYP'de yakıtın oksidasyon reaksiyonu nispeten düşük pH'da (pH değeri 5'in altında) gerçekleşir. Elektrolit içindeki katyonların hareketine izin veren Proton Değişim Membranı (PEM) olan asitteki ortak membranı kullanır. Membran, faz boyunca devreyi tamamlamak için zayıf bağlanmış katyon yapılarından oluşur. Çalışmalarda sıklıkla kullanılan ve PEM-DEYP'ler için Nafion 115® ve Nafion 117® tipi membranlar iyi bir ortam oluşturmaktadır. Son çalışmalarda, PEM-DEYP'ler, özellikle asidik koşullarda platin katalizörleri kullanılarak elde edilen sonuçlar dikkat çekmiştir. Asidik ortamda H^+ konsantrasyonu yüksek olduğundan, membran katyonlarının değişimi alkali ortama göre daha iyidir, bu nedenle PEM düşük pH ortamı için uygundur.

Yakıt pili sisteminde bulunan elektrolitte asit tamponu kullandığından DMYP'ye benzer bir yapıdadır. Reaksiyon içerisinde, su anotta tükenir ve sistemde yeniden oluşturulur. Zamanla, anot bölmesindeki etanol miktarı azalacak ve etanolün yeniden doldurulması gerekecek ve katot bölgesinde su miktarı artacaktır. Bu, suyu katottan oluşturan veya katot bölgesinde taşmayı önlemek için her iki elektrottaki su miktarı ve yakıt geçişi sorunlarını dengeleyen katı bir yakıt hücresi sistemi gerekmektedir. Asidik ortam kullanmanın avantajlarından biri, düşük pH'ta iyi bir oksitleyici ve destekleyici olarak platin katalizörleri kullanılır. Metanol, DMYP sisteminde oksitlemede mükemmel olduğu kanıtlanmıştır. Bu, asidik DEYP'de etanol oksidasyonu için uygun olarak PEM ve platini karşılaştırır. Ancak reaksiyon sırasında elektrot yüzeyinde, reaktant, ortam ile reaksiyona girdiğinde tuz oluşur.

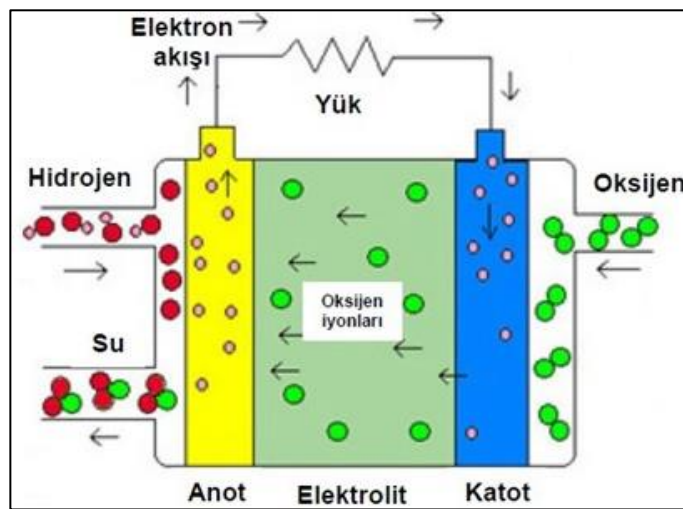
Asitten oluşan tuzların çoğu çözülebilir olduğundan, bu sorundan dolayı karşılaşılan problem az veya hiçtir. Ayrıca düşük pH ortamından dolayı, asidik yakıt hücresi kullanıldığında daha az katalizör çeşidi bulunmaktadır. Pd ve Au gibi bazı katalizörlerin düşük pH ortamında düşük reaksiyon verir; ancak yüksek pH'lı ortamda, özellikle oksitleyici etanolde oldukça yüksek oksidasyon aktivitesi gösterir.

Korozif özelliklerinden dolayı düşük pH ortamında minimum toleransa sahip yardımcı katalizörlerin ve desteklerin kullanımlarını içerir. Bu nedenle, hücrenin performansı korurken, düşük pH değerinden kaynaklanan hasarı en aza indirmek için bu tür hücrelerle çalışırken daha fazla dikkat edilmesi gerekir [15].

2.3.2.2. Alkali DEYP

Asidik DEYP'den farklı olarak, alkali tipi DEYP'lerin reaksiyon ortamı yaklaşık 8-12 pH değeri arasındadır. Teknik olarak, yüksek pH ortamındaki düşük H^+ konsantrasyonu, bu tür DEYP'ler için, membran olarak uygun değildir. Bu sebeple Anyon Değiştirici Membran (ADM) kullanılmaktadır.

ADM, anyonların membrandan anottan katoda geçmesine ve değişmesine izin veren bir membran türüdür. Membranın anyon değişim hareketi üzerinde vurguladığı gibi, bir ADM için en iyi alkali elektrolittir. Şekil 2.7' de bir yakıt hücresindeki bir ADM'nin çalışmasını gösterir.



Şekil 2.7: Hidrojen yakıt hücresindeki Anyon Değiştirici Membran'ın şematik diyagramı.

Şekil 2.7' de görüldüğü gibi katotta su tüketilir ve anotta yeniden oluşturulur. PEM-DEYP'nin tersine, ADM-DEYP'nin katot bölmesindeki su konsantrasyonu kademeli olarak azalır. İyonların membrandaki hareketi PEM'e göre ADM'de tersine çevrilerek katot taşması durumunda sistemdeki problemler azaltılır.

Ancak, her iki elektrot bileşenindeki konsantrasyon ihmal edilirse, yakıt geçişi gibi sorunlar yine de ortaya çıkabilir. Asidik ve alkali DEYP arasındaki çeşitli farklılıklar nedeniyle, asit tipi DEYP'ye göre alkali tip üstünlüğü gösteren birkaç nokta vardır. Yüksek pH kullanmanın temel avantajı, düşük pH ortamına kıyasla daha iyi bir reaksiyon kinetik oksidasyonuna sahip olmasıdır.

Asidik ortama kıyasla alkali içinde daha yüksek OH^- konsantrasyonu, katalizör yüzeyinde OH^- adsorpsiyonu sağlar. Böylece oksidasyon reaksiyonunu artırır. Ayrıca katalizör daha fazla konsantre olmak için değiştirilebilir.

Anot bölgesindeki suyu, OH^- iyonlarına ayırmak yerine etanol aktivitelerinin oksidasyonu gerçekleşir. Su moleküllerini OH^- iyonlarına ayırmak için asit tipi yakıt hücresinde Ru ilavesi yapılır. Yapılan çalışmalarda, Pt tipi olmayan katalizörler, Pt tipi katalizörlere kıyasla alkali ortamda daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Özellikle Paladyumun, etanol oksidasyonları için alkali koşullarda bir katalizör olarak platinden yaklaşık dört kat daha iyi performans göstermiştir. Bu nedenle, pahalı platin, yüksek pH ortamını ile daha ekonomik olan paladyum ile değiştirilebilir. Paladyum dışında altın ve gümüş de alkali ortamda yüksek bir katalitik aktivite sergilemektedir. Alkali ortamın daha az korozyon olması, asidik ortama kıyasla çok çeşitli metal katalizörlerin kullanımına olanak sağlar.

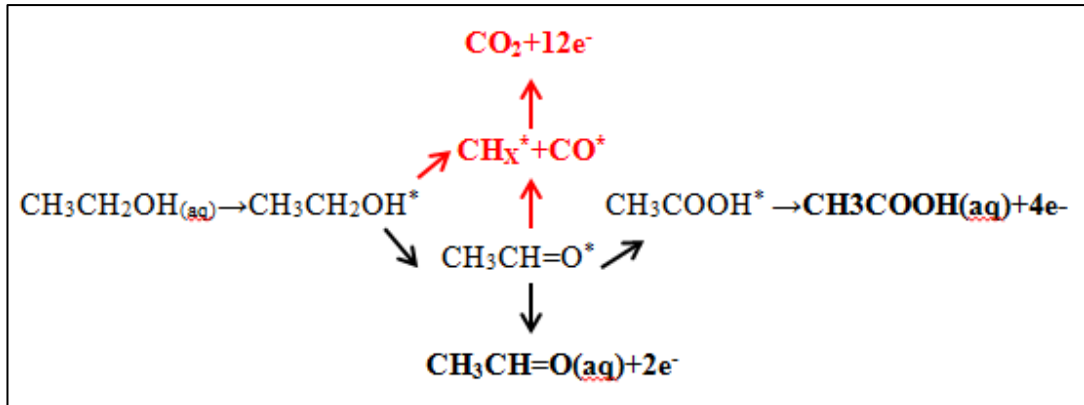
Sistemdeki yüksek OH^- iyon konsantrasyonu nedeniyle önemli bir aksaklık tespit edilmiştir. Sorun, karbondioksit, karbonat ve bikarbonat iyonları oluşturmak için hidroksil iyonları ile reaksiyona girdiğinde ortaya çıkar. Bu iyonlar, karbonat tuzları (örnek; Na_2CO_3 veya K_2CO_3) oluşturmak için eklenen bazla (örneğin, NaOH veya KOH) reaksiyona girer. Bu karbonat tuzları ortamdaki iyonların difüzyon aktivitesini bloke eder ve azaltır, bu da düşük hücre performansının elde edilmesine neden olur. Ortamın dışında karbonat tuzları, elektrotların yüzeyini etkiler ve katalizörün aktif katmanını tahrip eder. Bu nedenle katalizör ve kullanılan elektrotların tuzlara ve önceki iyonlara karşı yüksek bir dirençle sahip olması gerekir. Alkali DEYP'nin, asidik DEYP'lerin avantajlarının içine girebilmesi için bu gerilemenin en aza indirilebilmesi gerekir. Dolayısıyla, alkali sistem ile ilgili daha kapsamlı bir çalışma yapılmalıdır.

Adımlar, optimum pH ortamını kullanarak OH⁻ iyonları konsantrasyonunun kontrol edilmesini ve ayrıca elektrot bölmesinden CO₂ miktarının azaltılmasını içermelidir [15].

2.4. Alkali Doğrudan Etanol Yakıt Pillerinin Verimliliği Etkileyen Sorun

DEYP ticarileştirmesini gerçekleştirmek için, verimlilik ve toplam işletme maliyetini karşılayabilmelidir. Anot elektro katalizörler, C–C bağının kırılmasındaki problem nedeniyle çalışma sıcaklıkları (20°C–120°C) düşüktür. Bu da düşük katalitik aktivasyon performansına yol açan teknolojik sorundur.

Etanol elektro oksidasyonunun (EOR) yavaş kinetiği, asetik asit ve asetaldehit gibi istenmeyen ara ürünler üretmesine sebep olur. Ayrıca, DEYP sisteminde asetik asit ortaya çıktığında, EOR için çıkmaz bir noktadır, çünkü çalışan bir yakıt pili için potansiyel aralıktan daha fazla oksitlenme gerçekleşmez. DEYP'nin karşılaştığı diğer bir önemli sorun ise, membrandan nüfuz eden etanolün katotta katot performansını ve yakıt kullanımlarını azaltmaya yol açan karışık potansiyel etkilere neden olmaktadır [50].



Şekil 2.8: Etanolün oksidasyona uğrarken oluşan basamaklar (Kırmızı renkli mekanizma, teorik olarak ulaşılmak istenen mekanizmadır, ancak pratikte bu reaksiyona ulaşılamamaktadır).

Ek olarak, pahalı Pt bazlı katalizör ve nasyon bazlı membran nedeniyle DEYP sistemin maliyetini etkilemektedir. Bir diğer sorun ise, sistemdeki Etanol geçişidir.

DEYP'lerin yaygın kullanımını ve uygulanmasını engelleyen ana sorun olmaya devam etmektedir. Etanol, metanol ile kıyaslandığında; daha düşük bir geçiş hızına sahip olduğu ve katot performansının daha az etkilediği bilinmektedir, çünkü Naflon membranı daha düşük geçirgenliğe sahiptir ve Pt/C katodu üzerinde elektrokimyasal oksidasyon kinetiği daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle, DEYP'yi optimize etmek için çalışmalar yapılmaktadır [34].

2.5. Doğrudan Etanol Yakıt Pili İçin Yapılmış Çalışmalar

Doğrudan etanol yakıt pilleri (DEYP'ler) ticarileştirme için büyük bir potansiyele sahiptir, ancak performanslarının optimizasyonunda, özellikle anotlarda etanolün yavaş elektro-oksidasyonu, su ve ısı yönetimi ve hücre malzemelerinin yüksek maliyeti gibi zorluklar mevcuttur. Etanolün elektro oksidasyonu, asetaldehit ve asetik asit gibi oksitlenmiş yan ürünlerin oluşumuna yol açmaktadır.

