



T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİ
İÇİN MANGO ÇEKİRDEĞİNDEN
ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLANMASI**

BİNGÖL-2022

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİ İÇİN MANGO
ÇEKİRDEĞİNDEN ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLANMASI**

YÜKSEKLİSANS TEZİ

CANER DEMİR

YENİLENEBİLİR ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
Dr.Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN**

BİNGÖL-2022



T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİ İÇİN MANGO
ÇEKİRDEĞİNDEN ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLANMASI**

Dr.Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN danışmanlığında, Caner DEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yenilenebilir Enerji Sistemleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu** (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : *İmza* :
Üye : *İmza* :
Üye : *İmza* :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun// tarih ve/
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Enerji ihtiyacımız gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle gelecek nesillere yaşanabilir bir dünya bırakmak için enerji ihtiyacımızı yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamak oldukça önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli bir dalı olan yakıt pillerinden, doğrudan metanollü yakıt pilleri için yeni ve çevreci bir katalizör geliştirilmesine destek veren Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, elektrokimyasal ölçümlerin yapılmasında ve SEM görüntülerinin alınmasında uygun çalışma ortamını sağlayan İş Sağlığı ve Güvenliği Laboratuvarı ile Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın öncesinde ve esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve akademik bakış açısıyla bana katkıda bulunan değerli danışmanım, Sayın Hocam Dr.Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Bitki ekstraktlarının temininde yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç.Dr. İbrahim Halil GEÇİBESLER'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi, lisansüstü eğitimim boyunca da desteğini esirgemeyen ve bana kuvvet veren hayat arkadaşım, değerli eşim Ayşegül DEMİR'e teşekkür ederim.

Caner DEMİR

Bingöl 2022

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Yakıt Pilleri.....	3
1.1.1. Yakıt Pili Çalışma Prensipleri.....	4
1.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri.....	6
1.1.2.1. Alkali Yakıt Pilleri (AYP).....	6
1.1.2.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP).....	6
1.1.2.3. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP).....	7
1.1.2.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP).....	7
1.1.2.5. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP).....	7
1.1.2.6. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili.....	8
1.1.2.6.1. DMYP'lerde Kullanılan Katalizör.....	9
1.1.2.6.2. DMYP'lerde Polimer Elektrolit Zarın Özellikleri	11
1.1.3. Yakıt Pillerinin Kullanım Alanları.....	12
1.1.4. Yakıt Pili Kullanımının Yaygınlaşması.....	14
1.1.4.1. Yakıt Pillerinin Avantajları.....	15
1.1.4.2. Yakıt Pillerinin Dezavantajları.....	15
1.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar.....	16
1.3. Elektrotlar.....	17
1.3.1. Bakır.....	17
1.3.1.1. Bakır Reaksiyonları ve Bakır-Su Denge Diyagramı.....	18
1.4. Elektrokataliz.....	19

1.5. Kendiliğinden Oluşan Tek Tabakalı Filmler.....	22
1.5.1. SAM Filmlerin Yapısı.....	22
1.5.2. SAM Filmler İçin Uygun Substratlar.....	23
1.5.3. SAM Filmler İçin Uygun Çözücü.....	25
1.5.4. SAM Filmlerin Avantajları.....	25
1.6. Çalışmanın Amacı.....	26
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	33
3.2. Yöntem.....	35
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	35
3.2.2. Mango Çekirdeğinden Ekstraksiyon İşlemi.....	36
3.2.3. SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri.....	37
3.2.4. SAM Filmlerinin Karakterizasyonu.....	38
3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Cu/MC-SAM Elektrotların Karakterizasyonu.....	40
4.2. Bakırın Alkali Ortamda Elektrokimyasal Davranışları.....	42
4.3. Cu/MC-SAM Elektrodun Alkali Ortamda Elektrokimyasal Davranışları....	45
4.4. Bakır ve Cu/MC-SAM Elektrotların Metanol Oksidasyonu.....	46
4.5. Bakır ve Cu/MC-SAM Elektrotların Zamanla Kararlılıkları.....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

MC	: Mango çekirdeği
AYP	: Alkali yakıt pili
FAYP	: Fosforik asit yakıt pili
KOYP	: Katı oksit yakıt pili
PEMYP	: Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
EKYP	: Erimiş karbonatlı yakıt pili
DMYP	: Doğrudan metanollü yakıt pili
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
CV	: Dönüşümlü voltametri
CA	: Kronoamperometri
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E	: Elektrot potansiyeli
i	: Akım yoğunluğu
log	: Logaritma
M	: Molarite
V	: Volt
A	: Amper
mA	: Miliamper
mV	: Milivolt
Ω	: Ohm
s	: Saniye
SAM	: Kendi kendine biriken tek tabakalı film
E_a	: Aktivasyon enerjisi
kW	: Kilowatt
MW	: Megawatt
E_f	: Fermi enerjisi
η	: Aşırı gerilim

D	: Difüzyon katsayısı
δ	: Difüz tabaka kalınlığı
C	: Derişim
m	: Metre
g	: Gram
K	: Kelvin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt pili.....	3
Şekil 1.2.	Yakıt pilinin çalışma prensibi.....	5
Şekil 1.3.	Sistem enerjisine katalizörün etkisi.....	10
Şekil 1.4.	Büyük ölçekli yakıt pillerinin dünya çapındaki kurulu güç miktarı (Weidner vd., 2019)	12
Şekil 1.5.	Yakıt pili ile çalışan bir otomobilin iç yapısı.....	13
Şekil 1.6.	Yakıt pili ile çalışan Toyota Mirai modeli otomobil.....	14
Şekil 1.7.	Elektriksel ara yüzeyin şematik gösterimi (Bockris vd., 1977).....	17
Şekil 1.8.	Bakır-su sistemi için 298 K'de potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)	19
Şekil 1.9.	Volkan Eğrisi.....	20
Şekil 1.10.	SAM filmin yapısal özellikleri (Love vd., 2005)	23
Şekil 3.1.	Mango çekirdeğinden elde edilen organik materyal.....	37
Şekil 3.2.	SAM filmlerin elde edilmesinde kullanılan düzenek.....	38
Şekil 4.1.	Cu (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.2.	Cu (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların AFM görüntüleri.....	41
Şekil 4.3.	Cu (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların yüzey fotoğrafları.....	41
Şekil 4.4.	Cu/MC-SAM elektrodun EDX spektrumu.....	42
Şekil 4.5.	Bakır elektrodun 0,1 M KOH çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 100 mV.s ⁻¹)	43
Şekil 4.6.	Bakır elektrodun 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 mV.s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	44
Şekil 4.7.	Cu/MC-SAM elektrodun 0,1 M KOH çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 100 mV.s ⁻¹)	45
Şekil 4.8.	Cu/MC-SAM elektrodun 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 mV.s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	46

Şekil 4.9.	Bakır elektrotta 298 K'de 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a: 0,1 M KOH çözeltisi, b: 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi.....	47
Şekil 4.10.	Bakır elektrodun 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 mV.s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	48
Şekil 4.11.	Cu/MC-SAM elektrodun 298 K'de 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları. a: 0,1 M KOH çözeltisi, b: 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi	49
Şekil 4.12.	Cu/MC-SAM elektrodun 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 mV.s ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	50
Şekil 4.13.	Cu ve Cu/MC-SAM elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	51
Şekil 4.14.	Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri.....	52
Şekil 4.15.	Cu ve Cu/MC-SAM elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri.....	53

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi.....	4
--	---

DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİ İÇİN MANGO ÇEKİRDEĞİNDEN ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLANMASI

ÖZET

Katalizörler doğrudan metanollü yakıt pillerinin (DMYP) performansını direkt olarak etkileyen önemli ekipmanlardır. Uygun elektrokatalizörlerin kullanımı DMYP'lerinin verimliliğini arttırabilmektedir. Platin bazlı elektrokatalizörlerin bu işlem için yüksek verimliliğe sahip olmasına rağmen maliyetleri yüksek ve kaynakları kısıtlıdır. Bunun yanında CO zehirlenmesine maruz kalması da bir diğer dezavantajı olarak sayılabilir.

Bu çalışmadan mango çekirdeğinin (MC) özütü etanol çözücü içerisinde hazırlanarak bakır metalinin üzerinde kendiliğinden biriken tek tabakalı (SAM) filmler oluşturulmuştur. Bakırın MC-SAM ile modifiye edilmesiyle elde edilen Cu/MC-SAM elektrokatalizörünün DMYP'lerde meydana gelen metanol oksidasyonuna katkısı kaplamasız bakır ile kıyaslanarak tartışılmıştır.

Kaplamasız bakırın ve Cu/MC-SAM'in yüzey morfolojileri SEM, AFM ve EDX haritalama yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elektrokatalitik aktiviteleri ve stabiliteleri, 1.0 M metanol içeren alkali çözelti ile döngüsel voltametri (CV), Nyquist eğrileri ve kronoamperometri (CA) testleri ile değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, etanol çözücü içinde MC özütünden bakır yüzey üzerinde dayanıklı ve homojen bir MC-SAM filminin oluştuğunu göstermiştir. MC-SAM filminin metanol elektrooksidasyon reaksiyonu için oldukça elektroaktif özellik sergilediği görülmüştür. Ülkemizde de yetiştiriciliği yapılan ve ekonomik değeri gün geçtikçe artan mangodan elde edilen MC, metanol elektrooksidasyon reaksiyonları için anot malzemelerinin hazırlanmasında tercih edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Metanollü yakıt pili, mango çekirdeği, kendiliğinden biriken tek tabakalı film.

PREPARATION OF ELECTROCATALYST FROM MANGO SEEDS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL

ABSTRACT

Catalysts are important equipment that directly affect the performance of direct methanol fuel cells (DMFC). The use of suitable electrocatalysts can increase the efficiency of DMFCs. Although platinum-based electrocatalysts have high efficiency for this process, they have high costs and limited resources. In addition, CO poisoning is another disadvantage.

In this study, self-assembly monolayers (SAM) films on copper were formed by mango seed extract (MS) in ethanol solvent. The contribution of Cu/MS-SAM electrocatalyst obtained by modifying copper with MS-SAM to methanol oxidation in DMFCs was investigated by comparing it with bare copper.

The surface morphology of bare copper and Cu/MS-SAM was characterized by SEM, AFM and EDX mapping methods. Their electrocatalytic activities and stability were evaluated by cyclic voltammetry (CV), Nyquist curves and chronoamperometry (CA) tests with alkaline solution containing 1.0 M methanol.

The results showed that a durable and homogeneous MS-SAM film was formed on the copper surface from the MS extract in ethanol solvent. It has been observed that the MS-SAM film exhibits highly electroactive properties for the methanol electrooxidation reaction. MS obtained from mango, which is grown in our country and its economic value is increasing over time, can be used in the manufacture of anode materials for methanol electrooxidation reactions.

Keywords: Direct methanol fuel cell, mango seed, self assembly monolayer films.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve küresel enerji tüketimi son 50 yılda ikiye katlanmış durumda ve bu artan enerji ihtiyacının fosil kaynaklardan karşılanamayacağı açık bir gerçektir. Özellikle kentsel alanlarda CO₂ emisyonunun yönetimiyle ilgili alınan tedbirlerin yetersizliği göz önüne alındığında, karşımıza enerji probleminden daha önemli bir sorun olan küresel ısınma çıkmaktadır. Hava kirliliği ve sera gazı salınımı küresel ısınmanın temel nedenleri arasında sayılmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için en önemli atılımlardan biri olan Kyoto Protokolü, emisyonların azaltılmasının yenilenebilir enerji kaynakları, CO₂ tutumu ve mevcut yüksek verimli teknolojilerin teşviki ile sağlanabileceğini öne sürmektedir. CO₂ tutumu işleminin yatırım maliyetleri yüksek ve ayrıca bu işlem çok karmaşık bir süreçtir. Bu nedenle kullanılan mevcut sistemlerin verimliliğinin artırılması ve yenilenebilir enerji sistemlerini geliştirmeye yönelik çalışmalar emisyon problemlerinin çözüme ulaşmasında daha etkili yollar olacaktır.

Son yıllarda yakıt pillerini en umut verici alternatif enerji kaynaklarından biri haline getiren önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Yakıt pili; kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır (Altunbaş Şahin, 2012). Kabul edilebilir işletme maliyetlerine ve yüksek verimliliğe sahip olmalarına rağmen, yakıt pili teknolojisi halen geliştirme aşmasındadır. Son zamanlarda; ulaşım, savunma, sabit ve taşınabilir güç kaynakları ve hatta uzay ve roket teknolojileri dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılabileceği gösterilmiştir.

Endüstride pek çok alanda hammadde kaynağı olarak tercih edilen metanol; kömür, doğalgaz vb. kaynaklardan ya da evsel ve endüstriyel atıkların bir takım kimyasal süreçlerden geçirilmesiyle elde edilebilmektedir. Metil alkolün üretim, depolama ve nakliyesindeki kolaylıkların yanı sıra özellikle akaryakıt ve doğalgaza nispeten daha güvenli olması bu kaynağın yakıt pillerinde de kullanılabilmesinin önün açmıştır. Metanolün yakıt olarak kullanıldığı, DMYP'lerin geliştirilmesine yönelik yapılan uygulamalar, özellikle elektrot materyalinin geliştirilmesi yönündedir (Tripković vd., 2003).

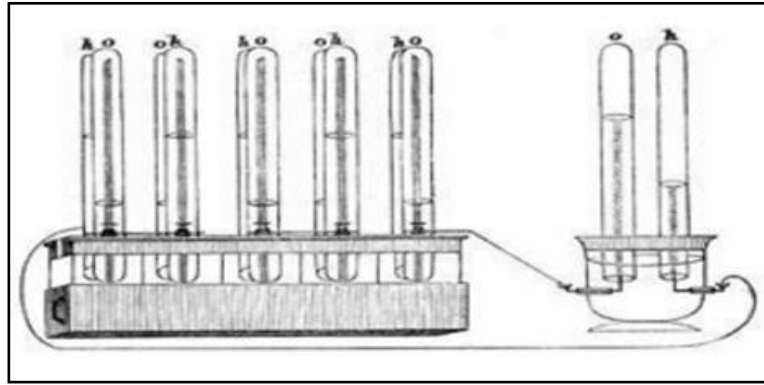
Metil alkolün sağladığı bu özellikler sebebiyle DMYP'ler geliştirmekte olan ve başta küçük boyutlu cihazlar olmak üzere pek çok alanda kullanılabilir bir teknolojidir. DMYP'ler için çalışmaların üzerinde yoğunlaştığı ve geliştirilmeye ihtiyaç duyulan bölüm katalizördür. Bu yakıt pilleri için kullanılan katalizör ise Pt ve Pt grubu metallerdir. Bu metallerin nadir bulunabilir ve yüksek maliyetli olması yakıt pillerinin yaygınlaşması önünde büyük bir engeldir. Ayrıca Pt, kimyasal süreç içerisinde CO zehirlenmesine maruz kalarak etkinliği zamanla azalmaktadır. Bu nedenlerle DMYP'ler için; katalitik etkinliği yüksek, ucuz, kolay bulunabilen, aktifliğini koruyabilen ve korozyona karşı dirençli elektrokatalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Asidik ortamla kıyaslandığında, bazik ortamda elektrot kinetiği daha hızlı olmaktadır. Bununla birlikte, daha düşük maliyetli metal malzemelerin kullanılabilmesi, bazik ortam tercih edilmesinin başka bir nedenidir.

Düşük anot kinetiği, CO zehirlenmesine maruz kalarak etkinliğinin zamanla azalması ve elektrotların zamanla korozyona uğraması halen DMYP'lerin gelişerek yaygınlaşmasının önünde büyük bir engeldir. Bu dezavantajları ortadan kaldıracak nitelikteki katalizör çalışmaları, Pt'den farklı metallerin yanı sıra farklı tekniklerle katalizör oluşturma üzerine de yoğunlaşmıştır. Bu tekniklerden ilgi çekici ve umut verici olanlardan biri de SAM yöntemi ile elektrokatalizör elde edilmesidir.

Yoğunluğu, tutunması ve kompakt yapısı, iyi stabilite ve metalik yüzeyler üzerinde kolay ve düzgün sıralı film oluşturmaya gibi benzersiz avantajları nedeniyle SAM filmler birçok uygulamada kullanılmıştır. SAM filmlerinin oluşturulması için çok sayıda organik bileşik kullanılmasına rağmen, bazıları oldukça toksiktir veya doğa, insan sağlığı ve çevre üzerinde tehlikeli etkilere sahiptir (Salcı vd., 2019). SAM filmlerin sahip oldukları eşsiz fiziksel özellikler yanında, iyi iletkenlikleri, ıslanabilir olmaları ve korozyona karşı korunma yetenekleri, birçok uygulamada tercih edilme sebebi olmaktadır (Salcı ve Solmaz, 2018).

1.1. Yakıt Pilleri

Yakıt pili fikri neredeyse 180 yıllık bir geçmişe sahiptir ve ilk olarak William Grove tarafından elektroliz işleminin tam tersinin uygulanması şeklinde ortaya çıkmıştır (Şekil 1.1). 1839 yılında Ludwig Mond ve Charles Langer 1,5 watt güç üreten ilk yakıt pilini geliştirmişlerdir. Alman mühendis Rudolf Erren ise 1920'li yıllarda bazı otobüs, kamyon ve denizaltılara ait içten yanmalı motorları hidrojenle çalışabilir hale getirmiştir.