Neredeyse kopmayan C–C bağları nedeniyle ortaya çıkan bu kısmi oksidasyon, verimlilik kaybına neden olmaktadır. Bu sebeple; çeşitli sebeplerden dolayı meydana gelen verimlilik kayıplarını önlemek amaçlı çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Li ve arkadaşları, DEYP’de kullanılan parametrelerin, toplu taşımayı ve performansını etkileyebildiklerini düşünmüşlerdir. Bu sebeple, çalışma sıcaklığı, etanol konsantrasyonu ve akış hızı olmak üzere farklı çalışma parametrelerini hücre performansı üzerindeki etkilerini sistematik olarak incelemişlerdir [22, 23, 24]. Çalışma sıcaklığı için yapılan incelemelerde, çalışma sıcaklığının 23°C'den 80°C'ye yükseldikçe DEYP performansının arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, hücre performansını düşüren çok yüksek etanol konsantrasyonunu aşağıda verilen sebeplerden dolayı kaynaklanabileceği öne sürmüşlerdir;

- Anot katalizör katmanındaki aktif bölgeler etanol ile kaplıdır ve bu hidroksil iyonlarının adsorpsiyonunu önler, böylece etanol oksidasyon reaksiyonunun kinetiğini düşürür(EOR).
- Hidroksil iyonizasyon seviyesini azaltan yoğunlaştırılmış etanol, hidroksil iyonlarının aktarımı için bir bariyer yaratır buda hücre direncinde artışa neden olur [22,23].

Hücre performansı üzerindeki akış hızının etkisi incelendiğinde, 0.3-3.0 mL/dk akış hızının olduğu bölgede akım yoğunluğunun oldukça düşüktür. Ancak hücre performansının yüksek akım yoğunluğunda, solüsyon akış hızının artmasıyla iyileşme olduğu gözlemlenmiştir [22].

Pereira ve arkadaşları, 1–3 M etanolün hücre performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak, maksimum güç yoğunluğunu 2 M etanol'de elde edildiğini ve 2 M'nin üzerine gelen sonuçların ise düşmeye başladığını bulmuşlardır [25].

Alzate ve arkadaşları, çalışma sıcaklığı için yapılan çalışmalarda, sıcaklık 60°C'den 90°C'ye yükseldikçe DEYP'nin performansının arttığını bulmuştur. Ayrıca, aktif bir DEYP sistemi üzerindeki 0,6-5,0 mL/dk etanol akış hızlarının etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak, akış hızlarının 1.0 mL/dk'den 5.0 mL/dk'e artmasının önemli olmadığını göstermişlerdir [26].

Dutta ve arkadaşları, karbon destekli ikili alaşımlı gelişmiş elektro katalitik aktivite nano parçacıklar; NiPt ve üçlü NiPdPt/C, tek kap NaBH₄ indirgeme yöntemi ile sentezlenmişlerdir ve alkalın etanol çözeltilerinde elektro-kataliz için araştırmışlardır. NiPdPt/C nano-katalizörleri, saf Pt/C, PdPt/C ve NiPt/C ikili katalizörlerinden daha yüksek akım yoğunluğu, başlangıç potansiyeli, tahmini oksidasyon ürünleri, OCV(open-circuit voltage) ve güç yoğunluğu gibi tüm elektro katalitik özellikleri göstermiştir. Nikel oksidinin ve hidroksitinin varlığını, yüksek pH koşullarında NiOOH yoluyla fazla OH sağlayarak sadece Pd etkisini kanıtlamakla kalmayıp, aynı zamanda etanolün ayrıştırıcı adsorpsiyonu sırasında C-C bağı kesilmesini tetiklediği öne sürmüştür [27].

Choudhary ve Pramanik, düşük maliyetli, asetilen siyah karbon (CAB) üzerine desteklenen yüksek oranda dağılmış Pt-Ru nano elektrokatalizörlerini (Pt-Ru/CAB-syn, Pt-Ru/CAB-H2-RT ve Pt-Ru/CAB-H2-160) poliol yöntemi ile sentezlemişlerdir. Ardından sentezlenmiş elektrokatalizörlerin kristalografik ve morfolojik yapılarını değiştirerek etanol elektrooksidasyonu için elektrokatalitik aktiviteyi arttırmışlardır. Elektrokatalizörlerin fiziksel özellikleri XRD, SEM-EDX ve TEM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışmaları, döngüsel voltametri ve kronoamperometri ile yapılmıştır.

Pt-Ru/CAB-H2-RT elektrokatalizörü, Pt-Ru/CAB-H2-160, Pt-Ru/CAB-Air-160 ve ticari Pt-Ru/C elektrokatalizörlerine kıyasla etanol elektrooksidasyonu en aktif sonucu vermiştir. 40°C ve 80°C hücre sıcaklıklarını ayrı ayrı çalışmışlardır:

- 40°C sıcaklıktaki DEYP performans testinde, anot elektrokatalizör olarak sentezlenen Pt-Ru/CAB-H2-RT kullanılarak elde edilen güç yoğunluğu (9.15 mW/cm²), Pt-Ru/CAB-Air-160 (5,79mW/cm²), Pt-Ru/CAB-H2-160 (6,84 mW/cm²) ve 1 mg/cm² ve 2 M'lık etanol yakıtta aynı anot elektrokatalist yüklemesine sahip ticari Pt-Ru/C (7,86 mW/cm²) elektrokatalizör sonuçlarını gözlemlemişlerdir.
- 80°C hücre sıcaklığında anot olarak Pt-Ru/CAB-H2-RT elektrokatalizör kullanılarak 0,317 V'de maksimum 0,737 V OCV ve 51,2 mA/cm² akım yoğunluğunda 16,23 mW/cm² güç yoğunluğunu elde etmişlerdir. İşlem sonrasında Pt-Ru/CAB-H2-RT elektrokatalizörünün gelişmiş ve üstün performansı, metal nanopartiküllerin iyi alaşımlı mikroyapısına ve yüksek oranda dağılmış yüzey morfolojisine bağlanabilir olduğunu göstermişlerdir. Geliştirilen elektrokatalizörün düşük maliyete ve orta sıcaklıkta DEYP için ticari elektrokatalizör olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu önermişlerdir [28].

De Souzaa ve arkadaşları, etanol oksidasyon reaksiyonu (EOR), polimerik prekürsör yöntemi ile farklı kütle oranlarında (72: 23: 5, 68:22:10 ve 64:21:15) PtSnCe/C elektrokatalizörlerini sentezlemişlerdir. Araştırılan PtSnCe katalizörleri arasında 68:22:10 bileşimi, etanol oksidasyonuna karşı en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Asidik ortamda etanol varlığında elde edilen akım-zaman eğrileri, ticari PtSn/C için gözlemlenenden, %50 daha yüksek bir akım yoğunluğunu elde etmişlerdir. Sn ve Ce varlığı, asetaldehiti ve asetik asidi oksitlemek için oksijen ürettikleri için CO oksidasyonunu desteklediğini belirtmişlerdir [29].

Heysiattalab ve arkadaşları, DEYP'ler de sıcaklık, anot ve katot akış hızı, molarite ve katot basıncı gibi temel parametrelerin etanol yakıt hücresi performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır ve aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir;

- Maksimum güç yoğunluğu ve yakıt hücresi performansı, iyon iletkenliği, difüzyon ve reaksiyon hızı artışı nedeniyle yükselen sıcaklığın artacağını,
- Molaritenin artması ile, katalizör katmanındaki etanol konsantrasyonunu ve hücrenin daha iyi performansına yol açan reaksiyon hızını arttıracığını,
- Anot ve katot akış hızı ve katot basıncı, yakıt hücresi performansını biraz artıracığını [30].

Moura Souza ve arkadaşları, Vulcan karbon XC72 üzerinde desteklenen Pd_xNb_y/C ikili elektrokatalizörleri sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Malzemeler, transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını kırınım analizi, endüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Etanol elektrooksidasyon reaksiyonunun elektrokatalitik aktivitesi, döngüsel voltametri, kronoamperometri, Tafel eğimi ve hızlandırılmış dayanıklılık testi ile incelenmişlerdir.

Direkt etanol performansı ve deneylerden sonraki ürünler Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile incelenmişlerdir. Pd₁Nb₁/C (ağırlıkça %50:50), bu çalışmada hazırlanan diğer elektrokatalizörlere kıyasla etanol oksidasyonu için üstün aktivite göstermiştir. Nb içeren tüm elektrokatalizörler en yüksek akım değişim yoğunluğunu göstermiştir. En iyi performans Pd₁Nb₁/C 18.11 mW/cm² kullanılarak elde edilmiştir. Pd₁Nb₁/C elektrokatalizörü, en yüksek CO₂ üretimini ve en düşük asetaldehit üretimini göstermiştir. Pd₁Nb₁/C, deneyin 1000 döngüsü sırasında en yüksek tepe akım yoğunluğunu ve döngü testinden sonra en düşük Pd kütle kaybını göstermiştir. Nb'nin Pd elektrokatalizörlerini iki işlevli mekanizmadan değiştirdiğini ve hızlandırılmış dayanıklılık testi sırasında Pd kaybını azalttığını bulmuşlardır ve bu da alkali DEYP'lerde kullanılan Pb:Nb ikili elektrokatalizörler umut verici bir seçim olduğunu göstermiştir [31].

Kyeng ve arkadaşları, Pt katalizörü (DEYP-O₂) üzerine oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) yerine bir karbon keçeli elektrot (DEYP-HNO₃) ile nitrat indirgeme reaksiyonu kullanan yüksek performanslı bir doğrudan etanol yakıt pili (DEYP) önermişlerdir. Karbon elektrot üzerindeki nitrat indirgeme reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin, ORR'ye kıyasla -14.2 kJ/mol'de nispeten düşük olduğunu bulmuşlardır.

DEYP, DEYP-O₂ ile karşılaştırıldığında, nitrat indirgeme reaksiyonunun önemli ölçüde hızlı reaksiyon hızı nedeniyle, katottaki nitrat indirgeme reaksiyonunu ve anotta yakıt olarak etanolün oksidasyonunu kullanarak, 80°C'de 0.85V'luk önemli ölçüde yüksek açık devre voltajı ve 68 mW/cm²'lik iki kat maksimum güç yoğunluğu göstermişlerdir [32].

Rousseau ve arkadaşları, farklı Pt bazlı elektrotlarda etanol elektro oksidasyonunu, anot katalizörüne bağlı olarak etanol yakıt hücresinde (DEYP) incelemişlerdir. DEYP deneylerinde, HPLC kullanılarak yalnızca üç reaksiyon ürününü tespit etmişlerdir. Bunlar: asetaldehit (AAL), asetik asit (AA) ve CO₂'dir. Kalayın platine eklenmesi katalizörün aktivitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Ru'nun Pt-Sn'ye eklenmesi yalnızca DEYP'nin elektriksel performansını arttırdığını, ancak ürün dağılımını değiştirmedığını bulmuşlardır. DEYP, 4 saat boyunca akım yoğunluğunun uygulandığı deney sırasında olduğu gibi, başlatma-çalıştırma-durdurma döngüleri ile 14 gün boyunca iyi bir elektriksel stabilite gösterdiğini çalışmışlardır [33]. Ancak diğer bir yandan, Osmieri ve arkadaşları, Fe(II)-ftalosiyanın kullanılarak sert şablonlama yöntemi ile sentezlenen bir Fe-N-C katalizörünün elektrokimyasal performansı alkali ortamda araştırmışlardır.

CV tarafından katalizör yüzeyinde adsorbe edilen oksijenin azaltılması için hesaplanan katodik transfer katsayısı, düşük potansiyellerde ölçülen değerler ile çakıştığını gözlemlemişlerdir. Katodik transfer katsayısı, potansiyele göre değişir, bu da potansiyeli değiştirerek ORR mekanizmasında bir değişiklik olduğunu göstermiştir. ORR(oxygen reduction reaction) ve HPRR(hydrogen peroxide reduction reaction) testlerinin sonuçları, bir alkali ortamda ORR'nin esas olarak OH⁻'ya 4e⁻ indirgemesinin ardından gerçekleştiğini gösterir. Fe-N-C katalizörü ayrıca etanole karşı oldukça toleranslıdır ve RDE(rotating disk electrode) 'de çok iyi bir stabiliteye ve dayanıklılığa sahiptir. Bu özellik, DEYP'de katodik bir katalizör olarak uygulama için umut verici bir aday haline getirmiştir.

Alkalin DEYP sisteminde, NNM(non-noble metal) katalizörleri kullanılarak hazırlanan DEYP için literatürde bildirilen en son teknolojik sonuçlara kıyasla DEYP'de ulaşılan maksimum güç yoğunluğu (elektrot üzerindeki iyonomer içeriğinin optimizasyonundan sonra) olarak iyi potansiyel gösterdiğini bulmuşlardır. Bununla birlikte, DEYP performansı, esas olarak katalizörün yüksek mikro gözenekliliğinin neden olduğu kütle taşıma sorunlarına (su basması ve / veya O₂ difüzyonu) sebep olur.

Bu sorun, yüksek akım yoğunluklarında bozulma göstermiştir. Sonuç olarak, alkalın DEYP sisteminin zayıf yapısal stabiliteye sahip olduğunu kanıtlamışlardır [35].

Tsang ve Leung, yakıt konsantrasyonu ve metal bileşiminin DEYP'nin çıkış gücü yoğunluğu üzerindeki etkisini sistematik olarak araştırmışlardır. Pd-Pt/GA/NFP bağlayıcı içermeyen anodik elektrotla yüklenmiş, oda sıcaklığında bir alkalın DEYP sisteminde test etmişlerdir. Optimum yakıt konsantrasyonu altında hücre, 1: 1'e yaklaşan Pd/Pt oranına sahip grafen elektrot için oda sıcaklığında 3.6 mW/cm² değerine ulaşmışlardır. Bu sonuç, yüksek performanslı yakıt hücresi için özelleştirilmiş bir metal yüklü GA/NFP elektrodu üretme olasılığını göstermiştir [36].

Soliman ve arkadaşları, asidik (pH=0.8) ve zayıf asidik (pH=5.5) NiSO₄ banyolarından potansiyostatik biriktirme yoluyla Grafit elektrot üzerinde iyi desenli nikel nanopartikülleri üretmişlerdir. Nikel biriktirmeden önce ve sonra grafit elektrot yüzeyinin faz bileşimini ve yüzey morfolojisini incelemek için çeşitli teknikler kullanmışlardır. FE-SEM(field emission scanning electron microscope) sonuçları, saf grafit yüzeyinin ufalanmış kabarık tabaka yapısının varlığına işaret etmiştir. CV sonuçları, zayıf asidik banyoda hazırlanan Ni/G elektrodunun, asidik banyoda hazırlanandan alkali ortamda etanol elektrokoksiasyonuna karşı daha yüksek tepkiye sahip olduğunu doğruladılar. Ayrıca, Ni/G elektrot, CV sonuçlarında yüksek stabilite göstermiştir. Kronoamperometrik çalışma, yüksek dayanıklılıklarını ortaya koymuştur. eQCM(the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) çalışmaları, etanol CV elektrokoksiasyonu sırasında kademeli olarak β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH'ye dönüşen α , β ve γ karışık tip Ni(OH)₂/NiOOH oluşumunu kanıtlamıştır. Genel olarak bu çalışmada, akım verimliliği ile DAEYP'de anot olarak kullanıma uygun elektrokatalizörü basit ve ucuz bir ile incelemişlerdir [37].

Zhang ve arkadaşları, nikel köpük elektrot kalınlığının hücre performansına etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar, nikel köpük kalınlığının hem elektron iletimini hem de kütle transferini etkilediğini ve optimum kalınlığın bunlar arasında bir değış tokuş olduğunu göstermiştir. XRD, SEM görüntüsü, polarizasyon eğrisi testi, EIS testi ve CV testi ile 0,6 mm kalınlığındaki nikel köpük elektrotun, 0,3 mm ve 1,0 mm'den daha iyi performansa sahip olduğu bulmuşlardır. Nikel köpük ne kadar ince olursa iletkenliğin o kadar iyi olduğunu elde etmişlerdir. Katalizör yüklemesinin 0,6 mm nikel köpük elektrodunun performansı üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. 1.0 mg/cm² Pd yüklemesinin maksimum güç yoğunluğu 60°C'de 56.3 mW/cm²'ye

ulaşmıştır, bu da 2.0 mg/cm^2 yüklemenden daha yüksektir. Nikel köpüğünün üç boyutlu ağ yapısının katalizörü verimli bir şekilde kullanabildiğini ve daha düşük bir katalizör yüklemesinde bile katalizörün katalitik işlevini tam olarak uygulayabildiğini göstermektedir. Ayrıca çalışma sıcaklığı ve etanol konsantrasyonunun hücre performansı üzerindeki etkileri de incelemişlerdir Sıcaklık artışı ile hücre performansı artar ve 3 M etanol ile en yüksek seviyeye ulaştığını göstermişlerdir [38].

Mahamai ve arkadaşları, PtNi, PtRu nanopartikülü, etanol oksidasyonu için iki farklı teknik kullanılarak mikrodalga destekli yöntemle ve PtSn nanopartikülü, Pt bimetalik alaşım nanopartikülleri oluşturmak için sodyum borohidrit indirgeme yöntemini kullanarak elektro katalizörleri hazırlamışlardır. XRD, Pt bimetal alaşım nanopartiküllerin alaşımını göstermiştir, TEM görüntüleri ise PtNi = $14.58 \pm 14.33 \text{ nm}$, PtRu = $6.01 \pm 1.44 \text{ nm}$ ve PtSn = $5.24 \pm 0.81 \text{ nm}$ partikül ortalama boyutlarını vermiştir. Bu nedenle, NrGO destekçisinin yüksek iletkenliği sayesinde akım yoğunluğu hızla artmıştır. Böylece CO_2 üretimini Pt/C katalizörlerinden daha iyi başlatılabildiğini kanıtlamışlardır [39].

Carrera-Cerritos ve arkadaşları, Pd nanopolihebral, nanobar ve nanorod partiküllerini poliol yöntemini kullanılarak sentezlenmiştir ve doğrudan etanol yakıt pilinde anot olarak değerlendirmişlerdir. Sentezlenen katalizörler, yüksek çözünürlüklü transmisyonlu elektronik mikroskopi (HR-TEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile fiziko-kimyasal olarak karakterize edilmiştir. Çalışma parametrelerinin (sıcaklık ve yakıt etanol konsantrasyonu) maksimum güç yoğunluğu (MPD) ve açık devre voltajı (OCV) üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Elli döngü için üç akım yoğunluğu adımı uygulanarak bir stabilite testi gerçekleştirmişlerdir.

Düşük etanol konsantrasyonunda tüm katalizörler için sıcaklık arttıkça OCV(open circuit voltage) değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. MPD(maximum power density), etanol konsantrasyonundan bağımsız olarak katalizörün tamamı için sıcaklıkla artmasına rağmen, sıcaklığın her Pd yapısı için MPD üzerindeki etkisi, farklı kristal yüzler nedeniyle farklı eğimlerle sonuçlanmıştır. Son olarak, değerlendirilen katalizörlerin hepsinde elli döngüden sonra elektro-katalitik aktivite kaybının olduğu gözlemlenmiştir, bu da nanoyapılardaki morfolojik değişikliklere yanıt sağlamıştır [40].

Colmati ve arkadaşları, elektronik etkilerin (daha az miktarda kullanılmayan 5d durumları) platin-kalay alaşımına daha yüksek Sn eklenmesi (yani alaşımlama derecesi) ve bir SnO₂ fazının (muhtemelen bitişik bimetallik faz) Doğrudan Etanol Yakıt Hücrelerinin performansını artırmak için bir anahtar olduğunu göstermişlerdir. Spesifik olarak, incelenen tüm malzemeler arasında bir Doğrudan Etanol Yakıt Pili'nin en iyi performansı, 19.6 mW/cm² çıkış gücü sunan 200°C'de ısıtılmış işlem görmüş Pt₃Sn₁/C kullanarak elde etmişlerdir [41].

Song ve arkadaşları, Nafion® membran porozite değişiklikleri, oda sıcaklığında vakumla kurutulmuş ve sulu etanol solüsyonu ile dengelenmiş membranlar tartarak farklı konsantrasyonlardaki sulu etanol solüsyonlarında belirlemişlerdir. Nafion®-115 membranından farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda etanol geçiş hızı, gaz kromatografi analizi kullanılarak bir yakıt hücresi test aparatında incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara göre, etanol çözeltisi konsantrasyonu arttıkça Nafion® membranın şişme derecesinin yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Etanol geçiş hızı, etanol konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile artar. Etanol konsantrasyonunun etanol geçişi, açık devre voltajı ve DEYP'nin hücre performansı üzerindeki etkisini araştırmak için tek doğrudan etanol yakıt pilinin (DEYP) testleri gerçekleştirmişlerdir. Etanol çapraz geçişinin, OCV(the open circuit voltage)'de ve DEYP'nin hücre performansı üzerinde olumsuz bir etki sunduğu doğrulamışlardır. Sıcaklık artışıyla etanol geçiş hızının artmasına rağmen sıcaklık arttıkça, gelişmiş bir DEYP performansı elde etmişlerdir [42].

Tablo 2.3: Literatür DEYP çalışmaları.

Anot	Elektrolit	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	Sıcaklık	Referans
PdNi/C	3.0 M EtOH+ 5.0 M KOH	150	38	Oda sıcaklığı	Li ve arkadaşları [22]
Alkal membran from Tokuyama and HYPERMEC™ catalysts from Acta	3.0 M EtOH+ 7.0 M KOH	550	60	40°C	Li ve arkadaşları [23]

Tablo 2.3: Devam.

PdNi/C	3.0 M EtOH+ 5.0 M KOH	80	38	Oda sıcaklığı	Li ve arkadaşları [24]
Pt–Ru	1.0-3.0 M EtOH	24	8.7	20°C 85°C	Pereira ve arkadaşları [25]
PtRu/C	1.0 M EtOH	-	6–7	90°C	Alzate ve arkadaşları [26]
Pt/C, NiPt/C Ni-Pd-Pt/C	1.0 M EtOH ve 5.0 M KOH	180	41	40°C	Dutta ve arkadaşları [27]
Pt-Ru/CAB-H ₂ -RT Pt-Ru/CAB-Air Pt-Ru/CAB-H ₂ -160	2.0 M EtOH	-	9.15 5.79 6.84	40°C	Choudhary ve Pramanik [28]
Pt-Ru/CAB-H ₂ -RT	2.0 M EtOH	51,2	16.23	80°C	Choudhary ve Pramanik [28]
PtSnCe/C	2.0 M EtOH	125	44-32	Oda sıcaklığı	De Souzaa ve arkadaşları [29]
Pt/Ru/C	1.0 M EtOH	-	16	45°C	Heysiattalab ve arkadaşları [30]
Pd1Nb1/C	1.0 M EtOH ve 1.0 M KOH	-	18.11	Oda sıcaklığı	Moura Souza ve arkadaşları [31]
PtSn	2.0 M EtOH ve 0.5 M H ₂ SO ₄	35.5	68	25°C 80°C	Kyeng ve arkadaşları [32]
Pt–Sn Pt–Sn–Ru	2.0 M EtOH	32 8	30 50	80 -90°C Oda sıcaklığı	Rousseau ve arkadaşları [33]
Pd-Pt-Grafen	4.0 M EtOH 5.0 M KOH	12.5	3.6	Oda sıcaklığı	Tsang ve Leung [36]

Tablo 2.3: Devam.