Şekil 1.1. William Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt pili

1932 yılında Francis Bacon, Mond ve Langer'in tasarımında bazı değişiklikler yaparak yakıt pillerinin ilk başarılı uygulamalarını gerçekleştirmiştir. Sülfirik asit yerine elektrotları daha az korozyona uğratan potasyum hidroksit ve platin elektrotlar yerine daha az maliyetli nikel alaşımlı elektrotlar tercih edilmiştir. Bacon Cell olarak isimlendirilen tasarım, ilk alkali yakıt pili olarak bilinmektedir. Harry Karl Ihring ise bir traktörü yakıt piliyle çalıştırmayı başarmıştır. Karl Ihring'in bu buluşu yakıt pilleriyle çalışan makinelerin hazırlanmasına ışık tutmuştur. 1952 yılında Bacon ve arkadaşları yeni bir yakıt pili üretmişlerdir. Bu pil 5 kW güce sahipti. Tüm bu ilerlemeler sonrasında yakıt pillerinin gerçek anlamdaki ilk kullanımı Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay araçlarında olmuştur (Altunbaş Şahin, 2012). 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrası, bütün gelişmiş ülkeler petrole alternatif olabilecek yeni bir enerji kaynağı arayışına yönelmişlerdir. Bunun sonucu olarak da yakıt pili araştırmaları hız kazanmıştır. Günümüzde ise yakıt pillerinin geliştirilmesi çalışmalarının yanında kullanımının yaygınlaştırılması ve maliyetlerin düşürülmesi çalışmaları devam etmektedir.

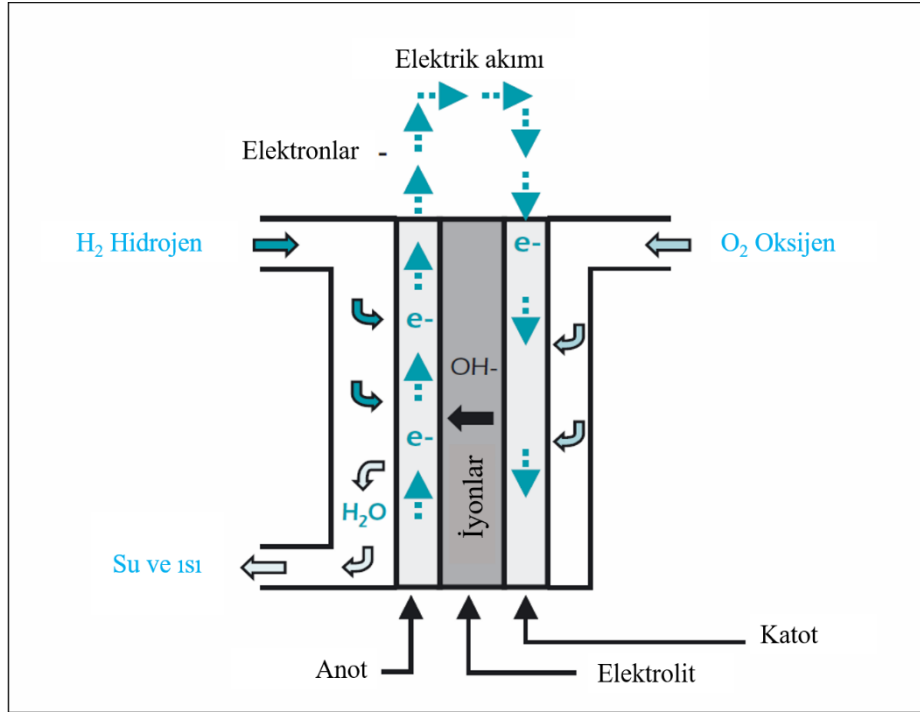
Tablo 1.1. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi

Yıl	Gelişmeler
1839	William Grove ve CF Schönbein, bir hidrojen yakıt hücresinin prensiplerini ayrı ayrı göstermiştir.
1889	L. Mond ve C. Langer gözenekli elektrotlar geliştirmiştir, karbon monoksit zehirlenmesini tanımlamış ve kömürden hidrojen üretmiştir.
1893	FW Ostwald, farklı bileşenlerin işlevlerini tanımlamış ve yakıt hücrelerinin temel elektrokimyasını açıklamıştır.
1896	WW Jacques, pratik bir uygulama ile ilk yakıt hücresini inşa etmiştir.
1933–1959	FT Bacon, AFC teknolojisini geliştirmiştir.
1937–1939	E. Baur ve H. Preis, EKYP teknolojisini geliştirmiştir.
1950	Teflon, platin/asit ve karbon/alkali yakıt hücreleriyle birlikte kullanılmıştır.
1955–1958	T. Grubb ve L. Niedrach, General Electric'te PEMYP teknolojisini geliştirmiştir.
1958–1961	GHJ Broers ve JAA Ketelaar, EKYP teknolojisini geliştirmiştir.
1960	NASA, Apollo uzay programında Bacon'un çalışmasına dayanan AYP teknolojisini kullanmıştır.
1961	GV Elmore ve HA Tanner FAYP teknolojisini deneyip geliştirmiştir.
1962–1966	General Electric tarafından geliştirilen PEMYP, NASA'nın Gemini uzay programında kullanılmıştır.
1968	DuPont, Nafion®'u dünyaya tanıtmıştır.
1992	Jet Propulsion Laboratory, DMYP teknolojisini geliştirmiştir.
1990'lar	PEMYP'lere odaklanan tüm yakıt hücresi türleri hakkında dünya çapında kapsamlı araştırmalar yapılmıştır.
2000'ler	Yakıt hücrelerinin erken ticarileştirilmesi başlamıştır.

1.1.1. Yakıt Pili'nin Çalışma Prensibi

Yakıt pilleri, kullanılan yakıtın kimyasal enerjisini oksitleyici bir madde aracılığıyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazlardır. Yakıt pilleri, depolama aygıtı olarak kabul edilen pillerin aksine, elektrik üretmek için sürekli bir yakıt kaynağı ile oksijen gerektirir. Yakıt pillerinin çeşitli türleri vardır; ancak, hepsi aynı prensiple çalışır. Yakıt pilleri katot, anot ve elektrolit olarak isimlendirilen üç ana bölümden oluşur ve bu bölümlerin ara yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar meydana gelir.

Elektronlar harici bir devre üzerinden hareket eder ve iyonlar doğru akım üretmek için anot ve katot arasına yerleştirilen bir elektrolit içinden hareket eder (Larminie ve Dicks, 2013).



Şekil 1.2. Yakıt pilinin çalışma prensibi

Yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 1.2’de gösterildiği gibi suyun elektrolizinin tam tersidir. Hidrojen atomu negatif anot katalizör tabakasına temas ettiğinde elektron ve protonlarına ayrılır. Protonlar elektrolit tabakanın içinden doğrudan geçerek diğer elektroda doğru ilerler. Elektronlar ise farklı bir yol izleyerek devreye haricen bağlanan elektrikselsel yük üzerinden geçerek diğer elektroda doğru yol alırlar. Elektrik enerjisinin ortaya çıktığı yer burasıdır. Farklı yollar kat ederek diğer elektroda ilerlemiş olan proton ve elektronlar burada oksijenle birleşerek su ve ısı açığa çıkarırlar. Yakıt pilleri ile klasik anlamdaki akümülatörleri birbirinden ayıran temel fark; akümülatörde kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşürken, kimyasal enerjinin akümülatör içerisine önceden depolanmış olmasıdır. Yakıt pillerinde ise önceden enerji depolamaya gerek yoktur. Bir yakıt pili uygun yakıt ile sürekli olarak beslendiğinde elektrik enerjisi üretmeye devam edecektir.

1.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri kullanılan yakıtın cinsine, yakıtın verilme şekline, kullanılan elektrolitin çeşidine ve çalışma sıcaklığına göre 6 grupta incelenebilir.

1.1.2.1. Alkali Yakıt Pilleri (AYP)

AYP'ler elektrik enerjisi üretmek için sıkıştırılmış hidrojen ve oksijen kullanmaktadır. AYP'lerde genel hücre reaksiyonları diğer yakıt pilleri ile aynıdır ancak prensip farklıdır. Katotta, OH⁻ iyonları su oluşturmak için anoda doğru hareket etmektedir. KOH gibi bir alkali çözelti ile doldurulmuş gözenekli matris ile iki elektrot ayrılır. AYP'ler KOH çözeltisi, az miktardaki CO₂ safsızlığını tolere edemediğinden zehirlenme etkisinden kaçınmak için, yalnızca saf hidrojen ve arıtılmış hava ile beslenmelidir. Düşük çalışma sıcaklıklarına (~90°C) sahip olması ve asidik elektrolitli diğer yakıt hücrelerinden daha verimli olması AYP'lerin başlıca avantajlarıdır. AYP'ler NASA tarafından Apollo Serisi görevlerinden beri ve uzay mekiklerinde kullanılmaktadır. Bu sistemlerde zaten saf hidrojen ve oksijen mevcut olduğundan, AYP'lerin uyarlanması oldukça basit ve uygun maliyetlidir. Verimleri ise 70'lere ulaşabilmektedir. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi işleminin sonucunda saf su açığa çıkarması uzay araçları gibi kullanım alanlarında kullanılmasını mümkün kılmıştır. Katalizör olarak pahalı ve az bulunan bir metal olan platinin kullanılması AYP'lerin dezavantajları arasında sayılabilir.

1.1.2.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

FAYP'ler, modern yakıt hücrelerinin ilk nesli olarak kabul edilmektedir. Yakıt olarak nispeten temiz yakıtlar (doğalgaz, LPG vb.) veya gazlaştırıcıdan alınmış temiz kömür gazı kullanılır. Elektrolit olarak silikon karbür (SiC) matrisinde doymuş sıvı H₃PO₄ kullanılmaktadır ve çalışma sıcaklığı 150°C ila 210°C arasında değişmektedir. Diğer yakıt hücrelerinin aksine, FAYP'ler CO₂'ye ve hatta küçük miktarlarda CO'ya karşı daha toleranslıdır (Larminie ve Dicks, 2013). FAYP'ler atık ısıdan yararlanabilme açısından oldukça avantajlıdır. Yeryüzü uygulamalarında en çok ilerleme kat edilen sistemlerdir. Alışveriş merkezleri ve apartmanlar gibi enerji ihtiyacının fazla olduğu alanlarda

kullanılmaya uygundur. FAYP'lerin çok uzun başlatma süresine sahip olması ve çalışmadan önce ön ısıtmaya ihtiyaç duymaları dezavantajları arasında sayılabilir.

1.1.2.3. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

KOYP'ler elektrolit olarak katı oksit malzemeleri kullanırlar ve çalışma sıcaklıkları 1000°C'ye kadar ulaşmaktadır. Kullanılan elektrolitler genellikle seramik ve nikelden oluşmaktadır. Katot tarafında havadan emilen oksijen katı elektrolit içinden geçerek anoda doğru ilerler. Hidrojen içeren yakıt, anottan geçtiği esnada, oksijen tarafında okside edilerek elektron açığa çıkar. Elektronlar farklı bir yol izleyerek elektrik enerjisini oluşturur. KOYP'lerde enerji verimi %60 civarındadır. Yüksek çalışma sıcaklıkları sebebiyle atık ısıdan faydalanılabilmektedir. 1000°C'ye ulaşan sıcaklıktan elde edilecek buhar ile bir buhar türbini sisteme dahil edildiğinde elde edilecek verim daha da artırılabilir.

1.1.2.4. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

PEMYP'lerde kullanılan elektrolitler, geçirgen ve ince bir polimer tabak şeklindedir. Elektrolit olarak kullanılan membranın özelliği protonları geçirebilmesidir. PEMYP platin kaplanmış elektrotlar ile bunların arasında bulunan ve protonları iletebilen polimer tabakadan oluşur. Gaz, elektrotlarda bulunan gaz kanalcıklarından geçerek polimer elektrolite ulaşır. Bu kanallar aynı zamanda akım toplayıcı olarak da çalışır. Çalışma sıcaklığı 80°C ve çalışma sıcaklığı 1-8 atm civarındadır. Güç yoğunluklarının yüksek olması ve güç çıkışlarının değiştirilebilmesi ulaşım alanında kullanılmasına olanak sağlayabilmektedir.

1.1.2.5. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP)

EKYP'ler elektrolit olarak erimiş potasyum, sodyum ve lityum karbonat (K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2CO_3) gibi alkali metal karbonatlardan oluşmaktadır. Elektrolit, lityum alüminattan ($LiAlO_2$) veya stronsiyum titanattan ($SrTiO_3$) yapılmış gözenekli bir seramik matris üzerine kaplanır. EKYP'lerin tipik çalışma sıcaklığı yaklaşık 650°C'dir. Bu sıcaklığa çıkarılan tuzlar erir ve CO_3^- karbonat iyonlarını katottan anoda iletir. Hidrojen bu iyonlarla

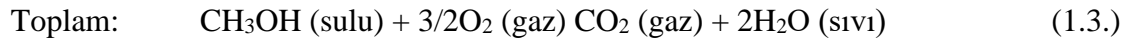
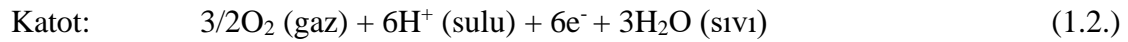
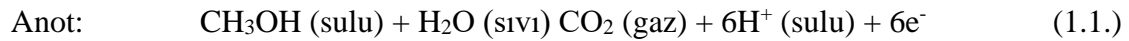
anotta birleşerek su, ısı ve karbondioksit açığa çıkarır. Elektronlar ise devreye haricen bağlanan yük üzerinden geçerek elektrik enerjisini oluşturur. Yük üzerinden katoda dönen elektronlar burada havadan alınan oksijen ve karbondioksitle reaksiyona girerek CO_3^{2-} iyonlarını oluşturur, bu iyonlar da boşalan elektrolidi doldurur. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle, yakıt hücresinde daha az CO zehirlenmesi gözlemlenir, böylece EKYP'ler reformat gazları dahil olmak üzere çeşitli farklı yakıtlarla çalışabilir. Ayrıca, EKYP'lerin katalizör olarak Pt gibi değerli metallere ihtiyacı yoktur. EKYP'lerin sağladığı akım yoğunlukları, FAYP ve KOYP arasında yer almaktadır. Sıvı elektrolite sahip olan karbonat atomları anotta tüketilir ve dengenin sağlanması için katoda CO_2 enjeksiyonu gerekir. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle, EKYP'ler ayrıca korozyona karşı daha savunmasızdır. EKYP'lerin bir diğer dezavantajı, önemli miktarda performans kaybı yaşamadan 1-5 ppm'den fazla sülfürü tolere edememeleridir (Hilmi vd., 2009). Bugün, EKYP'ler büyük sabit enerji üretim uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1.2.6. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili

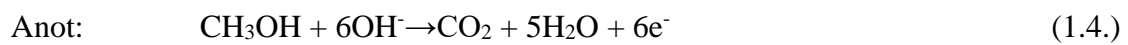
Kimyager Matthias Pier, 1923 yılında amonyak elde etmek için hidrojen kaynağı olarak kullandığı, kömürden elde ettiği hidrojen ile karbon monoksit kullanmıştır. Bunun sonucunda da metanol üretilen bir reaksiyon zinciri keşfetmiştir. Çinko kromatın katalizör olarak kullanıldığı bu proseste, 300-1000 atm basınç ve 400 °C sıcaklık kullanılmaktaydı. Kömür, doğalgaz ve evsel atıkların bir takım işlemde geçirilmesiyle metanol elde edilebilir. Bu yöntem özellikle endüstriyel uygulamalarda hammadde olarak tercih edilen metanol üretimi için kullanılır.

DMYP bir reformlayıcıya ihtiyaç duymadan metanolün doğrudan kullanılmasına imkân sağlar. Çalışma prensibi PEMYP'e benzemektedir. Katot üzerinde açığa çıkan su ile sisteme dışarıdan verilen metanol su karışımı anotta elektrokimyasal olarak reaksiyona girmekte ve sonuç olarak elektronlar, protonlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Polimer elektrolit zardan geçen protonlar katoda ulaşmaktadır. Protonlar, katotta oksijen ile reaksiyona girerek su ve ısıyı oluşturmaktadır. Elektronlar ise devreye bağlanan harici bir yükün üstünden geçerek elektriği oluşturmaktadır. Asidik ve bazik gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Asidik ortam reaksiyonları;



Bazik ortam reaksiyonları;

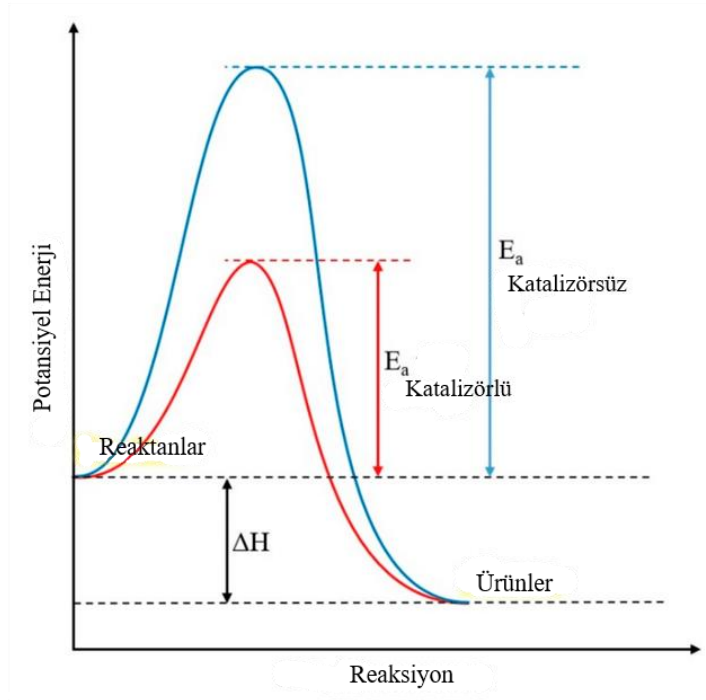


DMYP için çalışma sıcaklığı 50 ile 100 °C arasındadır. Düşük sıcaklık aralığında çalışabilmesi ile evsel ve mobil uygulamalar için oldukça elverişlidir. Verimleri uygulamada %45 civarındadır ve bu alanda devam eden çalışmalarla birlikte bu oranın %55'lere çıkacağı öngörülmektedir. 1,0 M metanolün termodinamik hücre potansiyeli 1,2 V'tur (Altunbaş Şahin, 2012). DMYP'lerde yakıt olarak kullanılan metanol pek çok yönden avantajlıdır. Sıvı olarak kolay taşınabilmesi ve depolanabilmesi en önemli avantajlarıdır. Üretim maliyetinin düşük olması ve kolay bulunabilmesi de diğer avantajlarıdır. Yanması sonrasında açığa çıkan ürünler ise CO₂ ve H₂O'dur. DMYP'ler; sıvı elektrolit, anot, katot ve seçici geçirgenliğe sahip bir zar içermektedir. DMYP'lerde yapılan çalışmalar; zarın seçiciliği, elektrolitin yapısı ve katalizörün geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır.