Anot	Elektrolit	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	Sıcaklık	Referans
Ni-Grafit	1M EtOH + 0.5M NaOH.	162	-	Oda sıcaklığı	Soliman ve arkadaşları [37]
Pd/C-Nikel	3.0 M EtOH 3.0 M KOH	253	56.3	60°C	Zhang ve arkadaşları [38]
Pd nanopolyhedral particles	1.0 M EtOH	55	6.8	Oda sıcaklığı	Carrera-Cerritos ve arkadaşları [40]
Pd nanobars	1.0 M KOH	11	8.1		
Pd nanorods		15	6.0		
Pt-Sn/C	1.0 M EtOH	20	19.6	200°C	Colmati ve arkadaşları [41]
PtRu/C	1.0 M EtOH Nafion®-115 membran	80	19.4	75°C	Song ve arkadaşları [42]
PdCuPb/C Pd ₂ Sn ₂ Ag ₁ /C	1 M EtOH 1 M KOH	3.3	-	Oda sıcaklığı	Farsadrooh ve arkadaşları [46]
PtSn/C	1 M EtOH 0.1 M NaOH	2	-	Oda sıcaklığı	Rizo ve arkadaşları [47]

3.DENEYSEL YÖNTEM

3.1.Materyal ve Metot

Bu çalışmada, ADEYP performansının geliştirilmesi için katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri incelenmiştir. Ticari Mo₂C, karbon destek olarak Grafit ve Nikelden oluşan katalizörler poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Kütlece sentezlenen katalizör kombinasyonu Ni-Mo₂C/Grafit şeklindedir. Yüksek performansa sahip katalizörü elde edebilmek için, katalizör türünün seçimi ve ağırlıkça yüzde oranı çok önemlidir. ADEYP’de anot katalizörünün oluşturduğu 3 temel faz vardır. Bunlar; 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 fazdır. Bu fazların katalizör içerisinde gelişmiş bir üçlü faz sınır ağını oluşturması gerekir. Bunu sağlamak için, elektro katalizör bileşimindeki gözenekli karbon ve iyonik iletken miktarları çok önemlidir. Sentezi gerçekleştiren katalizörlerden, DEYP sisteminde en uygun olanları belirlemek için, Döngülü Voltametri tekniği(CV) kullanılmıştır.VersaSTAT3 (Princeton Applied Research) potansiyostat cihazında elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’da 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.

3.2. Katalizör Sentezlenmesi

3.2.1. Kullanılan Materyaller

Tez kapsamında, aşağıda verilen kimyasallar kullanılmıştır.

- NiCl₂.6H₂O (Sigma Aldrich)
- Mo₂C (-325 mesh, 99.5% Aldrich)
- Hidrazin Hidrat (%64-65, Sigma Aldrich)
- Grafit (% 99 Saf, <20 µm, Sigma Aldrich)
- Etanol (Merck)
- NaOH (Merck)
- Etilen Glikol (Merck)

3.2.2. Ni-Mo₂C/Grafite Sentezi

0.1 M çözelti hazırlanması için ağırlıkça NiCl₂.6H₂O tartılır ve Etilen Glikol (EG) çözeltisi içerisinde çözünerek hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiden 5ml alınır, 3 ml saf Etilen Glikol, belirlenen miktarlardaki Grafit ve Mo₂C ile 1 saat boyunca yağ banyosunda 120°C'ye gelinceye kadar ısıtılarak karıştırılır. 120°C'de iken 0.5 ml Hidrazin Hidrat ve Etilen Glikol içerisinde çözünmüş 0.5 M Sodyum Hidroksit çözeltisinden 1.5 ml eklenerek 20 dakika karıştırılır. Daha sonra hazırlanan karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve etil alkol ile seyreltilir. (Seyreltme aşamasına kadar gelen süreçte katalizör içerisinde bulunan metallerin % si ağırlıkça arttıkça oluşan çözeltinin kıvamı suludan katı forma doğru artış göstermiştir.) Ardından distile su süzme düzeneğinde yıkanır. Yıkama suyu atılır, süzgeç kağıdı katalizör desikatörde kurutulur.

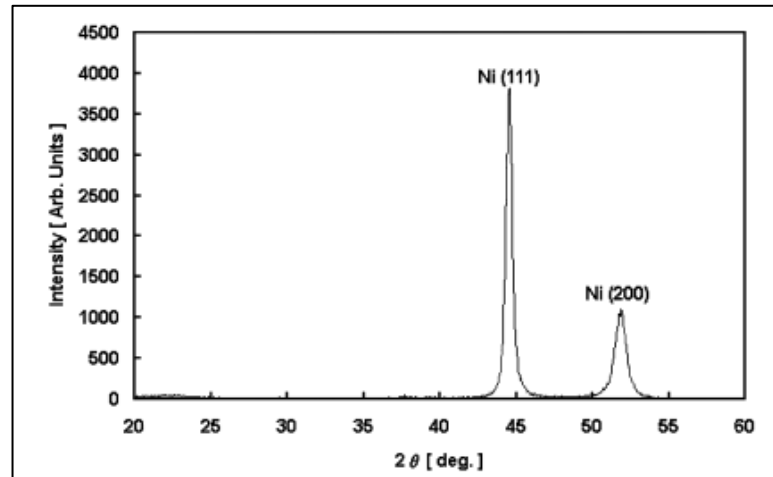
Tablo 3.1: Katalizör kombinasyonlarındaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri.

	1.Katalizör	2.Katalizör	3.Katalizör	4.Katalizör	5.Katalizör	6.Katalizör	7.Katalizör
Metallerin % ağırlıkça oranı	%50-50	%55-45	%60-40	%65-35	%70-30	%75/25	%80-20
Ni	0.21 gr	0.231 gr	0.252 gr	0.273 gr	0.294 gr	0.315 gr	0.336 gr
Mo ₂ C	0.21 gr	0.189 gr	0.168 gr	0.147 gr	0.126 gr	0.105 gr	0.084 gr
Grafit	0.18 gr	0.18 gr	0.18 gr	0.18 gr	0.18 gr	0.18 gr	0.18 gr

3.3. Fiziksel Karakterizasyon

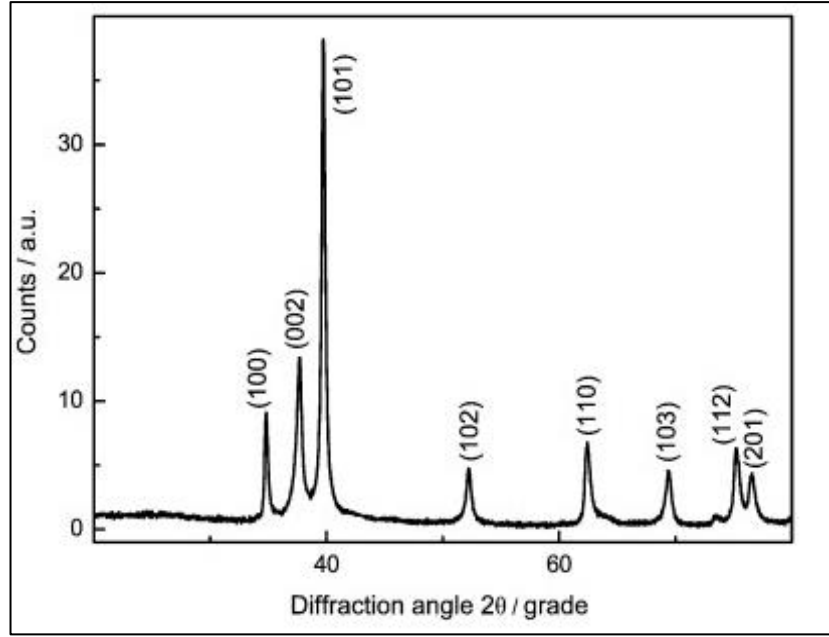
Sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu, X-Işını Kırınım analizi (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, 2 θ açısı 2°-90° bitiş açısında 3°/dk tarama hızında gerçekleşmiştir.

- Sentezlenen katalizörlerin XRD sonuçları, şekil 3.2., şekil 3.3. ve şekil 3.4.’de verilen piklerin dağılım yüzeylerine göre değerlendirilmiştir.



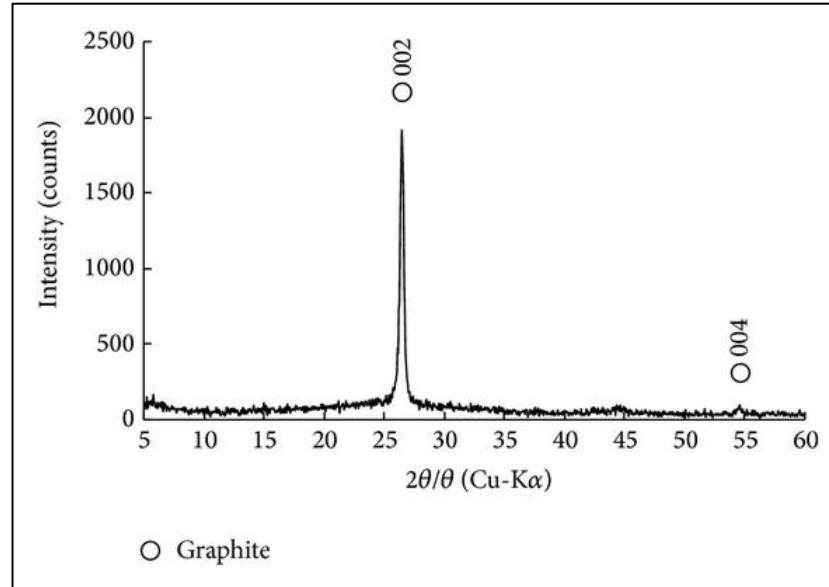
Şekil 3.2: Ni’in XRD sonucu.

Literatüre göre 2-Theta (Degree) noktalarında elde edilen pikler, Ni’in (111) ve (200) yüzeylerini göstermektedir [45].



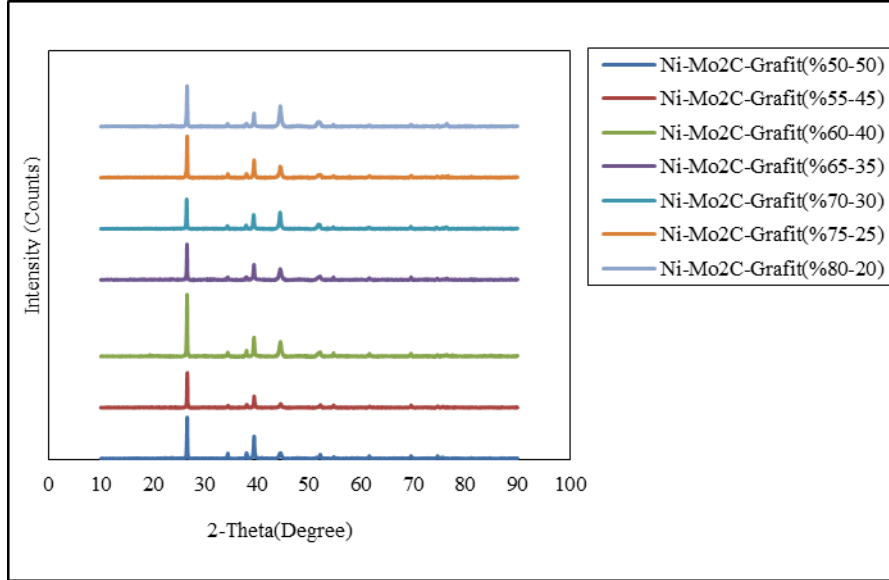
Şekil 3.3: Mo₂C'nin XRD sonucu.

Mo₂C'nin pikleri (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) ve (201) yüzeylerini göstermektedir [43].



Şekil 3.4: Grafit'in XRD sonucu

Grafit'in piki ise (002) ve (004) yüzeyini göstermektedir [44]. Sentezlenen katalizörlerin XRD sonuçları, şekil 3.2., şekil 3.3. ve şekil 3.4.'de verilen piklerin dağılım yüzeylerine göre değerlendirilmiştir.

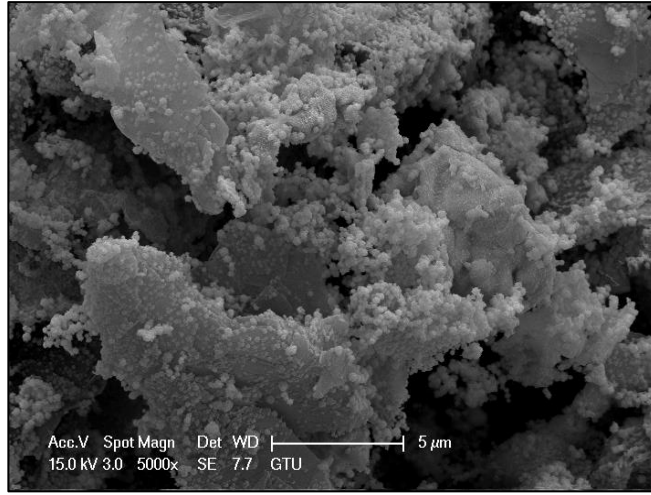


Şekil 3.5: Ni-Mo₂C/Grafit Katalizörlerinin karşılaştırma XRD Analiz Sonuçları.