1.1.2.6.1. DMYP'lerde Kullanılan Katalizör

Wilhelm Ostwald'a göre, katalizör "nihai ürünlerde görünmeden bir kimyasal reaksiyonun hızını değiştiren herhangi bir maddedir". Katalizör bu nedenle aslında bir hızlandırıcıdır. Başlangıç kimyasal sistemi termodinamik olarak birkaç yönde ilerlediğinde, katalizör onu seçici olarak belirli bir yöne yönlendirebilmektedir. Şekil 1.3'te katalizörün sistem enerjisine olan etkisi gösterilmiştir.

Yakıt hücresinde en yaygın olarak kullanılan katalizörler saf platin veya platinin manganez, nikel, kobalt, demir gibi bir geçiş elementi ile alaşım yapılmış halidir (Greeley vd., 2009). Platin oksijenin indirgenmesi ve yakıtın oksidasyonu için yeterli elektrokatalitik aktiviteye sahiptir ve ayrıca çok asidik kimyasal ortamda korozyona karşı yüksek dayanıklılığa sahiptir. Bununla birlikte yüksek maliyete ve sınırlı rezerve sahiptir. Bu nedenle yapılan araştırmalar hazırlanan katalizörlerde, platin dışı bir materyal (farklı metaller, polimerler ve organik yapılar) kullanılabilmesi ya da platin miktarını azaltmaya bununla birlikte yakıt pili performansı artırmaya odaklanmıştır. Aslında, katalizörün daha etkin kullanılması elektrokimyasal performansları önemli ölçüde artıracaktır. Bu amaca ulaşmak için elektro aktif yüzeyin artırılmasına yönelik araştırmalar yapılmaktadır.



Şekil 1.3. Sistem enerjisine katalizörün etkisi

DMYP'lerde anotta kullanılan katalizör sistemin verimliliğine doğrudan etki etmektedir. Seçilecek katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme oranı arttıkça yakıt pilinin performansı da artmaktadır. Yapılan çalışmalarda katalizör olarak 50-50 platin-rutenyum alaşımının anot yüzeyinde verimliliği artırdığı görülmüştür (Bowden vd., 1984). Yakıt pilleri ile ilgili yapılan çalışmalar özellikle kullanılan katalizörün geliştirilmesi üzerinde

yoğunlaşmaktadır. Yakıt pili uygulamalarında yaygın olarak kullanılan Pt bazlı katalizörlere alternatif olarak kobalt, nikel, çinko gibi alaşımlar üzerinde çalışılmıştır (Altunbaş Şahin ve Kardeş, 2013). Anotta kullanılacak katalizörün yakıt pili performansına etkisi katotta kullanılacak katalizöre kıyasla daha fazladır. Katot katalizöründen; metanol geçişi sebebiyle oluşacak oksidasyon ürünlerinin zehirleyici etkilerine karşı direnç göstermesi, proton oksidasyonunu artırması ve yüksek performans sergilerken düşük maliyetli olması beklenmektedir. Bu özelliklere yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen yöntemlerle ulaşılmıştır (Carrette vd., 2001).

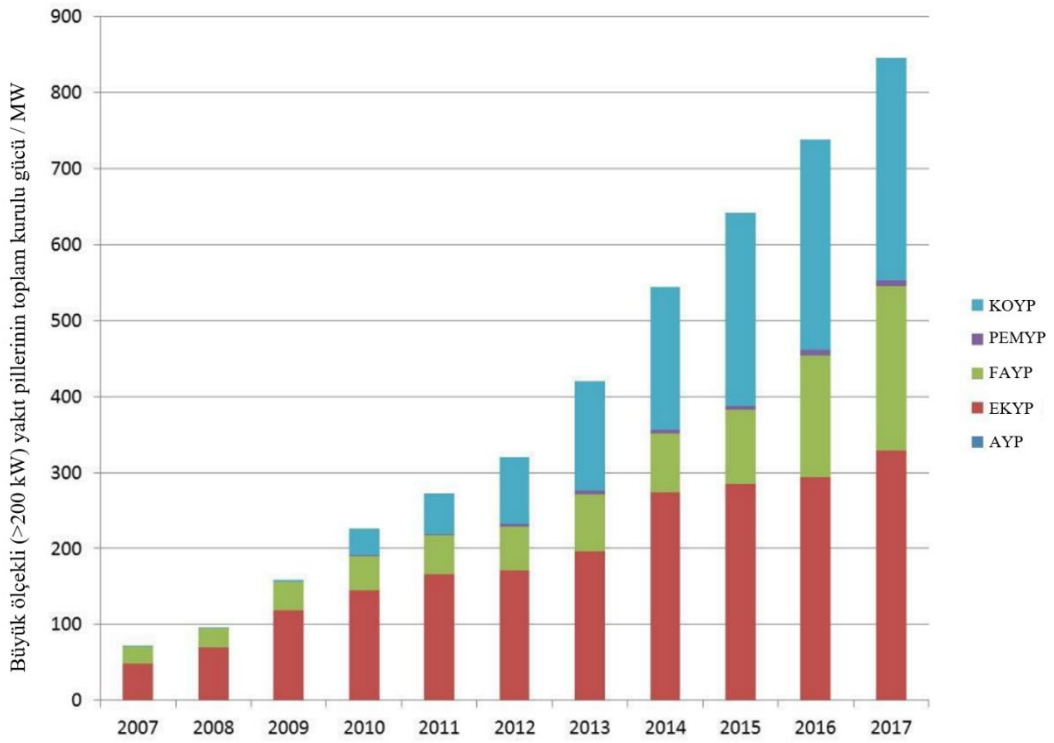
1.1.2.6.2. DMYP'lerde Polimer Elektrolit Zarın Özellikleri

DMYP'lerde kullanılacak zar, yakıt hücresinin önemli bir bileşenidir. Yakıt hücresi performansı zarın mekanik, elektriksel ve kimyasal özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Polimer elektrolit zar, protonların katoda iletimini sağlarken metanol moleküllerinin geçişini engelleyerek yakıt ile oksitleyici gazın temasını önlemek zorundadır (Y. Wang vd., 2020). Bu zarın sağladığı yalıtım çok iyi olmalıdır. Çünkü zarın içerisinden geçerek katoda ilerleyen metanol molekülleri bir akım üretimi olmadan doğrudan reaktif tüketime neden olmaktadır. Bu da genel elektrik verimliliğinin düşmesine yol açar. Bununla birlikte karbondioksit ve protonlarına ayrılması gereken yakıt miktarında azalma meydana gelmektedir. Polimer elektrolit zarı önemli kılan bir başka husus ise; yalıtımın iyi sağlanamaması durumunda, katottaki karbonların katalizörü zehirlenmesi sonucu katot katalizörünün işlevsiz hale gelmesine sebep olabilmektedir.

Polimer elektrolit zar çeşitleri arasında en yaygın kullanılanı ve kendisinden beklenen özellikleri büyük ölçüde karşılayan zar çeşidi Nafion (® DuPont)'dur (Appleby ve Lawrence, 1987). Kullanımı en yaygın zar çeşidi olsa da metanol moleküllerinin geçişine izin vermesi ve yüksek maliyete sahip olması halen bir dezavantajdır. Nafion'un çıkış noktası Teflon olarak bilinen polytetrafloroetilendir. Hidrofobik özelliğe sahip olan Teflonun sülfolanması sonucu, hidrofil ve asit özelliğe sahip Nafion elde edilmektedir. Elde edilen malzeme farklı fazlara sahiptir ve seyreltik asit özelliği gösteren kısımlar yüksek hidrofobik davranış göstermektedir. Nafion'un bu özellikleri hidrojen iyonlarının zar üzerinde hareket edebilmesini sağlamaktadır (Dicks ve Rand, 2018).

1.1.3. Yakıt Pillerinin Kullanım Alanları

Yakıt pilleri, geniş uygulama yelpazesinden dolayı birçok pazarda rekabetçi bir unsur olmak için umut verici bir potansiyele sahiptir. Yüksek modülerlikleri, geniş güç aralığı ve farklı tipler arasındaki çeşitliliğinin bir sonucu olarak, teoride enerji gerektiren bütün uygulamalarda kullanılabilirdiğinden, taşınabilir cihazlardan büyük kojenerasyon santrallerine kadar değişen uygulama alanlarına sahiptir. Taşınabilir elektronik, sabit güç kaynağı ve ulaşım sektörlerinde yakıt pillerinin ticarileştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. Yakıt pillerinin telekomünikasyon ağları, ticari ulaşım ve havaalanı yer destek ekipmanı alanları için güç kaynağı olarak kullanılmaya başlanmasıyla birlikte 2008 ve 2012 yılları arasında dünya çapında yakıt pili satışları %214 artış göstermiştir (Sharaf ve Orhan, 2014).

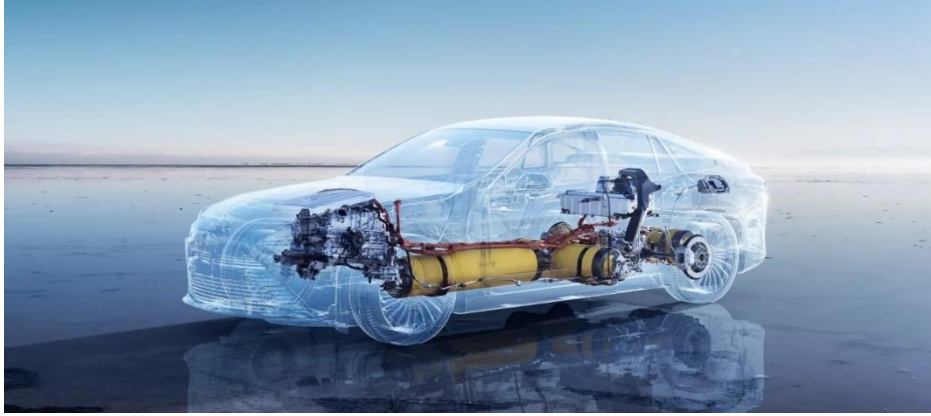


Şekil 1.4. Büyük ölçekli yakıt pillerinin dünya çapındaki kurulu güç miktarı (Weidner vd., 2019)

Dünya çapında tek başına 200 kW'ın üzerinde nominal güce sahip toplamda 800 MW'tan fazla kurulu güce sahip sabit yakıt pili sistemi kurulmuştur. Tesislerin en büyük paylar ise ABD ve Güney Kore'de bulunmaktadır. Şekil 1.4 dünya çapında 2017 yılı sonuna kadar

kurulan büyük kapasiteli yakıt pili teknolojilerinin oransal paylarını göstermektedir (Weidner vd., 2019).

Toplam kurulu güç miktarındaki en büyük paya EKYP'nin hâkim olduğunu görülmektedir ve bunu da KOYP ile FAYP takip etmektedir. Bugüne kadar PEMYP ve AYP teknolojilerine dayalı az sayıda büyük kapasiteli güç kaynağı kurulumu yapılmıştır. Sabit güç kaynağı olarak kullanılan yakıt pilleri genel olarak kamu kurumları tarafından kurulmuştur. Bu güç kaynakları elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılırken aynı zamanda ısı kaynağı olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 1.5. Yakıt pili ile çalışan bir otomobilin iç yapısı

Japon otomobil firması olan Toyota 2015 yılında saf hidrojeni yakıt olarak kullanan ve sadece yakıt pili ile çalışan otomobilini piyasaya sürmüştür (Şekil 1.6.). Bunu takiben yine bir başka Japon otomobil üreticisi olan Honda da bu pazarda yerini almıştır. Bu firmaların yakıt pilli araçları piyasaya sürmesi ile birlikte tüketici tarafında talebin beklenenden daha yüksek olduğu görülmüştür. Alman, Güney Kore ve ABD menşeli otomobil firmaları da yakıt pilli otomobil alanındaki çalışmalarını dünya kamuoyuyla paylaşmışlardır ve yakın zamanda bu teknolojilerini piyasaya sürmeleri beklenmektedir.



Şekil 1.6. Yakıt pili ile çalışan Toyota Mirai modeli otomobil (www.toyota.com)

Yakıt pili teknolojisi alanında yapılan çalışmalarla birlikte özellikle sabit güç kaynağı olarak kullanımında ilerlemeler kaydedilmiştir. Taşımacılık alanında yapılan çalışmalar ise iki farklı koldan yürütülmektedir. Binek araç kategorisinde başta ABD ve Güney Kore olmak üzere otomotiv sanayiinde yarış içinde olan ülkeler yakıt pili teknolojisine yatırımlar yapmaktadır. Bunun bir sonucu olarak ise son yıllarda içerisine yakıt pili teknolojisinin dahil edildiği otomobiller piyasaya sürülmüştür (www.energy.gov). İş makineleri, yolcu taşımacılığı ve yük taşımacılığı sektöründe kullanılacak yakıt pilleri daha büyük ölçekli uygulamalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bilgisayar ve cep telefonu gibi mobil cihazlarda ise kullanımı daha güvenli ve bireysel kullanıma uygun olan DMYP'lerin kullanımının ticarileşmesi ve yaygınlaşması için çalışmalar devam etmektedir. Yakıt pilleri elektrik enerjisine ihtiyaç duyulan tüm alanlarda kullanılabilirdiği gibi tıbbi alanda da kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada yakıt pillerinin insan vücuduna dahil edilerek kan şekeri ölçümü gibi uygulamaların yapılabileceği gösterilmiştir (Xu vd., 2017).

1.1.4. Yakıt Pili Kullanımının Yaygınlaşması

Yakıt pillerinin insan hayatında yerini almasının önünde bulunan engelleri ortadan kaldırmadan bu cihazların ticarileşmesi ve kullanımının yaygınlaşması beklenmemektedir. Gerek kamu kurumları gerekse de bireysel tüketiciler tarafından bu teknolojiye talep olmaması halinde ise yatırımcılar ve teknoloji şirketleri tarafından bu teknolojiye yatırım yapılmayacağı bilinmektedir. Özellikle otomobil sanayinde yakıt pillerinin hak ettiği yeri bulmamasının bir sebebi de bu teknolojinin bir kısır döngü içinde kalmış olmasıdır. Bu

kısır döngü; yakıt pilli otomobiller için yakıt ikmal istasyonlarının az olması dolayısıyla talebin düşük kalması ve bunun sonucunda üretici firmaların kar oranlarının düşmesi, talebin düşük olması ve piyasada yakıt pilli aracın az olması dolayısıyla da yakıt ikmal istasyonlarının yaygınlaşmamasıdır.

Otomobil sanayii başta olmak üzere bireysel kullanıcı seviyesinde yakıt pili teknolojisinin yaygınlaşması birçok fırsat ve risk parametresine bağlıdır. Bu riskleri bertaraf edebilmek adına yakıt pili teknolojisinin avantaj ve dezavantajlarını incelemek yerinde olacaktır.

1.1.4.1. Yakıt Pillerinin Avantajları

Yakıt pillerinin kullanımına ilişkin avantajlar maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır:

- ❖ CO ve NO_x gibi yanmamış gazlar oluşmaz.
- ❖ Yüksek sıcaklıkla çalışan yakıt pillerinde geri kazanılabilir ısı sistem fayda sağlar.
- ❖ Hareketli aksam içermediklerinden dayanıklı, güvenli ve gürültüsüz sistemlerdir.
- ❖ Fosil yakıtlardan alternatif enerji kaynaklarına kadar geniş bir yakıt yelpazesi vardır.
- ❖ Kullanılan yakıtların enerji yoğunluğu yüksektir.
- ❖ Düşük basınç ve sıcaklıkta çalışabilirler.
- ❖ Elektriğe ihtiyaç duyulan hemen her alanda kullanılabilirler.

1.1.4.2. Yakıt Pillerinin Dezavantajları

Yakıt pillerinin kullanımına ilişkin dezavantajlar maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır:

- ❖ Kullanımları ileri seviye bilgi ve teknoloji gerektirir.
- ❖ Teknik problemleri tamamen aşılammıştır.
- ❖ Diğer sistemlere göre maliyeti yüksektir.
- ❖ Bazı yakıt türleri için dağıtım altyapısı gerektirir.

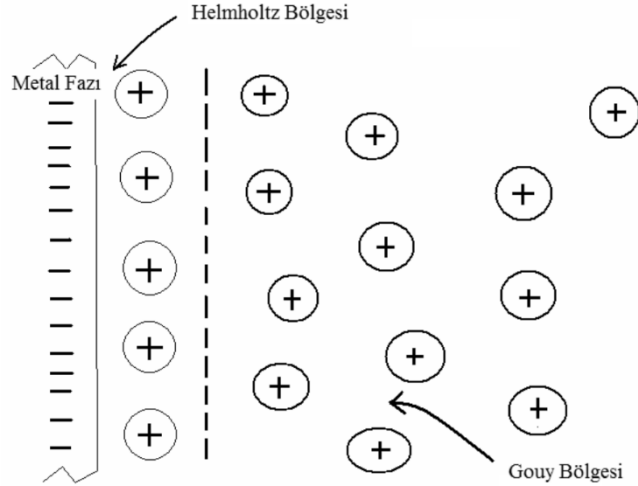
1.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Bir kimyasal tepkime sonucunda potansiyel fark meydana geliyorsa, bir başka deyişle elektriksel gerilim oluşuyorsa bu tür tepkimelere elektrokimyasal tepkimler denir. Elektriksel gerilimin oluşması, reaksiyonun gerçekleştiği çözelti ile metal arasında elektron alışverişi olması anlamına gelmektedir. Bu alışveriş doğrudan metal yüzeyi ile çözelti arasında değil ikisi arasında kalan ve ara yüzey adı verilen bölgede gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların anotta meydana gelen kısmına elektrooksidasyon, katotta meydana gelen kısmına ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Elektrooksidasyon ve elektroredüksiyon olaylarının gerçekleşebilmesi için metal ve çözelti ara yüzünde bulunan molekül veya iyonların elektrot yüzeyine adsorblanarak elektrokimyasal reaksiyona girmesi gerekir. Arayüzeyde meydana gelen olaylarda metalin özellikleri ve metal yüzeyine etki eden etmenler oldukça önemlidir. Bu etmenler şu şekilde sıralanabilir:

- ❖ Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
- ❖ Elektrodun türü
- ❖ Elektrot potansiyeli
- ❖ Elektrokataliz
- ❖ Ortamın pH'ı
- ❖ Ortamın bileşimi

Metal-çözelti ara yüzeyinin bir tarafında eksi yükler diğer tarafında da artı yükler kendiliğinden toplanarak iki ayrı elektrik yük katmanı meydana getirmektedir. Bu elektrik yük katmanlarına elektriksel çift tabaka adı verilmektedir. Katmanlar oluşuktan sonra dinamik bir denge kurulmaktadır. Ara yüzey bölgesinde oluşan yük birikimi metallerin türlerine göre değişiklik göstermektedir. Farklı kimyasal potansiyellere sahip artı ve eksi yükler, dengeyi sağlamak kimyasal potansiyelin fazla olduğu fazdan, kimyasal potansiyelin az olduğu faza doğru hareket etme eğilimi gösterirler. Elektriksel çift tabakanın oluşumunun bu yük geçişine bağlı olduğu ön görülmektedir. Elektriksel çift tabakası bir düzlem kondansatörünün levhalarındaki yük katmanları olarak düşünülebilir. Bu çift tabaka modeli 1879 yılında H. Helmholtz tarafından öngörülmüştür. Ancak bu model mutlak sıcaklığın sıfır olduğu ortam şartlarında geçerli olabilmektedir. Mutlak sıcaklığın sıfırdan yüksek olduğu durumlarda elektriksel çift tabakanın çözelti tarafını

oluşturan iyonların bir kısmı termal titreşim hareketiyle ara yüzeyden uzaklaşacaktır (Şekil 1.7.). Elektriksel çift tabaka; ara yüzeyin hemen yanındaki bulunan Helmholtz olarak isimlendirilen durağan bölge ve sonraki Gouy bölgesi olarak isimlendirilen yayılma bölgesinden meydana geldiği söylenebilir (Bockris vd., 1977).



Şekil 1.7. Elektriksel ara yüzeyin şematik gösterimi (Bockris vd., 1977)

1.3. Elektrotlar

1.3.1. Bakır

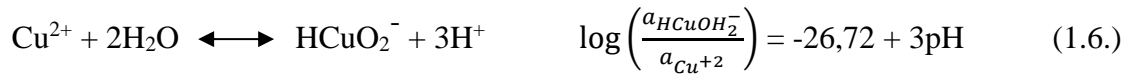
Bakır, elektrik iletkenliği yeteneğinde gümüşten sonra ikinci sırada yer almaktadır. Altın ve gümüş yüzeyleri üzerinde birçok elektrokimyasal çalışma yapılmış olsa da, bakırın oksijene karşı yüksek duyarlılığı ve reaktivitesi nedeniyle daha az ilgi görmüştür (Jayasri ve Narayanan, 2007). Platin, altın ve gümüş gibi metaller anodik elektrokoksidasyon ve katodik elektroredüksiyon için uygun olsa da maliyetleri oldukça yüksektir. Bu alanda yapılan çalışmaların büyük kısmı iki amaçla bakır yüzeyinin modifiye edilmesine odaklanmış durumdadır. Bu amaçlar; elektrodu korozyondan korumak için bakır yüzeyinde kararlı bir tabaka oluşturmak ve bakırın elektrokimyasal aktivitesini artırmak için yüzeyde elektrokatalitik bir tabaka oluşturmaktır.

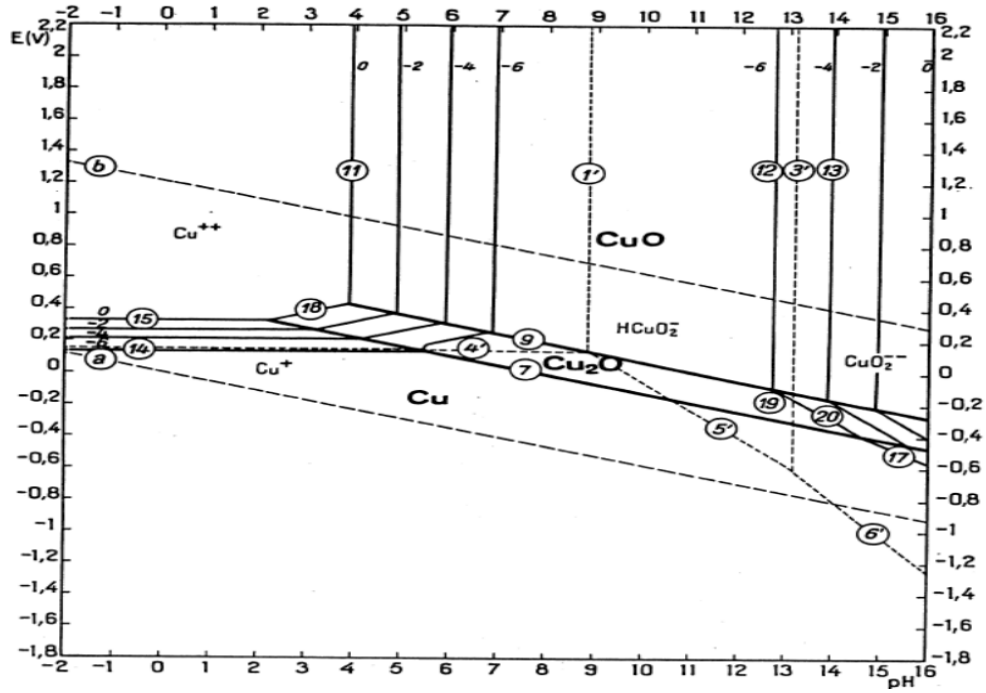
Bakır elektrodun modifikasyonu hem organik hem de inorganik malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bakır üzerindeki ince oksit katmanlar, yüzeydeki birçok

elektrokimyasal reaksiyonda ve bakırın korozyona karşı korunmasında çok önemlidir. Platin, altın, nikel, gümüş ve benzeri metaller, bakır elektrotların elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek için etkin bir şekilde kullanılmıştır. Kullanılan bazı organik malzemeler polipirol (Deore vd., 2002), *n*-alkanetioller ve azot içeren heterosiklik moleküllerdir (Zawada ve Bukowska, 2004).

1.3.1.1. Bakır Reaksiyonları ve Bakır-Su Denge Diyagramı

Elektrot yüzeyinde oluşan oksit katmanı elektrodun elektrokatalitik özelliğine olumlu katkı yapmaktadır. Elektrot metalinde meydana gelen oksit oluşumları pH arasında ilişki bulunmaktadır. Pourbix ve 298 K'de bakır-su sisteminin termodinamik koşullarını gösteren potansiyel-pH denge diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.





Şekil 1.8. Bakır-su sistemi için 298 K'de potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

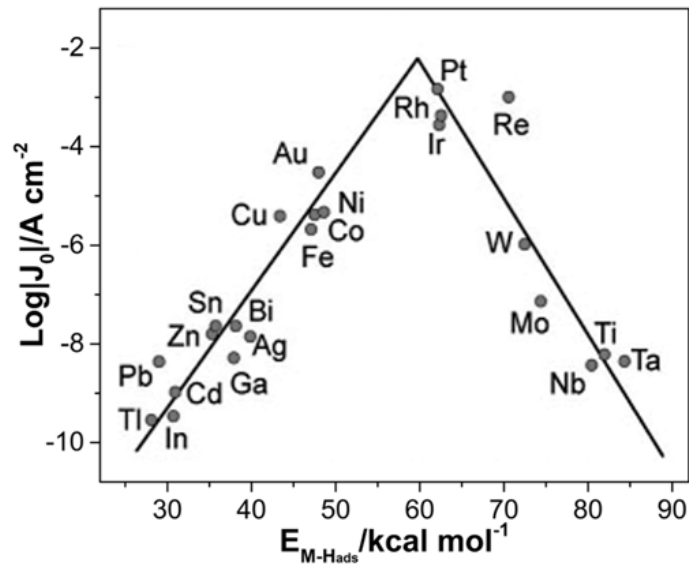
Şekil 1.8'de bakır-su sistemine ait potansiyel-pH denge diyagramı gösterilmiştir. Bu diyagram bakırın farklı pH ve potansiyel değerlerindeki oksit tabakası ile ilgili bilgiler vermektedir (Pourbaix, 1966). Bazı ortamlarda bakır yüzeyi oksit tabakasıyla kaplanırken, asidik ortamlarda bakır çözüme geçmektedir. pH = 4 iken bakır elektrot 0,1 V'ta Cu^+ ve pH = 2 iken 0,3 V'ta Cu^2 şeklinde çözüme geçmektedir. pH = 9'da ve 0,15 V'ta iken elektrot yüzeyinde oksitlenme başlamıştır. Artan potansiyel ile birlikte farklı bakır bileşikleri (Cu_2O ve CuO) oluşabilmektedir. Bakırın, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bileşiği bazı bölgelerde oluşmaktadır ve kararsızdır. Bununla birlikte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'nin CuO 'e dönüşümüne oldukça sık rastlanmaktadır.

1.4. Elektrokataliz

Genel bir tanım olarak katalizör, bir kimyasal tepkime sonucunda değişmeden kalan ve tepkimenin hızını artıran maddelerdir. Burada bahsedilen değişme fiziksel değil, kimyasal değişmedir. Yani tepkime sonucunda katalizörlerin fiziksel yapıları değişse de kimyasal özellikleri değişmemektedir. Elektrokataliz ise artan potansiyel karşısında reaksiyon hızındaki artış olarak tanımlanabilir. Elektrotlar, elektrokimyasal tepkimelerde katalizör

olarak görev yaparlar. Tepkime sonunda elektrot yüzeyinde birikme ya da korozyon meydana gelmiyorsa kimyasal yapılarında bir değişiklik olmuyor demektir. Bu durumda elektrot, yük transfer reaksiyonunda katalizör görevi üstlenmiş olur. Yük transfer reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan elektroda elektrokatalizör ya da yük transfer katalizörü adı verilmektedir.

Fermi dinamiği, metallerin elektrokatalitik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Volkan eğrisinden faydalanılarak metallerin katalitik etki gösterebilecek özellikleri hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Enerji bandındaki elektronların sahip olabileceği kinetik enerji Fermi Enerjisi (E_f) olarak tanımlanmaktadır. Bir başka ifadeyle metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi Enerjisidir. Elektrot metalinin yük değişimi akım yoğunluğunun yüksek olması, elektrokatalitik özelliğinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Bazı metallerin yük değişimi akım yoğunluklarına karşılık gelen M-H bağ enerjileri grafik haline getirilmiş ve Şekil 1.9'da Volkan eğrisi olarak gösterilmiştir. Bu grafikten anlaşılacağı gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu önce artmakta sonra da azalmaktadır. Yük değişimi akım yoğunluğu en yüksek olan metaller grafikte en üstte gösterilen platin, altın, nikel, rodyum vb. metallerdir. Bu metallerin elektrokataliz özelliklerinin de yüksek olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür (Fang vd., 2018).



Şekil 1.9. Volkan Eğrisi

Elektrokatalizde potansiyelin reaksiyon hızı üzerindeki etkisi oldukça fazladır. Aşırı gerilimin artmasıyla reaksiyon hızı birkaç kat artırılabilir. ΔG_{η} aşırı gerilim altındaki aktivasyon enerjisini ΔG° ise aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_{\eta} = \Delta G^{\circ} - \alpha n F \quad (1.10.)$$

bağıntısı yazılabilir.

Formül 1.10'da, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısıdır. Buradan anlaşılacağı gibi aşırı gerilimde yapılacak değişikliklerle reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkin bir şekilde kontrol etmek mümkün olabilmektedir. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir.

Elektrot olarak kullanılan bir metal, elektrot reaksiyonu sırasında ya da öncesinde reaksiyon hızını artırabilir. Sabit bir aşırı gerilimde akım yoğunluğunu yükselterek reaksiyon hızını artırır. Bu aktivasyon iki şekilde yapılabilir. İlk yöntem elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulamaktır. İkinci yöntem ise ultrasonik ışımaya kullanmaktır. Elektrokimyasal sistemlerde ortam sistem verimine doğrudan etki edebilmektedir. Ortam bileşenlerinin direncinin düşük olması beklenmektedir. Çözelti direncini düşürerek iletkenliğin sağlanması akım yoğunluğunu artıracaktır. Bunu sağlayabilmek için destek elektrolit olarak tanımlanan iletkenliği artırıcı iyonlar ortama dahil edilebilmektedir. Bu iyonlar gerilim azaltıcı alaşım katkıları ve değerli iyon halinde bulunabilen maddeler olarak iki gruba ayrılabilir. Destek elektrolit iyonlarına Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^{+} , Ti^{4+}/Ti^{3+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} örnek olarak gösterilebilir.

Sistemdeki en yüksek reaksiyon hızı elektrot yüzeyinde gerçekleşen difüzyonla kontrol edilmektedir. Bu hız limit akım yoğunluğu ile ifade edilmekte olup formül 1.20'de gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$i_l = \frac{DnF}{\delta} C \quad (1.11.)$$

Bu formülde, D : difüzyon katsayısı, δ difüz tabaka kalınlığı ve C : derişimi göstermektedir.

Yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanı prosesi ekonomik hale getirmektedir. Genel olarak birim alandaki akım çözelti karıştırılarak artırılabilir. Karıştırılma işlemi ile δ 0,05 cm'nin altına düşürülebilir. Böylece limit akım yoğunluğu 0,5 A.cm⁻² olmaktadır. Çözeltiyi karıştırmak ve çözeltinin hareket etmesini sağlamak için dinamik bir sistem kurmak gerekmektedir. Aynı zamanda bu işlem akım yoğunluğunu istenen seviyeye kadar yükseltmemektedir. Bu yüzden bir yöntem olarak daha yüksek yüzey alanı sağlayan gözenekli elektrotlar kullanılmaktadır. Bu tür elektrotlarda δ oldukça düşük değerler almakta ve akım yoğunluğu yükselmektedir (Bockris vd., 1977).

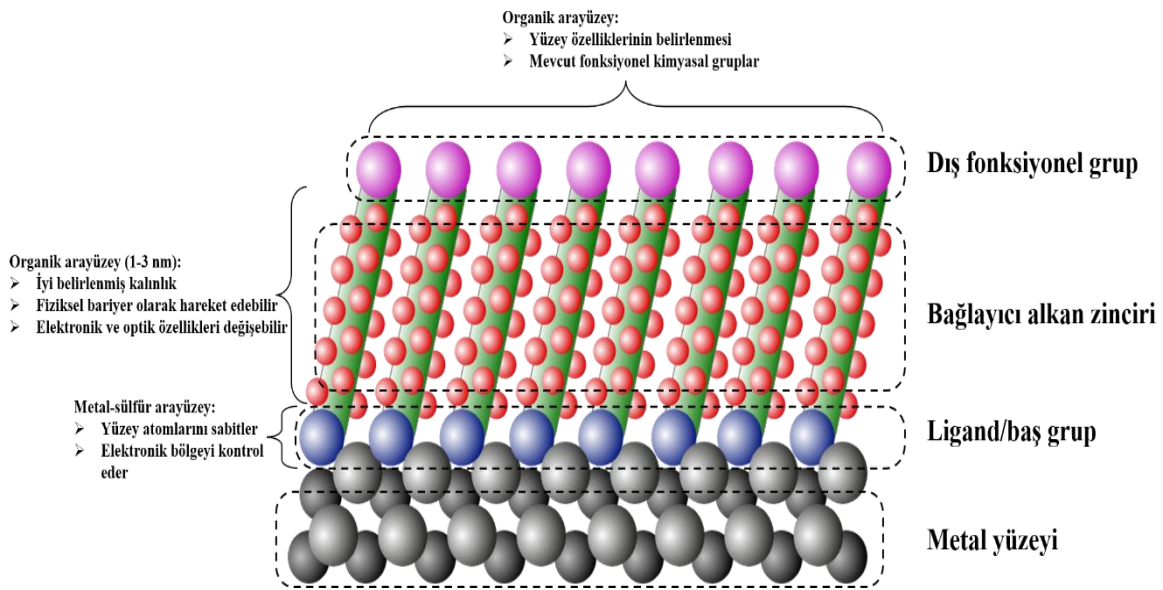
1.5. Kendiliğinden Oluşan Tek Tabakalı Filmler

Atomların ve moleküllerin bir madde yüzeyinde birikmesi ve bu birikmenin simetrik ve geometrik olarak tekrarlanması "kendiliğinden oluşma" olarak adlandırılmaktadır. SAM filmler ise aktif bir sürfaktanın metal yüzey üzerinde adsorpsiyonu ile oluşturulan düzenli moleküler yapılardır. Bu filmler; elde etme kolaylığı, metal yüzeye sıkıca tutunması ve çeşitli özelliklere sahip bileşiklerin oluşturulabilmesi gibi bazı avantajlara sahiptirler (Love vd., 2005). Elektronik cihaz boyutlarının azaltılmasına yönelik artan talep, malzeme bilimi araştırmacılarını, SAM filmlerinin iletkenlik, ıslanabilirlik, korozyon koruma yetenekleri gibi fiziksel özellikleri ile oluşumları ve potansiyel uygulamaları dahil olmak üzere çeşitli özellikleri üzerinde yoğun araştırmalar yapmaya yöneltmiştir (Arya vd., 2009).