Ni-Mo₂C/Grafit katalizörlerinde nikel pikler son derece belirgindir, bu da katalizör sentezinde nikel tuzunun iyi bir şekilde elementel nikel indirgendığını göstermektedir. Nikel, Mo₂C ve Grafitte ait piklerin yoğunluğu, elektro katalizörün kütlece yüzdesi arttıkça, pik kuvvetlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

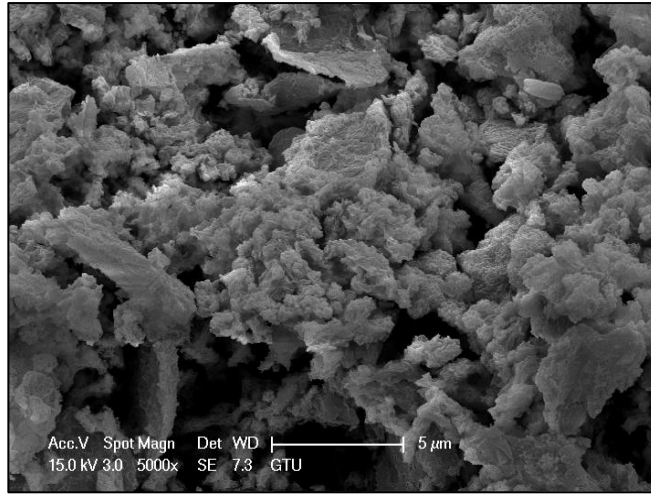
2θ açısında Nikelin, Mo₂C ve Grafit ile gerçekleşen sentezinde bir bozulma olmadığı, literatürle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Ni-MO₂C/Grafit katalizörlerinin karşılaştırma XRD analiz sonuçları şekil 3.5.'de verilmiştir.

- Taramalı elektron mikroskobu(SEM) görüntüleri, odaklanmış bir elektron demeti ile Ni-Mo₂C/Grafit numunelerin yüzeyini tarayarak elde edilmiştir. Elektronlar numunelerdeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında üretilen sinyallerle eşleştirilerek görüntüler oluşmuştur. Ni-Mo₂C/Grafit elektrokatalizörlerinin SEM görüntüleri, şekil 3.6., şekil 3.7. ve şekil 3.8.'de verilmiştir.



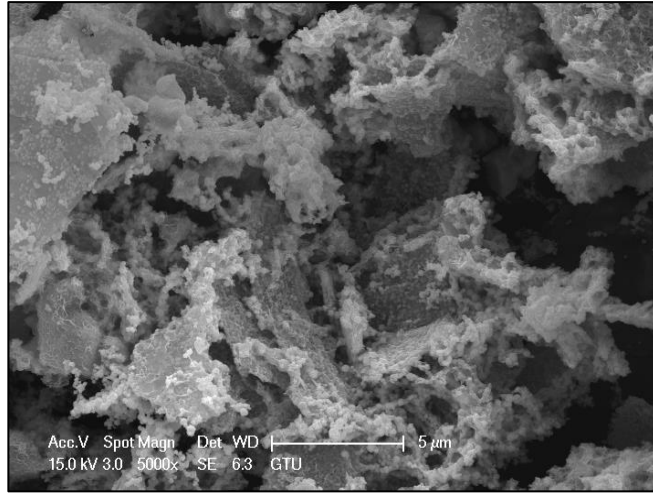
Şekil 3.6: Ni-Mo₂C/Grafit(60-40) SEM görüntüsü.

Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörleri 5μm de incelenmiştir. Şekil 3.6. da Ni-Mo₂C/Grafit(60-40) katalizörünün, SEM görüntüsünde yoğun çöken Ni bileşiklerinin görüntüsü verilmiştir. Ayrıca XRD sonuçları ile SEM görüntüsü kıyaslandığında yoğun Grafit ve Mo₂C miktarları da görülmektedir.



Şekil 3.7: Ni-Mo₂C/Grafit(65-35) SEM görüntüsü.

Ni-Mo₂C/Grafit(65-35) elektro katalizörünün morfolojik görüntüsü şekil 3.7.'de verilmiştir. Çöken Ni katalizörlerinin kütlece oranı arttıkça, arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.8: Ni-Mo₂C/Grafit(70-30) SEM görüntüsü.

Şekil 3.8.'de verilen Ni-Mo₂C/Grafit(70-30) elektro katalizörünün dağılımı incelenmiştir. Kütlece yüzde oranın en fazla olduğu bu katalizörde çöken Ni, Mo₂C ve Grafit bileşiklerin SEM görüntüsü daha belirgindir.

3.4. Döngülü Voltametri (CV)

Döngülü Voltametri (CV) çalışmaları için sentezlenen katalizörlerin hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

Erlenin içerisine;

- 20 mg sentezlenen katalizör
- 60 µl Nafyon çözeltisi (%5 wt.)
- 200 µl izopropil alkol konulur.

Oluşan karışım 30 dakika boyunca ultra ses ile buzlu ortamda muamele edilir. Elde edilen mürekkepten 1,5 µl alınır ve yüzey alanı 0.07 cm² olan, camsı karbon elektroda(Çalışma Elektrodu) yüklenir, 85°C'de kurutulur.

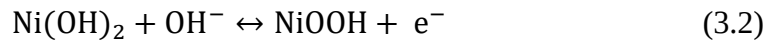
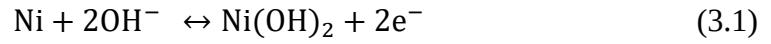
Döngülü Voltametri Deneyleri, VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. CV ile sentezlenen katalizörlerin yükseltgenme potansiyellerine bakılmıştır.

CV analizleri,

- Üçlü elektrot sisteminde,
- Bileşik kap sisteminde gerçekleşmiştir.

Üçlü elektrot sisteminde, katalizörlerin aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Nikel içeren tüm katalizörler etanol elektro oksidasyon reaksiyonu (EOR) öncesi aktive edilmelidir. EOR için yapılacak elektro katalitik testlerden önce nikel içeren katalizörler 0.1 M NaOH çözeltisinde aktive edilmelidir [16].

Sentezlenen elektro katalizörlerin aktivasyonu sonucu elde edilen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları 3.1. ve 3.2’de verilmiştir:



Öncelikle sentezlenen her katalizör için 0.1 M NaOH içeren ortamdan, N₂ gazı geçirilmiştir. 0.01 V/s tarama hızında, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre içinde aktifleştirilmiştir. Deney düzeneğinde, karşıt elektrot olarak Platin(Pt) tel, referans elektrot olarak, Gümüş/Gümüş Klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır.

Denemelerde ölçülen potansiyeller Normal Hydrogen Electrode (NHE) cinsinden hesaplanmıştır. Referans elektrot, elektrokimyada küçük bir tüp olarak kullanılan luggin kapilare, çalışma elektrotunun yakınındaki referans elektrot için net bir algılama noktası tanımladığı için yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak şekil 3.9.’da gösterilen camsı karbon elektrot (Glassy Carbon Electrode–GCE) kullanılmıştır(çapı 3 mm).

Çalışma elektrodu her elektro katalizör yüklemesinden önce 0.05 mm alümina tozları ile parlatılmıştır ve sonrasında 10 saniye süreyle ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından deiyonize su ile yıkanarak ve hava ile kurutulmuştur. Bunun sebebi camsı karbon elektrot yüzeyinin tamamen temizlenmesi ve bir sonraki yüklemesi gerçekleşen CV denemelerinin sonucunu etkilememesi amacıyla yapılmıştır.



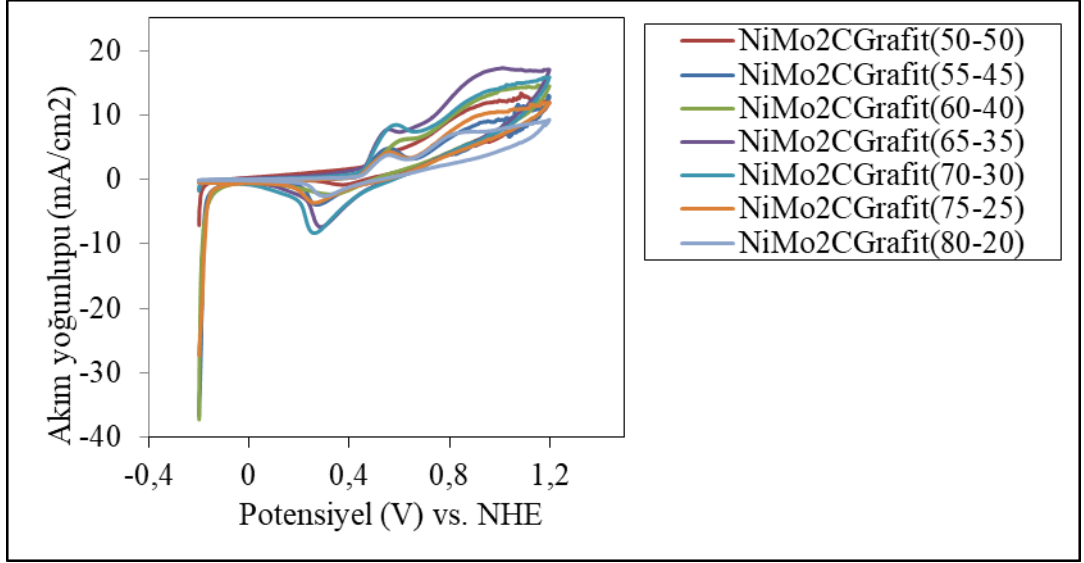
Şekil 3.9: Camsı Karbon Elektrot

Her bir katalizörün aktivasyon denemelerinin ardından, bileşik kap sisteminde EOR için denemeler yapılmıştır. Bileşik kap sisteminde, referans elektrot ve çalışma elektrotu aynı bölmededir, karşıt elektrot ise farklı bir bölmeye yerleştirilmiştir. Karşıt elektrotun bulunduğu bölmeye 0.05 M NaOH elektrolit konulmuştur ve bu ortamdan hava/O₂ geçirilmiştir.

Referans elektrot ve çalışma elektrotunun bulunduğu bölmeye ise 0.05 M NaOH ve 0.5 M Etanol konulmuştur ve bu ortam N₂ gazı ile purge edilmiştir. Bu iki bölmeyi Anyon Değiştirici Membran birbirinden ayırmıştır. Bu denemelerde kullanılan Anyon değiştirici membran, kullanılmadan önce 0.5 M KOH içeren ortamda 12-20 saat arasında bekletilerek aktive edilmiştir. Bileşik Kap ile yapılan CV denemelerinde de tarama hızı 0.01 V/s'dir. Bileşik kap denemeleri, -0.2 ve 1.3 V (vs. Ag/AgCl) aralığında gerçekleştirilmiştir.

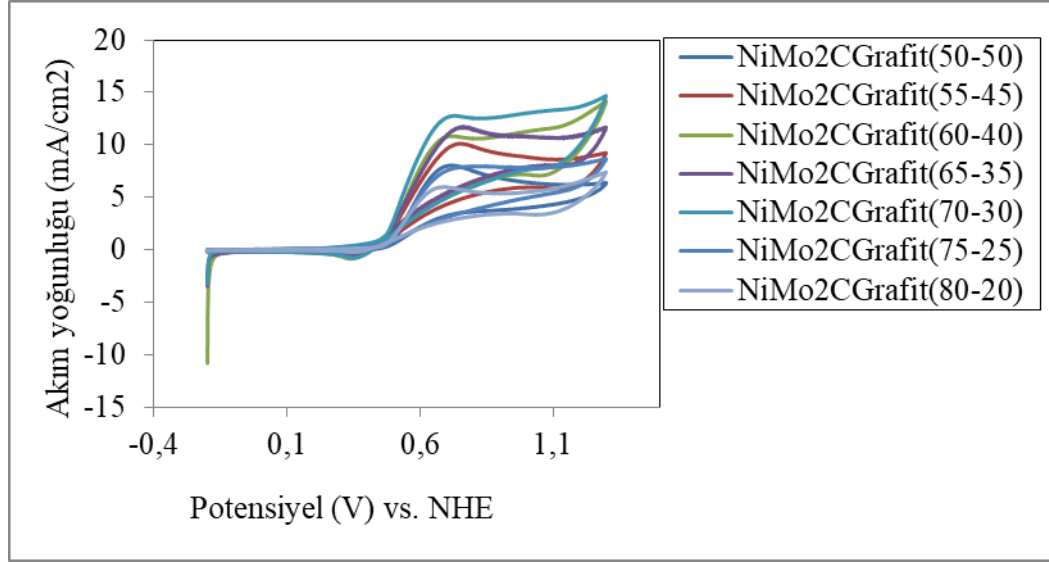
3.4.1. CV Denemeleri

- Üçlü elektrot sisteminde, Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörlerinin 25°C'de, 0.1 M NaOH içeren ortamda gerçekleşen performans karşılaştırması şekil 3.10.'da verilmiştir.