1.5.1. SAM Filmlerin Yapısı

Adsorbe edilebilen maddeler metal veya metal oksit ile ortam arasındaki arayüzün serbest enerjisini düşürdüğü için metallerin ve metal oksitlerin çıplak yüzeyleri, SAM oluşturmaya uygun organik malzemeleri kolayca adsorbe etme eğilimindedir. Bu adsorbe edilen maddeler ayrıca; korozyona karşı fiziksel veya elektrostatik bir bariyer görevi görebilme, yüzey atomlarının reaktivitesini azaltabilme veya elektriksel olarak yalıtkan bir film görevi görebilme gibi metallerin ve metal oksitlerin nanoyapılarının stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir.

Teknik olarak SAM filmler; içerisinde adsorbsiyon özelliğine sahip molekül bulunan organik çözücü veya suya bir metalin daldırılmasıyla, metal üzerinde kendiliğinden oluşan ince organik tabakalardır. Bu tabakalarda, yüzey aktif baş metal yüzeyine sıkıca tutunmuştur. Tabakanın dış bölümü ise kuyruk gruptan oluşmaktadır. Yapısal özelliklere ait gösterim Şekil 1.10'da verilmiştir. SAM filmlerin yüzeydeki yoğunluğunu ve yapısını; yüzey ile moleküller arasındaki, Van der Waals kuvvetleri, bağ yapmamış elektronlar, elektrostatik etkileşimler sonucu oluşan farklı bağ gibi etkileşimler belirlemektedir.



Şekil 1.10. SAM filmin yapısal özellikleri (Love vd., 2005)

Uygun yüzey üzerinde oluşturulan SAM filmler yüzeyin ıslanma, yapışma ve sürtünme gibi özelliklerine olumlu katkıda bulunurlar. Bu filmler elektronik komponentlerde biyoteknoloji, nanoteknoloji ve korozyon koruması alanlarında olağanüstü potansiyel uygulamalar sağlar (Salcı ve Solmaz, 2018).

1.5.2. SAM Filmler İçin Uygun Substratlar

Üzerinde SAM'in oluştuğu yüzey ve bu yüzeyi destekleyen fiziksel nesne genellikle "substrat" olarak adlandırılmaktadır. Substrat türleri, düzlemsel yüzeylerden (ince metal filmler, metal folyolar, cam veya silikon levhalar) pürüzlü nano yapılara (kolloidler, nanokristaller, nanoçubuklar) kadar çeşitlilik göstermektedir. Düzlemsel substratlar,

hazırlanması kolay ve yansıma absorpsiyon kızılötesi spektroskopisi (RAIRS), Raman spektroskopisi gibi yüzey analizi ve spektroskopik fiziksel karakterizasyon teknikleri ile uyumlu oldukları için SAM'lerin yüzey özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Alkanetiyollerden oluşturulan SAM'ler için en yaygın düzlemsel substratlar, silikon disk plakalar, cam, mika veya plastik substratlar üzerinde desteklenen ince metal filmlerdir. Bu substratların; fiziksel buhar depozisyon yöntemleri, elektrodpozisyon veya akımsız depozisyon ile hazırlanması kolaydır. Fiziksel buhar depozisyonu ve elektrodpozisyon, yöntemi ile çok çeşitli metallere (altın, gümüş, bakır, paladyum, platin ve nikel dahil) ve alaşımlardan ince filmler üretebilmektedir. Üzerinde en çok çalışılan SAM kategorisi alkanetiyollerin altın, gümüş, bakır, paladyum, platin ve cıva üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilmektedir. En kapsamlı olarak incelenen SAM sınıfı, alkanetiyollerin altın, gümüş, bakır, paladyum, platin ve cıva üzerindeki adsorpsiyonundan türetilir. Tiyollerin asil metallere yüzeylerine olan yüksek afinitesi, açıkta kalan arayüzde faydalı ve değiştirilebilir kimyasal işlevselliklere sahip belirgin organik yüzeyler üretmeyi mümkün kılmaktadır.

Yoğun, metal yüzeyine iyi tutunmuş ve kompakt yapılı SAM filmlerin elde edilmesinde substrat olarak kullanılan metallere biri de bakırdır. Bakır iyi elektriksel ve termal özelliklerinden dolayı elektronik bileşenlerde, kablolamada, ısı iletkenlerinde, ısı eşanjörlerinde ve boru hatlarında kullanılan nispeten düşük maliyetli bir metaldir. Ancak bu üstün özelliklerinin yanında açık havada kolayca oksitlenmesi ve özellikler klorür içeren ortamlarda hızla korozyona uğraması bu metalin kullanımını sınırlandıran dezavantajlardır. Bakır oksitlerin oluşumu elektriksel, termal ve mekanik özelliklerini olumsuz etkilediğinden bakırın korozyonu özellikle mikroelektronik uygulamalarda ciddi sorunlara neden olmaktadır (Solmaz vd., 2011). Bakırın korozyona uğramasının beraberinde getirdiği dezavantajları bertaraf etmek adına SAM filmler umut vadetmektedir. Son zamanlarda bu filmlerin, metallere korozyondan korumak amacıyla kullanımını oldukça popüler hale gelmiştir. SAM filmler metallere aşındırıcı ortam arasında bir bariyer oluşturarak metalin korozyondan korunmasına yardımcı olurlar (Hosseinpour vd., 2016).

1.5.3. SAM Filmler İçin Uygun Çözücü

SAM filmi elde etmede kullanılan en yaygın çözücülerden bir tanesi etanoldür. Etanol dışında çözücüler içeren alkanetiyollerin çözeltilerinden oluşturulan SAM'lerin sınırlayıcı kütle kapsamı ve ıslanabilirliği, etanolik çözeltilerden oluşturulardan önemli ölçüde farklılık göstermemektedir. Değişken zincir uzunluğuna ve polar karaktere sahip çeşitli alkanetiyolleri çözmesi, ucuz olması, yüksek saflıkta bulunabilmesi ve düşük toksikliğe sahip olması etanolün yaygın olarak kullanılmasına katkı sağlamıştır. SAM film elde etmede kullanılacak bir çözücünün proses kinetiği ve birleşim mekanizması üzerindeki etkileri oldukça karmaşıktır ve yeterince anlaşılmamıştır. Çözücü; tiyollerin adsorpsiyonunu yöneten dinamik dengeye, prosesin termodinamiğini ve kinetiğini karmaşıklaştıran çözücü-substrat ve çözücü-adsorbat etkileşimleri gibi ek parametreler eklemektedir. Tiyollerin adsorpsiyonundan önce çözücü moleküllerinin yüzeyden uzaklaştırılması gerektiğinden, çözücü-substrat etkileşimi tiyollerin çözeltiden adsorpsiyon hızını azaltabilmektedir (Yamada vd., 1999).

Yapılan bazı çalışmalar SAM film oluşum hızının heptan ve hegzan gibi bazı polar olmayan çözücülerde etanole göre daha hızlı olmaktadır (Peterlinz ve Georgiadis, 1996). Uzun hidrokarbon zincirlerine sahip heksadekan ve dodekanın çözücü olarak kullanıldığı durumlarda SAM film oluşum hızı, etanollü çözeltilerinki ile kıyaslanacak ölçüde azaltılmaktadır. Hidrokarbon içeren çözücüler, bazı durumlarda SAM oluşum kinetiğine katkı sağlayabilir, bu çözeltilerdeki güçlü çözücü-adsorbat etkileşimleri, alkanetiyollerden oluşturulan SAM'lerin yüzey üzerinde dizilmesini engelleyebilmektedir (Yamada vd., 1999).

1.5.4. SAM Filmlerin Avantajları

SAM filmlerin yapısından kaynaklanan önemli avantajları bulunmaktadır. Bu avantajların başında SAM filmlerin elde edilmesindeki kolaylık gelmektedir. Basit bir kimyasal adsorpsiyon işlemi ile yüzeye sıkıca tutunması ve yoğun bir tabaka oluşturması, prosesteki parametrelerin değiştirilmesi ile film kalınlığının kontrol edilebilmesi, yüzeyde oluşturulan filmin metal davranışını değiştirebilmesi, tutunduğu metal yüzeyi korozyondan koruyabilmesi (Li vd., 2009) başlıca avantajları arasında sayılabilmektedir.

1.6. Çalışmanın Amacı

Başta platin olmak üzere literatürde farklı değerli metallere geliştirilen elektrokatalizörler bulunmaktadır. Ancak bu metallere elde edilmesi güç ve maliyetlerinin yüksek olması ve aynı zamanda anot reaksiyon kinetiğinin düşük olması dolayısıyla yakıt pilleri halen ticarileşmekten ve yaygınlaşmaktan uzaktır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için yeni elektrokatalizör arayış ve çalışmaları devam etmektedir.

Yakıt pilleri nispeten temiz ve çevreyi daha az kirleten yenilenebilir enerji üretim aracı olsa da başta elektrokatalizörler olmak üzere yakıt pili bileşenlerinin üretiminde kullanılan metallere ve bunların alaşımları, kullanım ömürleri dolduktan sonra çevreye tekrar atık olarak dönmektedirler. Bu sebeple yakıt pillerinde kullanılan metal miktarının en aza indirilmesi çevreye verilen zararı azaltacak ve bu cihazların daha temiz enerji elde etme aracı olmasını sağlayacaktır.

Organik atıkların elektrokatalizör üretiminde kullanılan değerli metallere alternatif olarak kullanılması, ticari ve çevresel olarak bir dizi faydayı beraberinde getireceği düşünülebilir. Bunlar; organik atık geri dönüşüm tesislerinin rantabilitesinin artması, bu alana yapılacak yatırımların artması dolayısıyla geri dönüşüm tesislerinin yaygınlaşması, çevreye bırakılan organik atıkların doğal yollar yerine endüstriyel tekniklerle bertaraf edilmesi ve çevreye verilen zararın en aza indirilmesi, yakıt pillerinde kullanılan değerli metal miktarının azalması dolayısıyla maliyetlerin düşmesi ve bu cihazların yaygınlaşmasının önünün açılması olarak sıralanabilir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde yer verilen literatür çalışmalarına bakıldığında, organik atıkların elektrokatalizör alternatifleri olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar mevcut ise de mango gibi ülkemizde de yetiştiriciliği yapılan ve ticari değeri her geçen gün artan bir meyvenin bu çalışmalara konu olmadığı görülmektedir. Yapılan bu çalışmada mango çekirdeğinden elde edilen organik materyalin bakır substrat yüzeyine SAM yöntemiyle kaplanarak yeni bir elektrokatalizör (Cu/MC-SAM) elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bu yeni ve çevreye duyarlı elektrokatalizörün metanol oksidasyon reaksiyonuna yönelik katalitik aktivitesinin üst seviyede olması hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Franceschini ve arkadaşları 2D-heksagonal yapıya sahip yüksek aktiviteli mezogözenekli Pt/Ru katalizörleri, bir üç bloklu polietilen oksit kopolimer şablonu kullanılarak sentezlediler. Düzenli bir gözenek dizisi ile Pt/Ru katalizörlerinin metanol oksidasyon reaksiyonu için normalleştirilmiş kütle aktiviteleri, nanopartiküle edilmiş Pt/Ru katalizörlerine oranla daha yüksek olduğunu gözlemlediler. Sonuçlar, katalizör performansının gözenek boyutuna bağlı olduğunu gösterdi. Gözenek boyutunun katalizör performansı üzerindeki etkisi, metanolün geniş gözenekler içindeki aktif alanlara daha fazla erişilebilirliği ile ilgili olduğu, mezogözenekli katalizöre kıyasla metanolün toplam kalış süresinin arttığını gözlemlediler (Franceschini vd., 2013).

Şahin ve Kardaş yaptıkları çalışmada kobalt ile modifiye edilmiş nikel-çinko katalizörü CuNi(Zn)Co, elektrodepozisyon tekniği kullanarak bir bakır substrat üzerinde hazırladılar. Metanol oksidasyonu için katalitik etkinliği, döngüsel voltametri, kronoamperometri ve kronopotansiyometri teknikleriyle incelediler. Oksidasyon kinetik parametreleri olan aktivasyon enerjisi, yüzeydeki aktif türler ve hız sabiti, farklı metanol konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen döngüsel voltamogramlardan belirlendi. Sonuçlar, Ni(Zn)Co katalizörünün, alkali ortamda metanol elektrooksidasyonu için bir kompozit katalizör olarak Ni, Co ve NiZn kaplamalarından daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Altunbaş Şahin ve Kardaş, 2013).

Hsieh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada grafeni, sodyum tetrahidridoborat kullanılarak grafen oksit filmlerinin indirgenmesiyle elde ettiler. Pt/grafen nanokompozitleri daha yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanı ($159.48 \text{ m}^2/\text{g}$) ve CO'ya karşı daha iyi tolerans gösterdi, bu nedenle metanolün oksidasyonuna ve oksijenin indirgenmesine karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Bu sonuçların, çok yüksek Pt yüklemesinden ve grafen nano-tabakalar üzerinde düzgün bir şekilde dağılmış Pt nanopartiküllerin küçük boyutlu olmasından kaynaklanabileceğini buldular (Hsieh vd., 2013).

Papaioannou ve arkadaşları çalışmalarında Pt-Ir ikili elektrotları DC magnetron püskürtme yöntemiyle hazırladılar ve X-Işını Difraksiyonu, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, elektrokimyasal teknikler ve CO sıyırma deneyi ile karakterize ettiler. %80'e varan Ir katkısının elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanında bir artışa ve metanol elektrooksidasyon reaksiyonunda daha iyi bir elektro katalitik performansa neden olduğunu buldular. Bu sonuçları, CO sıyırma deneyleriyle ve ayrıca elektrotların tek bölmeli bir hücrede anot olarak kullanıldığı metanol oksidasyonu ile doğruladılar. Daha düşük Pt yüklü elektrot (%20), saf Pt anodundan daha iyi elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Ir yükleme elektrotlarının gözlemlenen daha yüksek performansları, Pt-Ir ikili elektrotlarının gelişmiş aktif yüzey alanı ile Pt ve Ir atomları arasındaki elektronik etkileşimlere atfedilmiştir (Papaioannou vd., 2013).

Karimi ve arkadaşları fulleren yapıdaki camsı karbon materyalini platin, rutenyum, kalay ve tungsten nanoparçacıkları ile modifiye ettiler. Fulleren üzerindeki nanoparçacık boyutları ortalama olarak 5-8 nm idi. Elde ettikleri modifiye edilmiş yapıların yakıt pilleri için metanol oksidasyonuna katkısını döngüsel voltametri kullanarak araştırdılar. Elektrokimyasal ölçümlerden elde ettikleri sonuçları benzer katalizörlerle karşılaştırdılar ve Pt/Ru/Sn/W fulleren'in DMYP'ler için iyi bir elektrokatalizör adayı olduğunu bildirdiler (Karimi vd., 2013).

Shironita ve arkadaşları DMYP'ler için püskürtme tekniği ile hazırladıkları Pt-Ru-C elektrodu geliştirdiler. Metanol elektrooksidasyon reaksiyonu için Pt ve Pt-Ru püskürtmeli elektrotlarla karşılaştırdılar. Spesifik bir atomik orana sahip hazırladıkları Pt-Ru-C elektrodun, yakıt olarak metanole O₂ ilavesi ile dikkate değer bir metanol oksidasyon performansı gösterdiğini bildirdiler (Shironita vd., 2013).

Zhao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 3 boyutlu yapıya sahip çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) üzerine elektrodepozisyon tekniği ile Pt, PtRu ve PtRuNi çöktürdüler. Elde ettikleri yeni katalizörlerin metanol oksidasyon reaksiyonuna katkılarını belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniğini kullandılar. PtRuNi/MWCNT katalizörünü PtRu/MWCNT ve PtNi/MWCNT ile kıyasladılar. Sonuçlar PtRuNi/MWCNT katalizörünün metanol oksidasyonuna katalitik etkisi diğer iki katalizöre göre daha iyi seviyede olduğunu gösterdi (Zhao vd., 2014).

Abdel-Karim ve arkadaşları Ni-Co alaşımının paslanmaz çelik substrat üzerinde elektro depozisyon yöntemi kullanılarak çöktürülmesiyle doğrudan metanollü yakıt pili için bir elektrokatalitik elektrot yüzeyi geliştirildiler. Çökeltme akım yoğunluğunun yanı sıra çökeltme süresinin de azaltılması ile daha düşük Co oranlı Ni-Co alaşımı elde ettiler. Kaplanmış elektrotların elektrokatalitik aktivitesini, anodik solüsyonda potansiyodinamik polarizasyon testi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve döngüsel voltametri testleri ile karakterize ettiler. Polarizasyon çalışması, çıplak paslanmaz çeliğe kıyasla kaplanmış elektrot için çok daha yüksek akım yoğunluğu gösterdi. 1 M metil alkol asidik çözeltisindeki elektrokimyasal empedans spektroskopisi testine göre kaplanmış numunenin polarizasyon direncinin çıplak substrata göre çok daha düşük olduğu bulundu. Döngüsel voltametri testinin sonuçları, çıplak substrata kıyasla alkol oksidasyonu ve oksijen indirgenmesi için daha yüksek pikler gösterdi. Arttırılmış etkili yüzey alanına sahip alaşım kaplaması, elektrotların elektrokatalitik aktivitesinde artışa yol açmıştır. 30 dakika süreyle 50 ve 80 mA.cm⁻² akım yoğunluklarında (%15-16 Co) çöktürülen alaşımların, diğer biriktirme koşulları altında olanlara göre daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu gözlemlenildi (Abdel-Karim vd., 2018).

Erenler ve Ülke yaptıkları çalışmada mikrobiyal yakıt hücrelerinde substrat olarak gıda atıkları kullanmışlardır. Gıda sanayi atık sularının arıtılması ile enerji geri kazanımını amaçlamışlardır. Çalışmada; peynir altı suyu, melas, zeytin karasuyu kullanılmıştır. Özel olarak tasarladıkları mikrobiyal yakıt hücresi kullanılarak elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilmiştir. Atıksular arasında en yüksek verimi maksimum olarak 0,54 V elektrik üretimi ile Melas'ta ölçtüler (Erenler ve Ülke, 2018).

Salcı, Şahin ve Solmaz yaptıkları çalışmalarda; nikel ile modifiye edilmiş rodanin (Rh) kendiliğinden biriken tek katman filmleri (Rh-SAM/Ni), bakır üzerinde metanol içeren 10.0 mM Rh'den ürettiler. Rh-SAM/Ni elektrodunun metanol oksidasyon aktivitesi, birçok elektrokimyasal teknik kullanarak 0.1 M KOH solüsyonu içeren 1.0 M metanol içinde test ettiler. Sonuçlar, düzenli ve gayet homojen dağılmış Rh-SAM filmlerinin bakır yüzey üzerine kaplandığını göstermiştir. Bakır yüzey, Rh-SAM/Ni çok katmanlı film ile kaplanarak metanol elektrooksidasyon reaksiyonunun hızı artırılabilir. Arttırılmış aktivite, metanolün adsorpsiyonu ve oksidasyonu için yüzey üzerinde artan aktif bölgelerin yanı sıra, prosesin adsorbe edilmiş ara maddelerinin oksidasyonunu veya desorpsiyonunu

kolaylaştırmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Rh-SAM katmanının, DMYP anotlarını imal etmek için aday destekleyici malzeme olabileceğini önermişlerdir (Salcı vd., 2019).

Bhuvanendran ve arkadaşları Pt₂Ir/MWCNT (çok duvarlı karbon nanotüpler) nano yapılı elektrokatalizörü herhangi bir yüzey aktif madde olmadan sulu ortamda tek kap kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırladılar. Bu katalizörün metanol oksidasyonuna katalitik etkisini ortaya koymak için elde edilen elektrokimyasal ölçümleri ve yüzey karakterizasyonu sonuçlarını Pt₂Ir ile kıyasladılar. Elde edilen sonuçlarda Pt₂Ir'a kıyasla Pt₂Ir/MWCNT'de aktif yüzeylerin daha fazla olduğunu, tepe akım yoğunluklarının daha iyi seviyede olduğunu gözlemladiler. Sonuç olarak Pt₂Ir/MWCNT'nin metanol oksidasyonundaki yüksek katalitik etkisini Pt'nin iyi elektronik özellikleri ve elde edilen katalizörün nanotüp yapısı ile açıkladılar (Bhuvanendran vd., 2020).

Byun ve arkadaşları TiN substrat üzerine elektrodpozisyon yöntemiyle kademeli bir şekilde Pt çöktürdüler. Elde ettikleri farklı Pt yükleme seviyelerine sahip katalizörlerin metanol oksidasyonuna katkılarını belirlemek için birbirleriyle kıyasladılar. Sonuçlar, metanol oksidasyon reaksiyonu işleminde artan Pt miktarının üstün katalitik aktivite sağladığını gösterdi (Byun vd., 2020).

Haskül ve arkadaşları metanol oksidasyonunda çok önemli bir rol oynayan daha geniş bir spesifik yüzey alanı elde etmek için anotlama yöntemiyle çok düzenli gözenekli titanyum dioksit nanotüp (TiO₂-NT) yüzeyleri hazırladılar. Yüksek özgül yüzey alanı elde ettikten sonra, TiO₂-NT yüzeyinde çok az miktarda Nikel (Ni) nanoparçacıkları biriktirdiler ve metanol elektro-oksidasyon davranışlarını incelediler. TiO₂-NT yüzeyinin nikel ile modifiye edilmesi sonucunda metanol oksidasyon piklerinin görüldüğünü aktivasyon enerjisinin düştüğünü, yük transfer direncinin azaldığını ve zamanla kararlılığın arttığını bildirdiler (Haskul vd., 2020).

El-Hallag ve arkadaşları grafit üzerine farklı çözücü ortamları kullanarak Ni çöktürdüler. Nano-Ni filmlerin elektrodpozisyon işlemini ve elektrokatalitik davranışlarını sırasıyla kronoamperometri ve döngüsel voltametri teknikleri kullanılarak gerçekleştirdiler. Etalin ve asetatın çözücü olarak kullanıldığı bu çalışmada elde ettikleri katalizörlerin metanol

oksidasyon reaksiyonuna etkilerini birbirleriyle karşılaştırdılar. Elde edilen sonuçlar etalinden elde edilen Ni tortularının metanol oksidasyonu için daha fazla akım yoğunluğu verdiğini gösterdi (El-Hallag vd., 2021).

J.Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ucuz katalizörler kullanan alkali yakıt hücresi geliştirmişlerdir. Şekerli gazlı içecekler ve farklı meyvelerden elde ettikleri meyve sularını yakıt olarak kullandıkları çalışmada elde ettikleri akım yoğunluğu değerlerinin, daha önce mikrobiyal yakıt hücreleri için bildirilen değerlerden 10 kat daha fazla olduğunu gördüler (J. Wang vd., 2021).

Akula ve arkadaşları nar kabuklarından elde ettikleri gözenekli karbon tabakaya N ve F atomları katkılayarak doğrudan etanol yakıt pili için bir katalizör geliştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada elde ettikleri katalizöre N-F/PGRC adını verdiler. N-F/PGRC katalizörü, hem alkali hem de asidik ortamda oksijen oluşum reaksiyonu aktivitesinde herhangi bir bozulma olmaksızın metanole mutlak tolerans ve daha uzun stabilite göstermiş ve muhtemel metal içermeyen yakıt pili katalizörü olabileceğini görmüşlerdir (Akula vd., 2021).

İshak ve arkadaşları bitki özlerinde bulunan aktif biyomoleküller tarafından işlevselleştirilmiş ve biyo-indirgeme yoluyla Pt nanopartikül (Pt-NP) kümelerinden yeni bir biyojenik katalizör elde ettiler. Sonuçları diğer indirgeyici ajanlara sahip kimyasal maddelerle karşılaştırdılar. Şeker kamışı küspesi kullanılarak elde ettikleri Pt-NP'lerin, diğer Pt-NP'lere ve ticari platine göre daha yüksek aktif alanlara sahip olduğunu gözlemlədiler. Bu sonucu şeker kamışı küspesinin bitki özü içindeki fonksiyonel organik moleküllerin stabilize edici ve işlevselleştirilmiş etkisine atfettiler (Ishak vd., 2021).

Xiang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada elektrodpozisyon ve magnetron püskürtme yöntemiyle bir Pd/ZnO/Ni hiyerarşik gözenekli dizi film katalizörü sentezlediler. Yapısal karakterizasyonda, bir Pd nanoparçacık tabakasının, ZnO/Ni sıralı çanak benzeri mikro/nano dizi film üzerinde düzgün bir şekilde oluştuğunu gözlemlədiler. Sentezlenen katalizörün metanol oksidasyonuna yönelik yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucu Pd/ZnO/Ni gözenekli dizinin akım yoğunluğunu 130.1 mA cm^{-2} buldular. Gözenekli

dizinin ticari Pt/C'den 6 kata kadar daha fazla aktif sahalara sahip olduğunu bildirdiler (Xiang vd., 2021).

Urbanczyk ve arkadaşları yük transferini kolaylaştıran ve arttırılmış malzeme dağılımını destekleyen bir karbon nanomalzeme olan grafen üzerine, metanol elektrooksidasyonuna yönelik katalitik özellikler sergileyen nikel ve kobaltı hazırladılar. Hazırladıkları bu katalizörde nikel ve kobaltın bulunmasının daha fazla aktif bölgenin elde edilmesine yol açtığını ve malzemenin artan elektroaktivitesine katkıda bulunduğunu gözlemlediler. Ayrıca, karbon nanomalzemelerin (grafen) eklenmesinin, yük transfer direncini düşürerek ve aktif yüzey alanını genişleterek bu özelliğin daha da geliştirdiğini bildirdiler (Urbańczyk vd., 2021).

Zhang ve arkadaşları hazırladıkları polianilin/karbon nanotüp kompozit destek malzemesi üzerine elektrodepozisyon yöntemiyle Pt-Ru alaşımını çöktürdüler. Yüzey morfolojisi sonuçları Pt-Ru/polianilin/karbon nanotüp kompozitlerinin üç katmanlı boru şeklinde bir yapı oluşturduğunu gösterdi. Pt_{9,8}Ru₁/polianilin/karbon nanotüp katalizörünün, Pt/C, Pt-Ru/karbon nanotüp kompozitleri ve diğer Pt-Ru/polianilin/karbon nanotüp kompozitlerine kıyasla ileri taramalı metanol oksidasyonunda daha düşük tepe potansiyeli, daha uzun süreli kararlılık ve daha yüksek akım yoğunluğu ile birlikte iyi bir performans sergilediğini bildirdiler (Zhang vd., 2021).

Şahin, avokado çekirdeğinin özütünden elde ettiği organik materyali etanol içerisinde hazırlayarak bakır yüzeyinde SAM filmler hazırlamıştır. Bakır yüzeyinde SAM filmler oluşturularak hazırlanan bu katalizör (Cu/AS-SAM), bir alkali çözelti içerisinde metanol elektrooksidasyonu için anot olarak kullanılmıştır. Katalitik verimliliği artırmak için Cu/AS-SAM yüzeyine elektrodepozisyon tekniği ile nikel kaplanmıştır. Çalışmanın sonucunda; bakır yüzeyine iyi tutunmuş ve ince yapılu AS-SAM filminin olduğu, nikelin yüzeyde homojen olarak dağıldığı, Cu/AS-SAM katalizörünün metanol oksidasyon reaksiyonu için akım yoğunluğunu artırdığı, Cu/AS-SAM(Ni)'nin ise daha da artırdığı, bunun yanında Cu/AS-SAM(Ni) katalizörünün yüksek stabiliteye ve CO direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Altunbaş Şahin, 2022).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Mango Çekirdeği (MC): SAM filmlerini oluşturacak organik materyal mango çekirdeğinden elde edilmiştir.

Bakır Çubuk: Elde edilecek organik materyal, SAM filmleri olarak bakır substrat üzerine SAM tekniği ile kaplanmıştır.

Etanol: Bakır elektrot yüzeyinde homojen ve ince yapılı SAM filmlerin oluşturulmasında çözücü olarak tercih edilmiştir.

Teknik Etanol: Çözeltilerin hazırlanmasında ve elektrokimyasal deneylerde kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Teknik Aseton: Çözeltilerin hazırlanmasında ve elektrokimyasal deneylerde kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

HNO₃: Bakır elektrotların yüzeylerinin aşındırılmasında ve bakır yüzeyindeki oksitlerin temizlenmesinde 7 M'lık nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca, karşı elektrot olarak kullanılan Pt elektrotları temizlemek için HNO₃:H₂O=1:1 çözelti kullanılmıştır.

H₂SO₄: Karşı elektrot olarak kullanılan Pt elektrodun yüzeylerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Potasyum dikromat (teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Destile Su: Korozyon test çözeltisinin hazırlanmasında, elektrot ve diğer malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Ultra Saf Su: Referans elektrodun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında ve SAM filmleri hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Azot Tüpü ve Gazı: SAM film kaplamalar hazırlanırken ortamın inert olması için kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları:

Çalışma Elektrodu: Bakır (Cu), SAM kaplanmış bakır (Cu/MC-SAM)

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

Karşı Elektrot: Platin

Su banyosu (Nüve): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Termostat/Kriyostat (Lab. Compaion RW1025G): Elektrokimyasal ölçümlerin sabit bir sıcaklıkta yapılabilmesi için, sıcaklık ayarı yapılmasında kullanılmıştır.

Etüv (Nüve): SAM film kaplanmış elektrotların yüzeylerinin kurutulmasında kullanılmıştır.

Desikatör: SAM film kaplanmış elektrotların yüzeylerinin oksitlenmemesi için elektrotların muhafaza edilmesi için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: SAM film hazırlamada ve elektrokimyasal ölçümlerde homojen çözeltiler hazırlamak için çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici (Imro Propol-VTD): Bakır elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Zımpara Kağıtları (100-2000 grid): Bakır elektrotların yüzey analizleri yapılmadan önce ve SAM filmler bakır yüzeyinde oluşturulmadan önce bakır elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Cam Hücre: Üç elektrot tekniğinin kullanıldığı elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Cam Hücre: Bakır yüzeyinde SAM filmlerin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Bakır elektrodun yüzeyinin temizlenmesi ve film oluşturan bileşiklerin çözülmesi için kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 6096E): Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510): Bakır ve SAM kaplı bakır elektrotların yüzeylerinin tanımlanmasında kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): SAM kaplı bakır elektrotların yüzeylerinin elementel olarak analizlerinde kullanılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Bakır ve SAM kaplı bakır elektrotların yüzeylerinin tanımlanmasında kullanılmıştır.

DC Doğru Akım Kaynağı (GW INSTRON): Platin elektrotların yüzeylerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Metal Testere: SEM, AFM ve EDX ölçümleri için hazırlanan bakır elektrotların kesilmesi için kullanılmıştır.

Analitik Terazisi (Denver Instrument S1-234): Deneyleerde kullanılan kimyasalların tartılmasında kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Bakır Elektrot: SAM filmlerinin kullanıldığı bakır metali çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. SAM filminin kaplanacağı yüzey açıkta kalacak şekilde bakırın kalan kısmı poliestere içine gömülmüştür. Elektrotların açıkta kalan kısmı mekanik parlaticıda zımpara kâğıdı ile parlatılmıştır. Daha sonra saf su ile yıkayıp HNO₃ çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki oksitler temizlenmiştir. Sonrasında elektrodun yüzeyi tekrar saf su ile yıkayıp mutlak etanol içerisinde ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Böylece parlatma ve asit

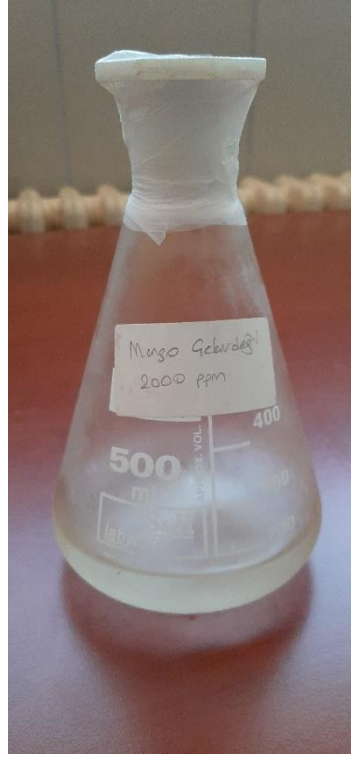
çözeltilisine daldırma işleminden sonra yüzeyde kalabilecek metal tortuları ve kalıntılar temizlenmiştir. Ultrasonik işleminden sonra yüzey tekrar metanol ile yıkanıp kurutulmuştur.

Platin Elektrot: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üç elektrot tekniğinde, karşı elektrot olarak $1 \times 1 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip Pt levha kullanılmıştır. Karşı elektrot her ölçümden sonra hazırlanan nitrik asit çözeltilisine daldırılıp, yaklaşık 10 sn bekletilip ve saf su ile yıkanarak yüzeyin temizlenmesi sağlanmıştır. Ön temizleme işleminden sonra 1:1 H_2SO_4 çözeltisi içine daldırılmış ve hidrojen gazının çıktığı uygun bir katodik akım/potansiyel uygulanarak elektrokimyasal olarak da temizlenmesi sağlanmıştır.

Referans Elektrot: Bu çalışmada ticari olarak temin edilen Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır.

3.2.2. Mango Çekirdeğinden Ekstraksiyon İşlemi

MC örneğinden 1 kg alınarak organik çözücüler ile ardışık ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen izolatlar Whatman kâğıdından süzildükten sonra yüksek vakumda döner buharlaştırıcıda organik çözücüler uygun sıcaklıkta yoğunlaştırılmıştır. İzolatları analizler ileri çalışmalarda da kullanılmak üzere $+4^\circ\text{C}$ 'de amber viallerde muhafaza edilmiştir. Zararlılardan ve besin değeri olmayan bileşenlerden ayrıştırılmış ürünler daha kaliteli olacağından ekonomik değerleri de artmıştır. Hedef fraksiyonların belirlenmesi için kuru izolatlar destile su ile süspanse edilerek ekstraksiyon (tüketme) işlemine tabi tutulmuştur. Ayırma hunisine alınan ham süspanse karışım apolardan polara doğru artan çözücü kullanılarak fraksiyonlandırılmıştır. Her bir fraksiyon ayrı ayrı toplanmış ve çözücüleri döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Bu işlemler sonunda elde edilen MC materyali Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Mango çekirdeğinden elde edilen organik materyal

3.2.3. SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri

Bu çalışmada SAM filmleri mango çekirdeğinden elde edilen organik materyal ile oluşturulmuştur. Çözücü olarak etanol kullanılmış ve madde miktarı 1000 ppm alınmıştır. SAM filmlerinin oluşturulmasında kullanılan düzeneğe ait gösterim Şekil 3.2'de verilmiştir. Uygun miktardaki organik materyal çözücü içerisinde seyreltilerek bakır elektrot üzerine SAM tekniği ile kullanılmıştır. SAM oluşum süresi ise 24 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. SAM filmlerin elde edilmesinde kullanılan düzenek

3.2.4. SAM Filmlerinin Karakterizasyonu

Bakır ve uygun koşullarda elde edilen Cu/MC-SAM elektrodunun yüzey morfolojileri aşağıda belirtilen tekniklerle karakterize edilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Bakır ve Cu/MC-SAM elektrodunun yüzey yapıları SEM kullanılarak incelenmiştir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX): Bakır ve Cu/MC-SAM elektrodunun yüzey bileşimi EDX ile incelenmiştir. Bu yöntem ile yüzeyde oluşan SAM filmlerinin oluşup oluşmadığı gözlemlenmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM): Bakır ve Cu/MC-SAM elektrodunun yüzey yapıları SEM'e ilave olarak AFM ile de incelenmiştir.

3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotların metanol elektrooksidasyona katalitik aktiviteleri 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisi içinde 298 K'de, üç elektrot tekniği ile Pt karşı elektrot, Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak aşağıdaki tekniklerle ölçülmüştür.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi: Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotlar için, EIS ölçümleri dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen ve metanolün yükseltgendiği +0,65 V potansiyelde yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında üç elektrot tekniği yardımıyla yapılmıştır.

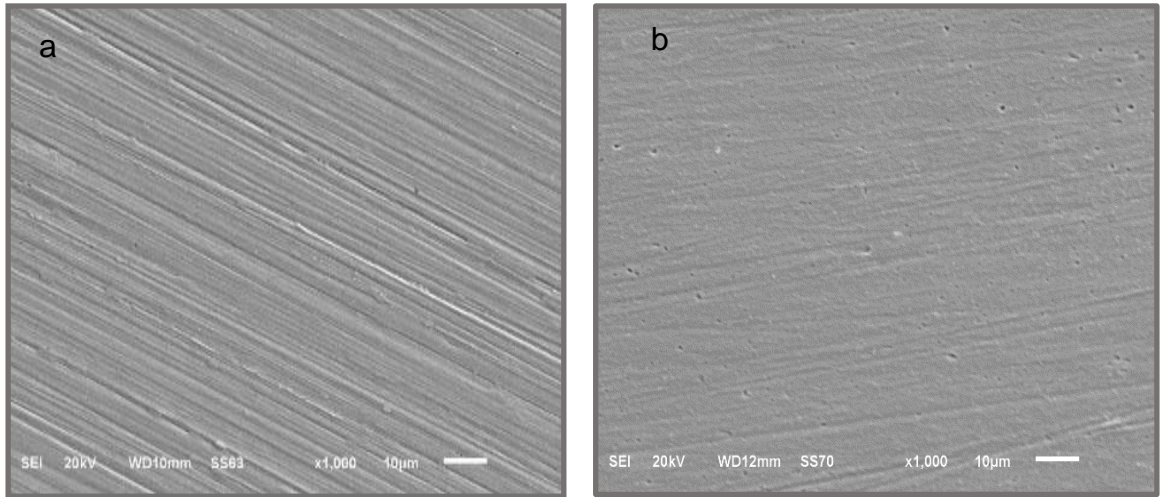
Dönüşümlü Voltametri: Dönüşümlü voltammogramlar bakır ve Cu/MC-SAM elektrot için 0,1 M KOH ve 1 M metanolün bulunduğu çözeltilerde 298 K sıcaklıkta ve 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV.s⁻¹ tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Kronoamperometri: Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotların kronoamperometri deneyleri, sabit 0,65 V'ta, 3600 saniye boyunca 1,00 M metanol içeren 0,1 M KOH ortamda yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

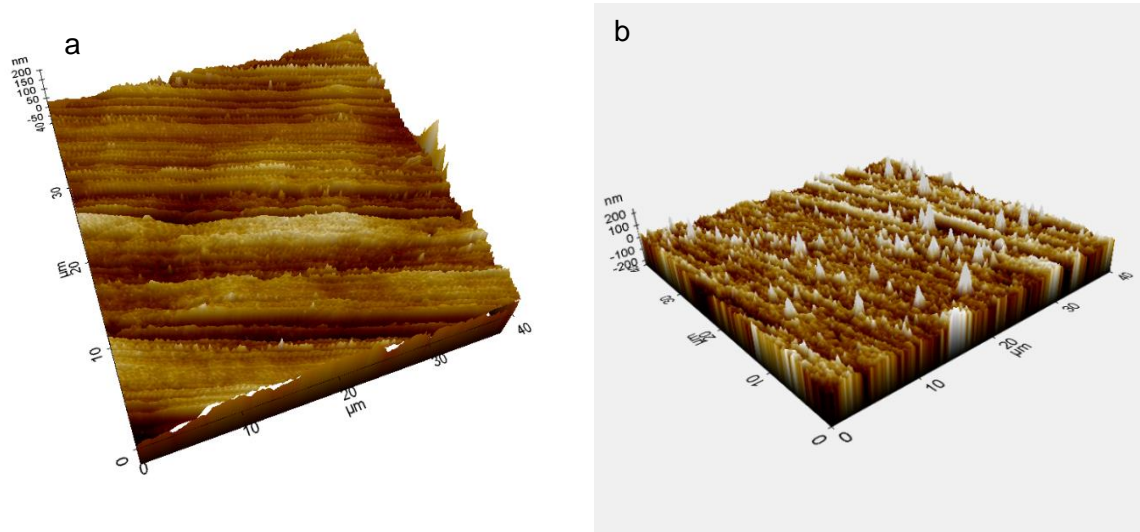
4.1. Cu/MC-SAM Elektrotların Karakterizasyonu

Şekil 4.1.a'da farklı gritlerde zımpara kâğıdı ile zımparalanmış ve saf su ile yüzeyi temizlenmiş bakır elektrodun SEM görüntüsü verilmiştir. Bakır yüzeyinde sadece zımpara izleri görülmektedir. Şekil 4.1.b'de ise Cu/MC-SAM elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir. Bakır elektroda ait SEM görüntüleri ile kıyaslandığında, yüzeyde zımparadan kaynaklı izlerin kaybolduğu görülmektedir. Bakır yüzeyi MC-SAM film ile homojen bir şekilde kaplanmıştır.



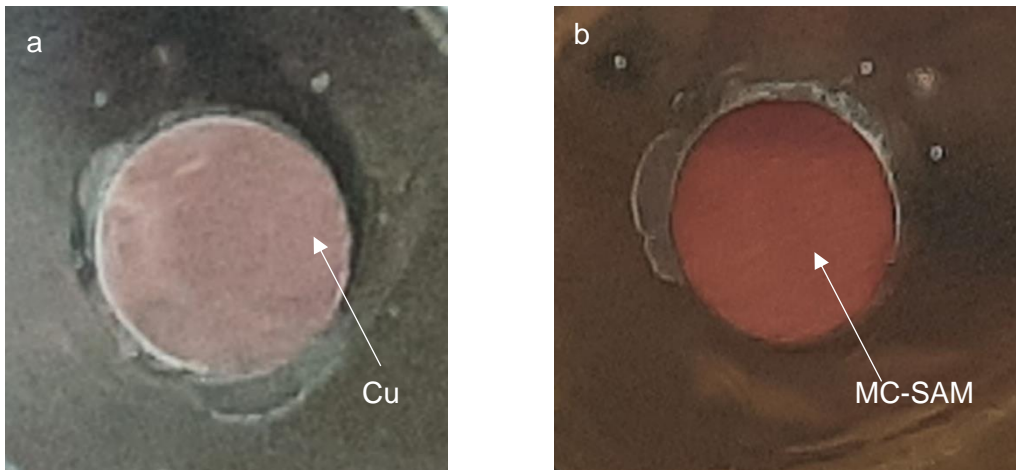
Şekil 4.1. Cu (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların SEM görüntüleri

Şekil 4.2.a ve b'de ise bakır ve Cu/MC-SAM elektrotlar için elde edilen AFM görüntüleri verilmiştir. AFM görüntüleri, SEM görüntüleri ile paralellik göstermektedir. Bakır yüzeyinde oluşan SAM film, tüm yüzeye homojen olarak kaplanmıştır.



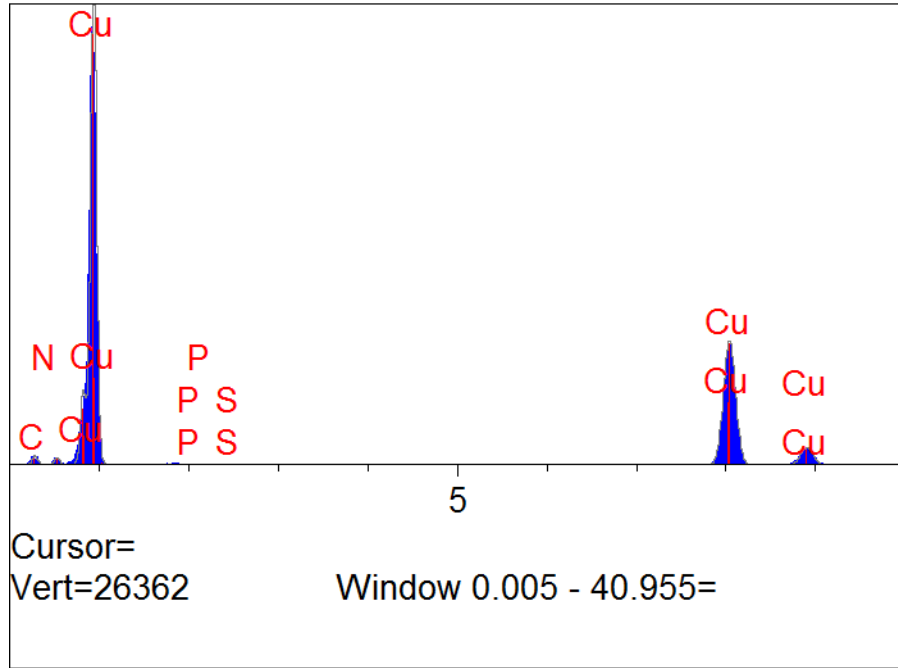
Şekil 4.2. Cu (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların AFM görüntüleri

Şekil 4.3.a ve b’de ise, kaplanmamış, saf bakır (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların yüzey fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraflardan da gördüğü gibi MC-SAM kaplı elektrot yüzeyi homojen bir şekilde kaplanmıştır. Oluşan filmin rengi pembe/mor dur. Yüzey saf bakırdan oldukça farklıdır.



Şekil 4.3. Cu (a) ve Cu/MC-SAM (b) elektrotların yüzey fotoğrafları

Cu/MC-SAM elektrot yüzeyinde oluşan filmi kanıtlamak için EDX spektrumu alınmıştır. Spektrum Şekil 4.4’de verilmiştir. Spektrumdan da görüleceği gibi, elektrot yüzeyindeki film, işlem görmemiş bakır yüzeyinden farklı olarak N, P ve S elementleri içermektedir. Bu sonuç bakır yüzeyinde bir film oluştuğunu göstermektedir.

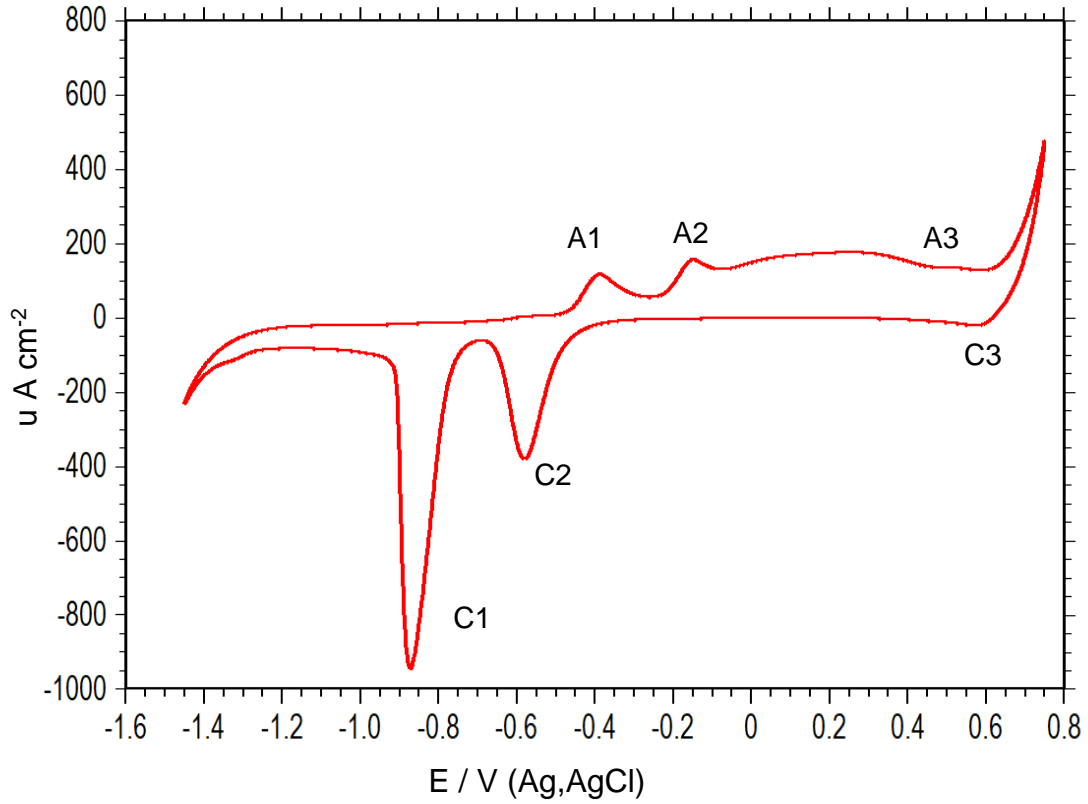


Şekil 4.4. Cu/MC-SAM elektrodun EDX spektrumu

4.2. Bakırın Alkali Ortamda Elektrokimyasal Davranışları

Bakır elektrodun alkali ortamda elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılmıştır. Bakır elektrodun 298 K'de 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.5.'de verilmiştir.

Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, anodik yönde yapılan taramada sırasıyla -0,402, -0,198 ve 0,475 V'ta üç farklı pik gözlemlenmiştir (Burke ve Collins, 1999; Altunbaş Şahin, 2012). -0,402 V'ta gözlemlenen pik Cu/Cu⁺, -0,198 V'ta gözlemlenen pik, Cu/Cu²⁺ ve Cu⁺/Cu²⁺ dönüşümlerine karşılık gelirken, 0,475 V'ta belirlenen A3 piki bakır yüzeyinde oluşan hidroksil radikalleri olarak ifade edilebilir (Burke ve Collins, 1999; Altunbaş Şahin, 2012). Bakır elektrodun 0,1 M KOH çözeltisinde anodik yönde tarama sonucunda elde edilen pikler aşağıda verilen reaksiyonlar ile tanımlanabilir (Heli vd., 2004).

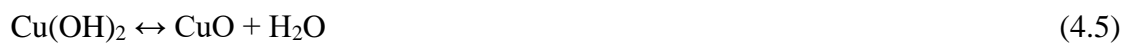


Şekil 4.5. Bakır elektrodun 0,1 M KOH çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

A1 piki;



A2 piki;

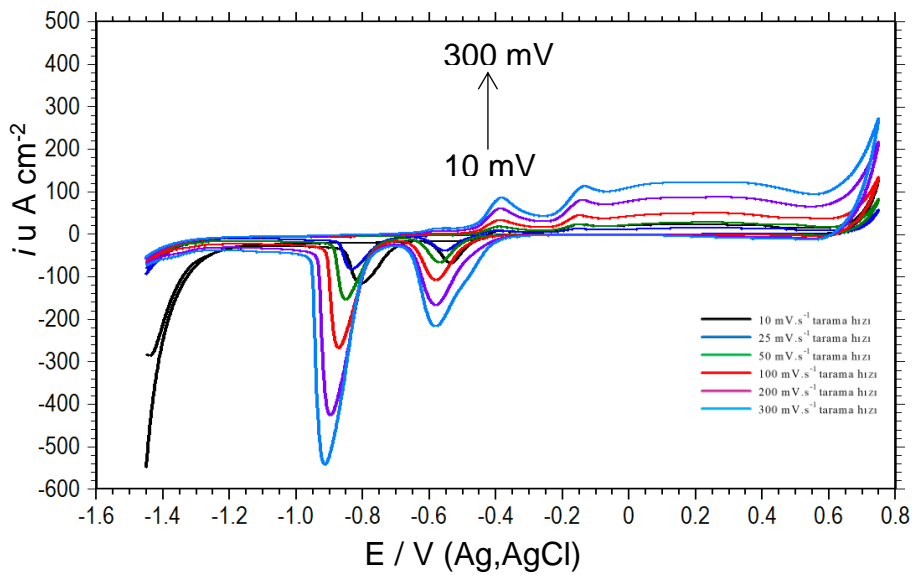


A3 piki;



İleri potansiyelerde yaklaşık 0,508 V'tan itibaren akımın arttığı görülmektedir. Akımdaki bu artış oksijen gazı oluşu olarak değerlendirilebilir (Hasanzadeh vd., 2008). Katodik yönde yapılan tarama sırasında ise 0,985 V (C1), -0,645 V (C2) ve 0,585 V (C3)'larda piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu pikler sırası ile hidroksil radikallerinin indirgenmesi, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu redoks çiftlerine karşılık gelmektedir (Heli vd. 2004; Solmaz 2009; Hassan ve Hamid 2011).