Şekil 3.10: Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.1 M NaOH içeren ortamda üçlü elektrot aktivasyon performanslarının karşılaştırılması.

- Bileşik kap sisteminde, Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörlerinin 25°C’de, 0.05 M NaOH + 0.5 M EtOH içeren ortamda yapılan CV analizlerinin performans karşılaştırması şekil 3.11’ de verilmiştir.



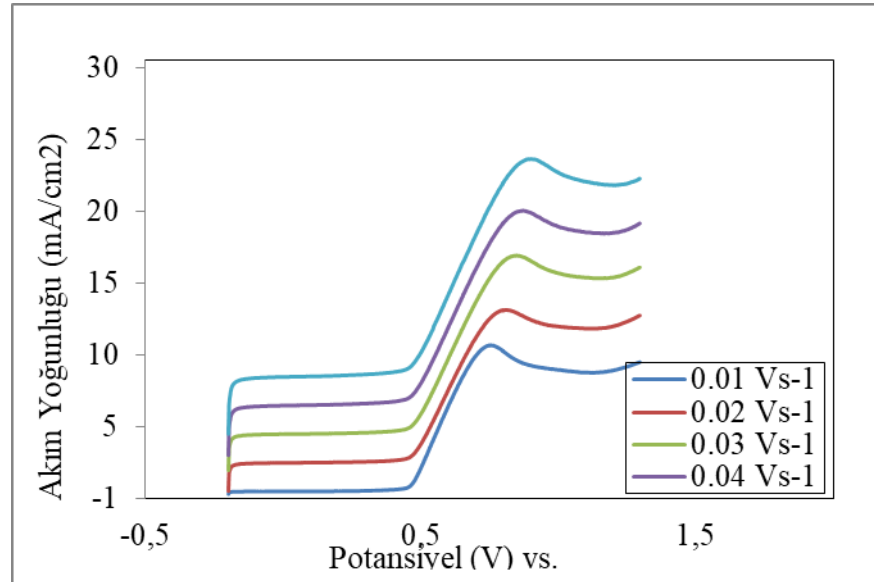
Şekil 3.11: Ni-Mo₂C/Grafit elektrokatalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sisteminde performanslarının karşılaştırılması. Bileşik kap denemeleri, -0.2 ve 1.3 V (vs. Ag/AgCl) aralığında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan CV denemeleri sonucunda elde edilen akım yoğunlukları Tablo 3.2.’de verilmiştir. Verilere göre akım yoğunluğunun, kütlece Ni-Mo₂C-Grafit (70-30) oranından sonra düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3.2: Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörüyle yapılan CV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.

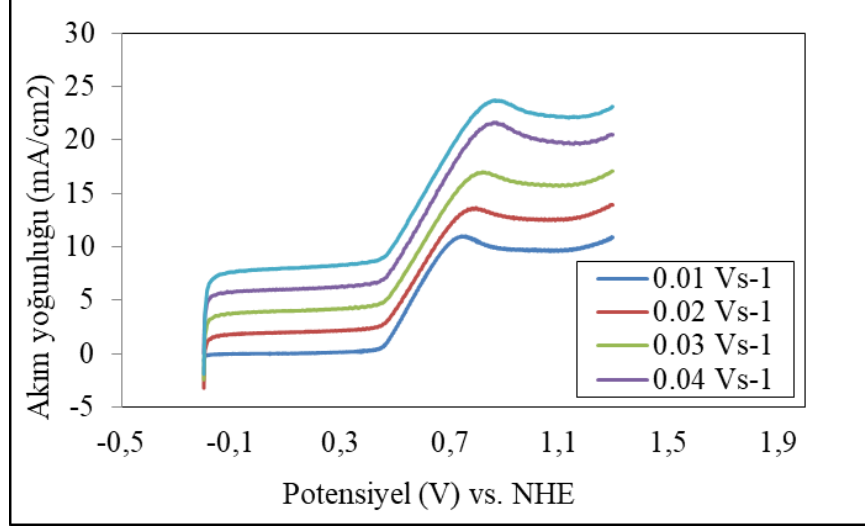
Elektro Katalizör Adı	Üçlü Elektrot Sistemi ile Aktivasyon Denemeleri	Bileşik Kap Sistemi ile EOR Denemeleri
Ni-Mo ₂ C/Grafit (50-50)	4.34 mA/cm ²	8.04 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/Grafit (55-45)	4.84 mA/cm ²	10.12 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/Grafit (60-40)	6.07 mA/cm ²	10.78 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/Grafit (65-35)	7.62 mA/cm ²	11.71 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/Grafit (70-30)	8.46 mA/cm ²	12.74 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/Grafit (75-25)	4.17 mA/cm ²	7.82 mA/cm ²
Ni-Mo ₂ C/Grafit (80-20)	3.84 mA/cm ²	5.97 mA/cm ²

- Bileşik kap sisteminde, Ni-Mo₂C-Grafit elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda yapılan lineer sweep voltametri(LSV) analizleri Şekil 3.12 - Şekil 3.14’de verilmiştir. Lineer sweep voltametri(LSV), çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin belirlenen zaman içerisinde doğrusal olarak taranırken ölçülmektedir. Bu çalışmada; katalizörlerin oksidasyonu sırasında verdiği maksimum akım yoğunluğu kaydedilmiştir.



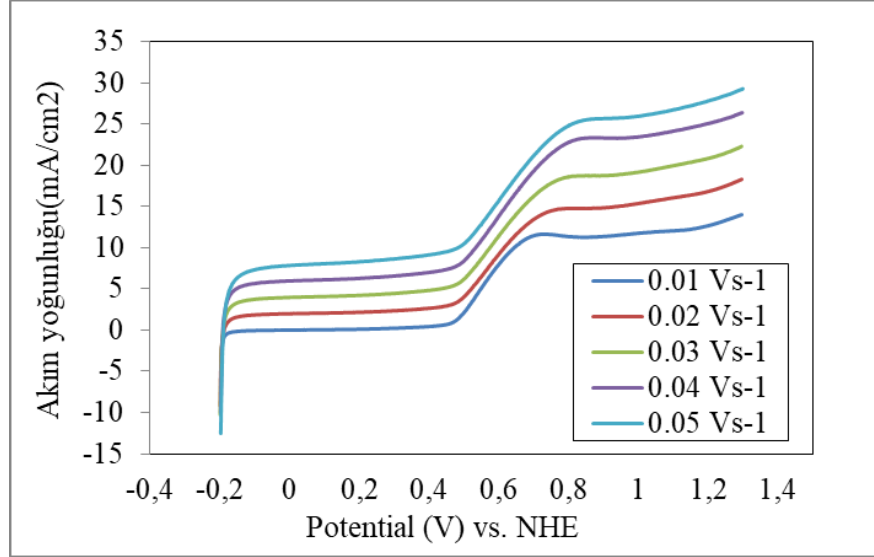
Şekil 3.12: Ni-Mo₂C/Grafit (60-40) elektro katalizörünün 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan lineer sweep voltametri CV analizi.

Lineer sweep voltametri analizleri 0.01V/s, 0.02V/s, 0.03V/s, 0.04V/s ve 0.05V/s tarama hızlarında -0,2-1,3V aralığında gerçekleştirilmiştir. 5 farklı hızda en iyi performans gösteren katalizörlerin kararlılıkları incelenmiştir.



Şekil 3.13: Ni-Mo₂C/Grafit (65-35) elektro katalizörünün 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan lineer sweep voltametri CV analizi

LSV denemelerinde en yüksek performansı gösteren elektro katalizörler karşılaştırıldığında Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) katalizörünün sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.14: Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) elektro katalizörünün 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan lineer sweep voltametri CV analizi.

En yüksek performansı gösteren Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörlerinin LSV denemeleri sonucunda farklı akım hızlarında elde edilen akım yoğunlukları Tablo3.3.’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörüyle yapılan LSV denemeleri sonucu elde edilen akım yoğunlukları.

Akış Hızı	Lineer Sweep Voltametri Analiz Sonuçları		
	Ni-Mo ₂ C/Grafit (60-40)	Ni-Mo ₂ C/Grafit (65-35)	Ni-Mo ₂ C/Grafit (70-30)
0.01 V/s	10.20 mA/cm ²	11.00 mA/cm ²	11.53 mA/cm ²
0.02 V/s	12.61 mA/cm ²	13.66 mA/cm ²	14.55 mA/cm ²
0.03 V/s	16.42 mA/cm ²	16.76 mA/cm ²	18.09 mA/cm ²
0.04 V/s	19.56 mA/cm ²	21.59 mA/cm ²	23.15 mA/cm ²
0.05 V/s	23.14 mA/cm ²	23.70 mA/cm ²	25.53 mA/cm ²

Döngülü Voltametri denemelerinde farklı Difüzyon katsayı değerleri randles-sevcik eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Randles-Sevcik Denkleminde göre Voltametrik analiz veya elektrokimyasal polimerizasyon sırasında proses difüzyon kontrollü olmalıdır. Bu denklem ile elektroaktif türlerin(Hidroksil iyonlarının) difüzyon katsayısı belirlenmiştir.

$$\text{Randles-Sevcik eşitliği: } i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2}$$

i_p : Amper cinsinden maksimum akım

n : Aktarılan elektron sayısı

F : Faraday Sabiti (C/mol)

A : Elektrot alanı (cm²)

C : Konsantrasyon (mol/cm³)

v : Tarama hızı (V/s)

D : Difüzyon katsayısı (cm²/s)

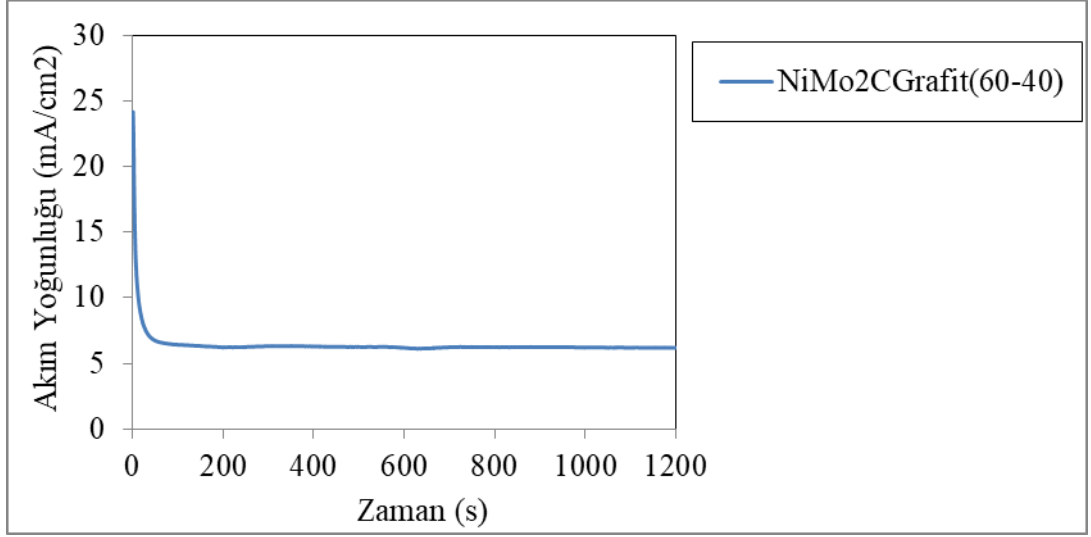
R : Gaz sabiti (J/K* mol)

T : Sıcaklık (K)

Tablo 3.4: Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörleri difüzyon katsayı değeri.