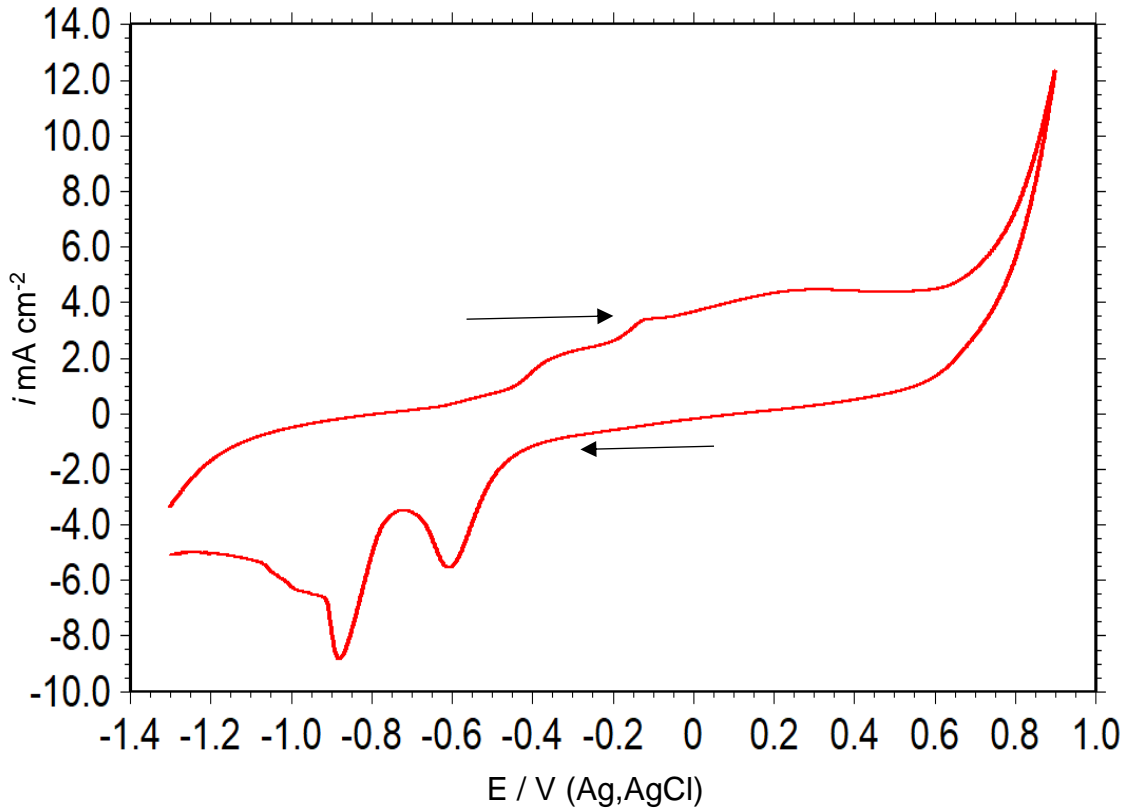
Şekil 4.6'da Cu elektrotun, 298 K'de 0,1 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, artan tarama hızı ile pik akım yoğunlukları da artmaktadır. Bununla birlikte, pik potansiyelleri daha pozitif potansiyellere kaymanın da tarama hızındaki artışa bağlı olduğu söylenebilir. Voltamogramlardan gözlemlenen, pik potansiyellerindeki kayma elektrot yüzeyinde elektron transferinin tarama hızı ile artması ile açıklanabilir.



Şekil 4.6. Bakır elektrotun 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

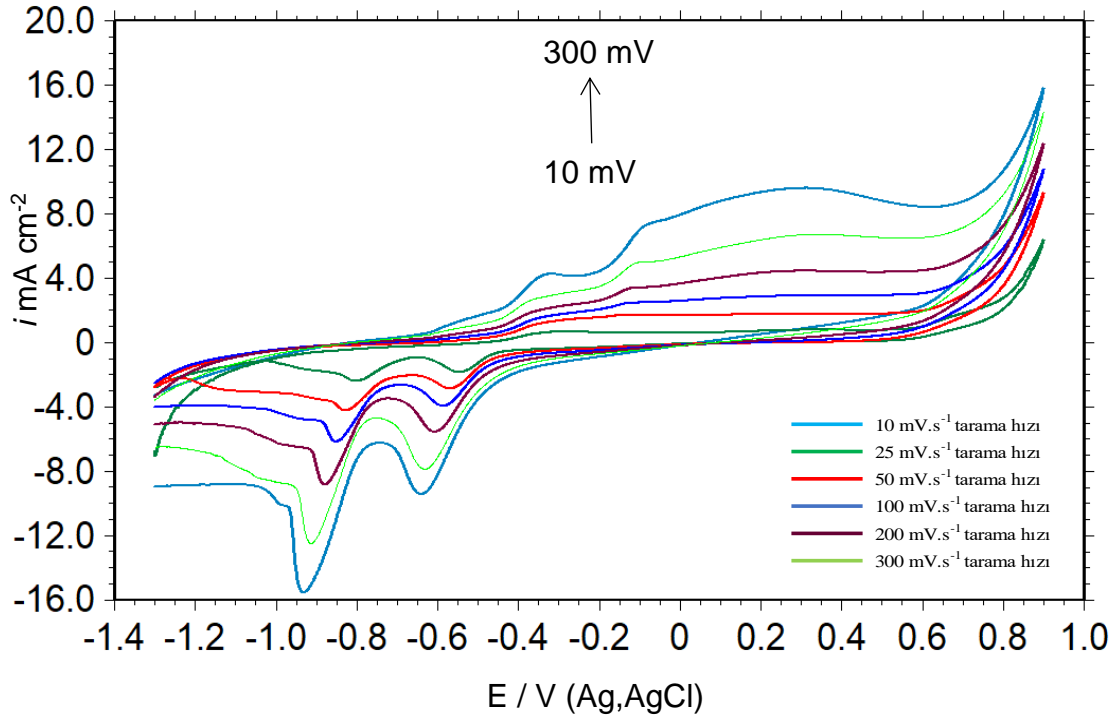
4.3. Cu/MC-SAM Elektrodun Alkali Ortamda Elektrokimyasal Davranışları

Cu/MC-SAM elektrodun 298 K'de, 0,1 M KOH içerisindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.7'de verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, voltamogram, kaplanmamış bakıra göre farklıdır. Bakıra ait spesifik piklerin nerede ise kaybolduğu, akım yoğunluğunun ise arttığı görülmektedir. Bu durum, yüzeyin MC ile kaplanması ile açıklanabilir.



Şekil 4.7. Cu/MC-SAM elektrodun 0,1 M KOH çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 100 mV.s^{-1})

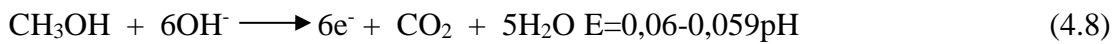
Şekil 4.8'de Cu/MC-SAM elektrodun 0,1M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında ($10, 25, 50, 100, 200, 300 \text{ mV.s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, pik akım yoğunlukları artmış ve pik potansiyelleri daha pozitif bölgelerde okunmaktadır. Bu değişimin, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transferinin tarama hızı ile artmasının bir sonucu olduğu söylenebilir.



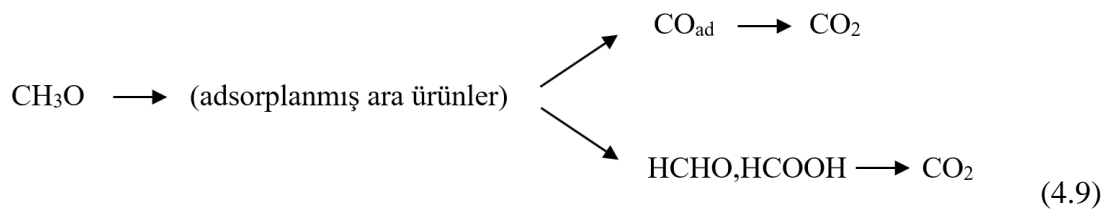
Şekil 4.8. Cu/MC-SAM elektrodun 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 mV.s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

4.4. Bakır ve Cu/MC-SAM Elektrotların Metanol Oksidasyonu

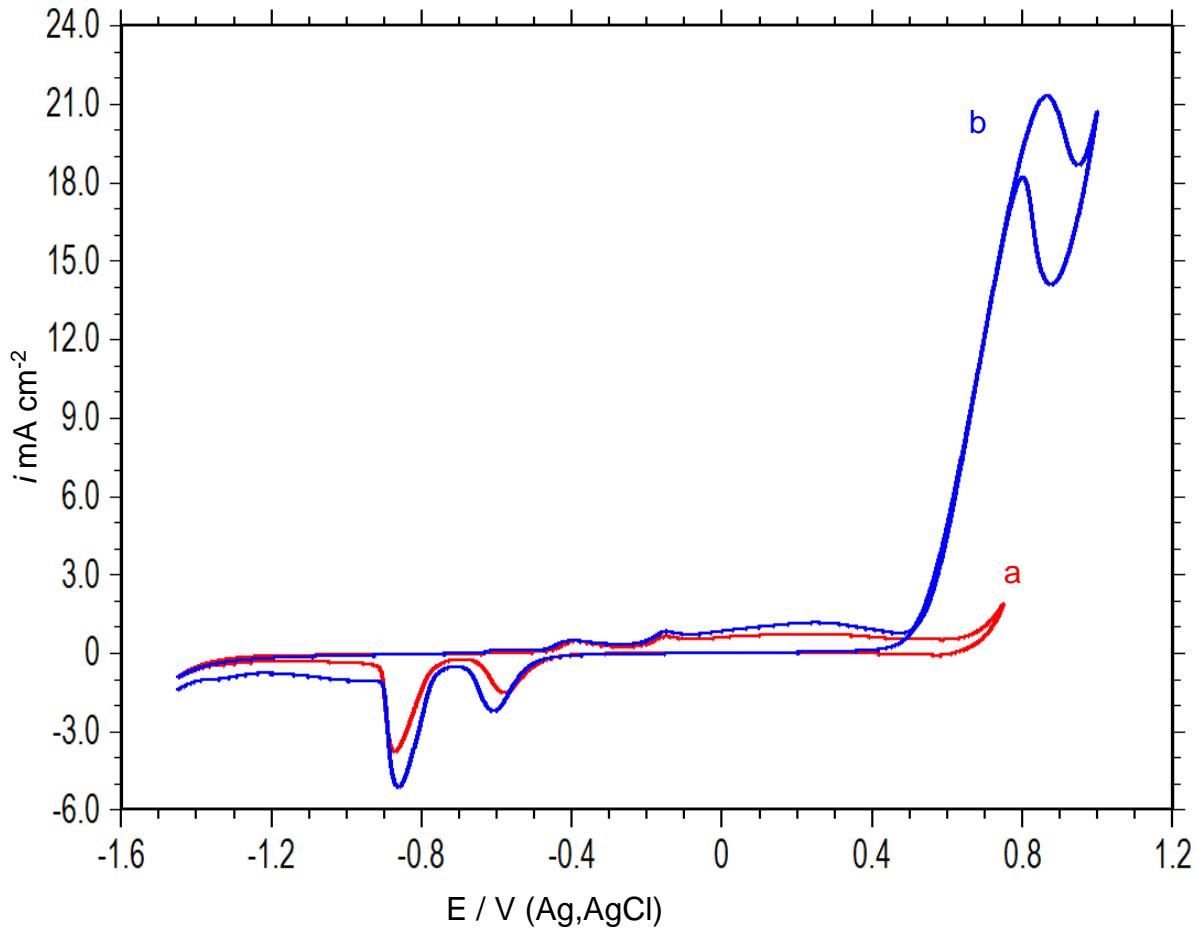
Metanollü yakıt pillerinde yapılan çalışmalar, özellikle anot olarak kullanılan elektrot materyalinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Metanollü yakıt pillerinde, anot materyali üzerinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyon basamakları aşağıda verilmiştir.



Bu tepkimenin gerçekleşebilmesi için birkaç farklı yol önerilebilir (Hamnett 1997; El-Shafei 1999);

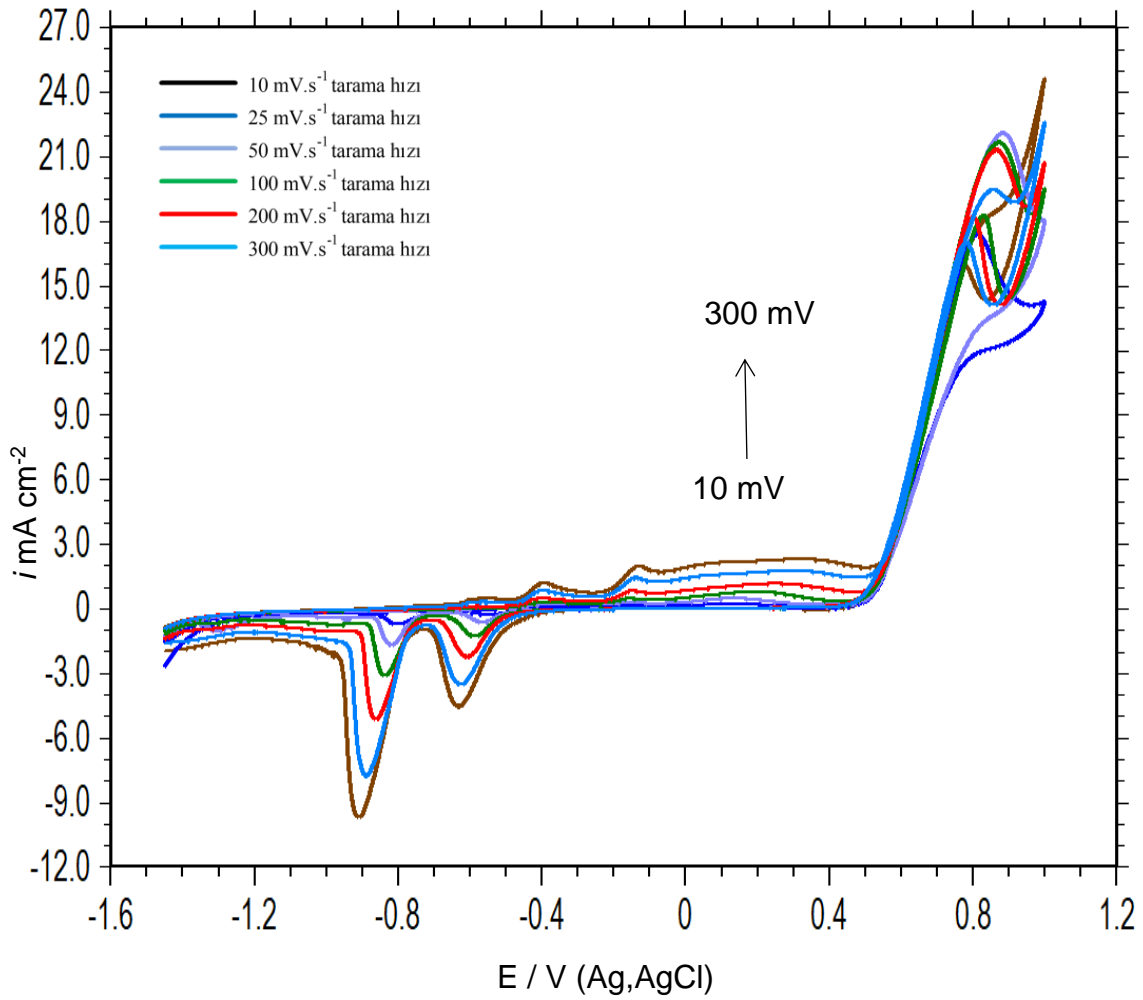


Bakır elektrotun, katalitik davranışlarını incelemek için, 298 K'de 100 mVs^{-1} tarama hızında, 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Bakır elektrot yüzeyinde metanol oksidasyonunun oluşumunu kanıtlamak için, aynı şekilde 0,1 M KOH çözeltisinde, bakıra ait dönüşümlü voltamogramlarda verilmiştir. Şekil 4.9'da elde edilen voltamogram incelendiğinde anodik yönlü taramada $-0,445 \text{ V}$ 'ta Cu/Cu(I) dönüşümüne ait pikin olduğu görülmektedir. $-0,182 \text{ V}$ 'ta oluşan pik ise Cu/Cu(II) ve Cu(I)/Cu(II) dönüşümlerine karşılık gelmektedir. $0,480 \text{ V}$ 'ta başlayan ani akım artışı, metanolün bakır yüzeyine adsoplanarak, yükseltgenmeye başlaması olarak ifade edilebilir (Solmaz 2009; Şahin 2012). $0,920 \text{ V}$ 'ta görülen akım artışı ise, oksijen gazının oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. Bakır elektrotta 298 K'de 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram. a: 0,1 M KOH çözeltisi, b: 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi