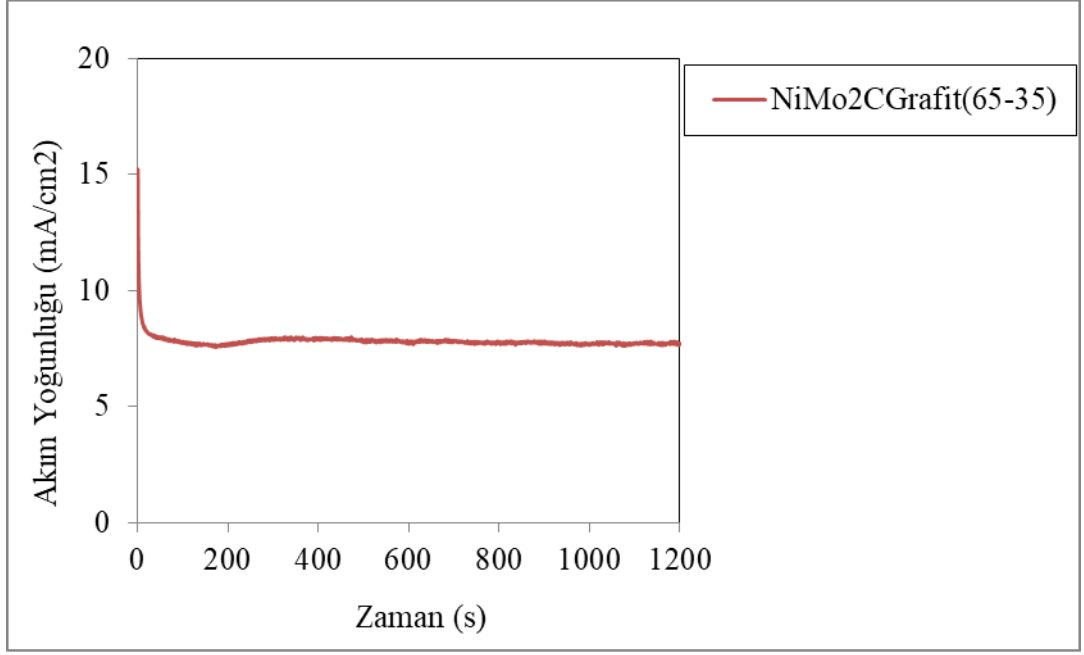
Elektro Katalizör Adı	Difüzyon Katsayısı
Ni-Mo ₂ C/Grafit (60-40)	1.66851*10 ⁻⁷ cm ² /s
Ni-Mo ₂ C/Grafit (65-35)	1.8008*10 ⁻⁷ cm ² /s
Ni-Mo ₂ C/Grafit (70-30)	2.77178*10 ⁻⁷ cm ² /s

• Bileşik kap sisteminde, Ni-Mo₂C-Grafit(60-40),(65-35) ve (70-30) elektro katalizörlerinin 25 °C’de, 1200s’de ve 0.05 M NaOH + 0.5 M EtOH içeren ortamda yapılan kronoamperometri CV analizleri Şekil 3.15 - Şekil 3.17’de verilmiştir.



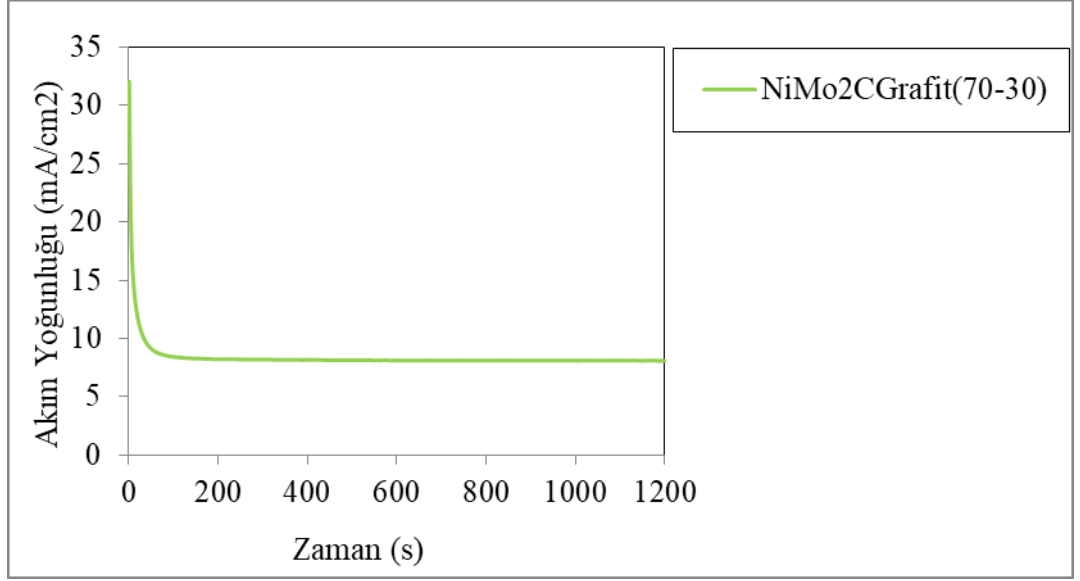
Şekil 3.15: Ni-Mo₂C/Grafit (60-40) elektro katalizörünün 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan kronoamperometri CV analizi.

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ani olarak değiştirilmesiyle durgun ortamda akım yoğunluğu ile zaman arasındaki ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe “kronoamperometri” tekniği adı verilir. Bu teknikte akım yoğunluğu-zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir [52].



Şekil 3.16: Ni-Mo₂C-Grafit (65-35) elektro katalizörünün 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan kronoamperometri CV analizi.

Bileşik kap kronoamperometri CV analizi, çalışan elektrodun potansiyelinin elektrotta meydana gelen akımdır. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını incelemek için 1200s’de kronometri çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

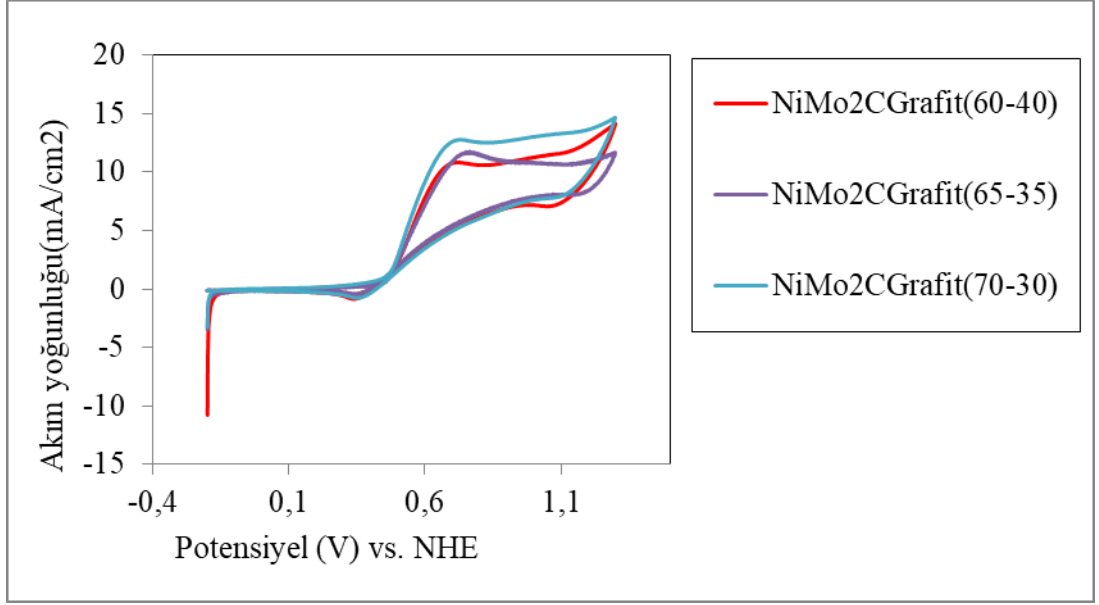


Şekil 3.17: Ni-Mo₂C-Grafit (70-30) elektro katalizörünün 25 °C’de, 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH içeren ortamda bileşik kap sistemi ile yapılan kronoamperometri CV analizi.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yaşamımızda gelişen enerji talebi ve geleneksel yenilenemeyen kaynakların hızlı tüketimi nedeniyle, alternatif bir enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar, endüstriyel ve bilimsel alanlarda büyük ilgi uyandırmıştır. Yenilenebilir enerji ve çevre dostu olarak çalışmaların son yıllarda giderek arttığı Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri(DEYP), düşük çalışma sıcaklığına sahip olduğu için büyük ilgi görmüştür. Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri hem taşınabilir elektronik cihazlarda hem de elektrikli araçlarda kullanılabildiklerinden, farklı Doğrudan Yakıt Pilleri türleri arasında gelecek vadeden bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Ayrıca alkali ortamda çalışan DEYP'lerde etanol oksidasyon kinetiğinin önemli ölçüde iyileştirildiği ve bu da yüksek stabilite için malzemelerin korozyon riskini azaltmaya yol açtığını son zamanlarda yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır.

Bu çalışmada, Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörlerinin bileşik kap sistemindeki EOR CV denemelerinde katalizörlerin hücre performansında göstereceği akım yoğunluğu incelenmiştir. Metal bileşenlerin kütlece oranı arttıkça katalizörlerin aktivitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir, ancak Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) katalizöründen sonra katalizör metal yüzdesinin fazla olmasına rağmen aktivitesinde azalma gözlemlenmiştir. Yüksek performans gösteren akım yoğunlukları sırasıyla Ni-Mo₂C/Grafit(60-40) 10.78mA/cm²< Ni-Mo₂C/Grafit (65-35) 11.71 mA/cm²< Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) 12.77mA/cm²'dir. Burada en yüksek elektriksel stabiliteye sahip elektrokatalizörü Ni-Mo₂C/Grafit (70-30), en yüksek performansı göstermiştir ve elde edilen akım yoğunluğu 12.77 mA/cm²'dir. Elektro katalizörlerinin EOR performanslarının karşılaştırılması Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



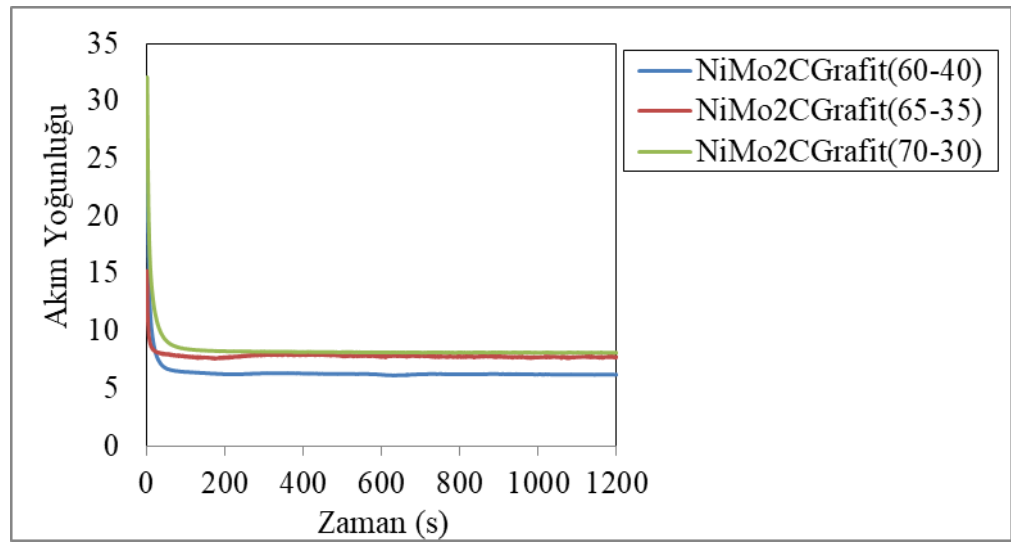
Şekil 4.1: Ni-Mo₂C-Grafit elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki EOR performanslarının karşılaştırılması.

Pereira ve arkadaşları, Pt–Ru katalizörünü 1.0-3.0 M aralığındaki Etanolün hücre performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir ve maksimum güç yoğunluğunu 2 M etanol'de 8.7mA/cm² olarak elde etmişlerdir ve 2 M'nin üzerine gelen sonuçların ise düşmeye başladığını bulmuşlardır [25]. Rousseau ve arkadaşları, farklı Pt bazlı elektrotlarda etanol elektro oksidasyonunu, anot katalizörüne bağlı olarak Doğrudan Etanol Yakıt Hücresinde (DEYP) incelemişlerdir. Kalayın platine eklenmesi katalizörün aktivitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Ru'nun Pt-Sn'ye eklenmesi yalnızca DEYP'nin elektriksel performansını arttırdığını, ancak ürün dağılımını değiştirmediklerini bulmuşlardır. DEYP deneyleri sırasında, en yüksek elektriksel stabiliteye sahip elektrokatalizörünün akım yoğunluğu 8mA/cm²'dir [33]. Tsang ve Leung, Pd-Pt/GA/NFP metal bileşimini bağlayıcı içermeyen anodik elektrotla yüklenmiş, oda sıcaklığında bir alkalın Optimum yakıt konsantrasyonu altında incelemişlerdir. 1: 1'e yaklaşan Pd/Pt oranına sahip grafen elektrot için oda sıcaklığında 12.5mA/cm² akım yoğunluğunu elde etmişlerdir [36].

Elektrokatalizörlerin uzun vadeli dayanıklılığı, alkali elektrolit içinde etanolün elektrooksidasyonundaki performanslarını karakterize etmek kritik parametrelerden biridir. Etanolün elektrooksidasyonu için elektrokatalizörlerin katalitik kararlılığı ve dayanıklılığının daha fazla araştırılması için, kronoamperometri ölçümleri, Ni-Mo₂C/Grafit (60-40), Ni-Mo₂C/Grafit (65-35) ve Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) katalizörleri

üzerinde, 0.05 M NaOH ve 0.5 M EtOH ortamında 1200 s’de gerçekleştirilmiştir. Kronoamperometri çalışmalarında elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ani olarak değiştirilmesiyle durgun ortamda akım yoğunluğu ile zaman arasındaki ilişkisi incelenmiştir. Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) katalizörü etanolün elektrooksidasyonu için diğer katalizörler arasında en yüksek performansa ve stabiliteye sahip olduğunu gösterilmiştir.

Farsadrooh ve arkadaşları, Pd₂Sn₂Ag₁/C katalizörünü 1 M EtOH ve 1 M KOH ortamında çalışmışlardır ve 3.3mA/cm² akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Kronoamperometri performansını ise 7000s de gerçekleştirmişlerdir[46]. Rizo ve arkadaşları, PtSn/C katalizörünü 1 M EtOH ve 0.1 M NaOH ortamında çalışmışlardır ve 2 mA/cm² akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Kronoamperometri performansını ise 600s de gerçekleştirmişlerdir [47].



Şekil 4.2: Ni-Mo₂C/Grafit elektro katalizörlerinin 0.05 M NaOH+0.5 M EtOH çözeltisindeki 1200s’de gerçekleşen kronoamperometri performanslarının karşılaştırılması.

Ni-Mo₂C/Grafit (70-30) elektrokatalizörünün CV analiz sonucu, literatürdeki değerlerle kıyaslandığında; akım yoğunluğu ve kararlılıklarının yüksek olduğu görülmektedir. Literatür ile bu çalışmada elde edilen EOR ve kronoamperometri sonuçlarının karşılaştırılması Tablo 4.1.’de verilmiştir. Doğrudan Etanol Yakıt Pillerinin(DEYP) performansını iyileştirmek ve daha yüksek akım yoğunlukları elde etmek önemlidir. Bu nedenle, farklı katalizör kombinasyonlarının sentez çalışmaları ve çalışma parametrelerinin etanol geçişi üzerindeki etkisini anlamak çok önemlidir.

Ni-Mo₂C/Grafit(70-30) katalizörünün; yüksek elektriksel stabiliteye ve yüksek elektroksidasyon performansına sahip olduğu için DEYP’lerde Mo içeriğine sahip yüksek verimli anot katalizörü geliştirilmesi önerilmektedir.

Tablo 4.1: Literatür ile bu çalışmada elde edilen EOR ve kronoamperometri sonuçlarının karşılaştırılması.

Katalizör Bileşimi	Elektrolit	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Kronoamperometri Çalışma süresi	Sıcaklık	Referans
Pt–Ru	1.0-3.0 M EtOH	8.7	-	Oda sıcaklığı	Pereira ve arkadaşları [25]
PtRuSn	2.0 M EtOH	8	-	Oda sıcaklığı	Rousseau ve arkadaşları [33]
Pd-Pt-Grafen	4.0 M EtOH 5.0 M KOH	12.5	-	Oda sıcaklığı	Tsang ve Leung [36]
Pd ₂ Sn ₂ Ag ₁ /C	1 M EtOH 1 M KOH	3.3	7200 s	Oda sıcaklığı	Farsadrooh ve arkadaşları [46]
PtSn/C	1 M EtOH 0.1 M NaOH	2	600 s	Oda sıcaklığı	Rizo ve arkadaşları [47]
NiMo ₂ C/Grafit	0.05 M NaOH 0.5 M EtOH	12.77	1200 s	Oda sıcaklığı	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- [1] Tiwaria J. N., Tiwarib N. R., Singhc G., Kima K. S., (2013), “Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells”, Nano Energy 2, 553–578.
- [2] Ortiz-Rivera E. I., Reyes-Hernandez A.L., Febo R. A., (2007), “Understanding the History of Fuel Cells”, University of Puerto Rico-Mayagüez, IEEE Conference on the History of Electric Power.
- [3] G&G Technical Services, Inc., (2004), “Fuel Cell Handbook”, 7th edicion, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880.
- [4] Çetinkaya M., Karaosmanoglu F., (2003), “Yakıt Pilleri”, Makine Mühendisleri Odası Bülteni, 11920, 18-30.
- [5] 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.
- [6] Wang Y., Seo B., Wang B., Zamel N., Jiao K., Adroher C.X., (2020), “Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology”, Energy and AI, 100014.
- [7] Sarıkaya Y. (1997), “Fizikokimya”, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [8] Sammes N., Bove R., Stahl K., (2004), “Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications”, Current Opinion in Solid State & Materials Science 8, 372–378.
- [9] Kavas S., (2008), “Doğalgaz Yakıtlı Katı Oksitli Yakıt Pili Sistemi İçin Sabit Sıcaklık Buharlı Yakıt Dönüştürücü Tasarımı”, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- [10] Okur O., (2012), “Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili Anot Ve Katot Elektrokatalizörünün Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi.
- [11] Yıldızbilir, F., (2006), “Yakıt Pili İle Elektrik Enerjisi Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 19-39.
- [12] Çiçekli A., Ercenk E., Yılmaz Ş., (2015), “The Investigation On Interface Characteristic Of Ceramic Sealants Produced From Natural Rocks For Solid Oxide Fuel Cells”, Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry.

- [13] Patil, S.A., Dubois, G.T., Sifer, N., Bostic, E., Gardner, K., Quah, M., Bolton, C., (2004), "Portable Fuel Cell Systems For America's Army: Technology Transition to the Field", *Journal of Power Sources*, 136-2, 220-225.
- [14] Kamarudina.Z.F., Kamarudina S.K., Masdar M.S., Daud W.R.W., (2013), "Review: Direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 22, 9438-9453.
- [15] Akhairi M.A.F., Kamarudin S.K., (2016), Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 41, Issue 7, 4214-4228.
- [16] Mazloun-Ardakan M., Eslami V., Khoshroo A., (2018), "Nickel nitride nanoparticles as efficient electrocatalyst for effective electro-oxidation of ethanol and methanol in alkaline media", *Materials Science and Engineering*, Volume 229, 201-205.
- [17] N. Wongyao, A. Therthianwong, S. Therthianwong, (2011), "Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions", *Energy Conversion and Management* 52, 2676-2681.
- [18] K.S. Roelofs, T. Hirth, T. Schiestel, (2011), "Dihydrogenimidazole modified silica-sulfonated poly (ether ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells", *Material Science and Engineering B*, Volume 176, Issues 9, 727-735.
- [22] Li Y.S., He Y.L. , Yang W.W., (2013), "Performance characteristics of air-breathing anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 30, 13427-13433.
- [23] Li Y.S., Zhao T.S., Liang Z.X., (2009), "Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources* Volume 187, Issue 2, 387-392.
- [24] Li Y.S., Zhao T.S.,(2016), "A passive anion-exchange membrane direct ethanol fuel cell stack and its applications", *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 41, Issue 44, 20336-20342.
- [25] Pereira J.P., Falcão D.S., Oliveira V.B., Pinto A.M.F.R., (2014), "Performance Of a passive direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, Volume 256, 14-19.
- [26] Alzate V, Fatih K, Wang H., (2011), "Effect of operating parameters and anode diffusion layer on the direct ethanol fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 24, 10625-10631.
- [27] Duttaa A., Adhikaryc R., Broekmanna P., Dattab J., (2019), "Intelligent catalytic support by Ni / NiO / Ni(OH)₂ in low level of Pd/Pt boosting the performance of alkaline DEFC", *Applied Catalysis B: Environmental* 257, 117847.

- [28] Choudhary A.K., Pramanik H., (2020), "Enhancement of ethanol electro-oxidation in half cell and single direct ethanol fuel cell (DEFC) using post-treated polyol synthesized Pt-Ru nano electrocatalysts supported on HNO₃-functionalized acetylene black carbon", *International Journal of hydrogen energy* 45, 574-594.
- [29] De Souzaa R.F.B., Parreiraa L.S., Silvaa J.C.M., Simõesa F.C., Calegaro M.L., Giz M.J., Camara G.A., Neto A.O., Santosa M.C., (2011), "PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR "in-situ" studies", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 18, 11519-11527.
- [30] Heysiattalaba S., Shakeria M., Safarib M., Keikhac M.M., (2011), "Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 17, Issue 4, 727-729.
- [31] Moura Souzaa F., Nandenha J., Batistaa B.L., Oliveira V.H.A., Pinheiro V.S., Parreira L.S., Neto A.O., Santosa M.C., (2018), "PdxNby electrocatalysts for DEFC in alkaline medium: Stability, selectivity and mechanism for EOR", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, Issue 9, 4505-4516.
- [32] Kyeng B.M., Sang B. H., Suk H. K., Da H.,K., Kyung W. P., (2018), "High-performance direct ethanol fuel cell using nitrate reduction reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, Issue 36, 17265-17270.
- [33] 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*, Volume 158, Issue 1, 18-24.
- [34] AbdullahS., Kamarudin S.K., Hasran U.A., M.S., Masdar, Daud W.R.W., (2014), "Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview", *Journal of Power Sources*, Volume 262, 401-406.
- [35] Osmieri L., Escudero R.C., Monteverde Videla A.H.A., Ocón P., Specchia S., (2018), "Application of a non-noble Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline direct ethanol fuel cell", *Renewable Energy*, Volume 115, 226-237.
- [36] Tsang C. H.A., Leung D.Y.C., (2018), "Use of Pd-Pt loaded graphene aerogel on nickel foam in direct ethanol fuel cell", *Solid State Sciences*, Volume 75, 21-26.
- [37] Soliman A.B., Hesham S., Abdel-Samad S.S., Rehim A., Ahmed M.A., Hassan H.H., (2016), "High performance nano-Ni/Graphite electrode for electro-oxidation in direct alkaline ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, Volume 325, 653-663.

- [38] Zhang J., Leung P., Qiao F., Xing L., Yang C., Su H., Xu Q., (2020), “Balancing the electron conduction and mass transfer: Effect of nickel foam thickness on the performance of an alkaline direct ethanol fuel cell (ADEFC) with 3D porous anode”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 38, 19801-19812.
- [39] Mahamai N., Prom-anan T., Sarakonsri T., (2017), “Preparation and characterization of platinum alloy catalysts supported on N-doped reduced graphene oxide for Anode in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC)”, *Materials Today: Proceedings*, Volume 17, Part 4, 1561-1568.
- [40] Carrera-Cerritos R., Fuentes-Ramírez R., Cuevas - Muniz F.M., Ledesma-García J., Arriaga L.G., (2014), “Performance and stability of Pd nanostructures in an alkaline direct, ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*”, Volume 269, 370-378.
- [41] Colmati F., Magalhães M. M., Jr R.S., Ciapina E.G., Gonzalez E.R., (2019), “Direct Ethanol Fuel Cells: The influence of structural and electronic effects on PteSn/C electrocatalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 44, Issue 54, 28812-28820.
- [42] Song S., Zhou W., Tian J., Cai R., Sun G., Xin Q., Kontou S., Tsiakaras P., (2005), “Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC”, *Journal of Power Sources*, Volume 145, Issue 2, 266-271.
- [43] García G., Roca-Ayats M., Guillén-Villafuerte O., Rodríguez J.L. , Arévalo M.C., Pastor E.,(2017), “Electrochemical performance of α Mo₂C as catalyst for the hydrogen evolution reaction”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 793, 235-241.
- [44] Yasutake T., Nakasuga A., Kinumoto T., Tsumura T., Toyoda M., (2014), “Evaluation of Layered Graphene Prepared via Hydroxylation of Potassium-Graphite Intercalation Compounds”, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2014.

- [45] Tsai L.N., Shen G.R., Cheng Y.T., Member IEEE Hsu W., (2006), "Performance Improvement of an Electrothermal Microactuator Fabricated Using Ni-Diamond Nanocomposite", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.15, No:1.
- [46] 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.
- [47] 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.

ÖZGEÇMİŞ

Canan Arslan, 2012 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2018 yılında başarıyla tamamladı. 2019 yılı bahar döneminde Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Onko İlaç ve San. Tic. A.Ş. firmasında, Ağustos 2019 – Ağustos 2020 tarihleri arasında Kalite Güvence bölümünde Kalite Güvence Uzman Yardımcısı olarak çalıştı, Ağustos 2020'den beri Ar-Ge ve Teknoloji Transferi bölümünde Ar-Ge CMC Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktadır.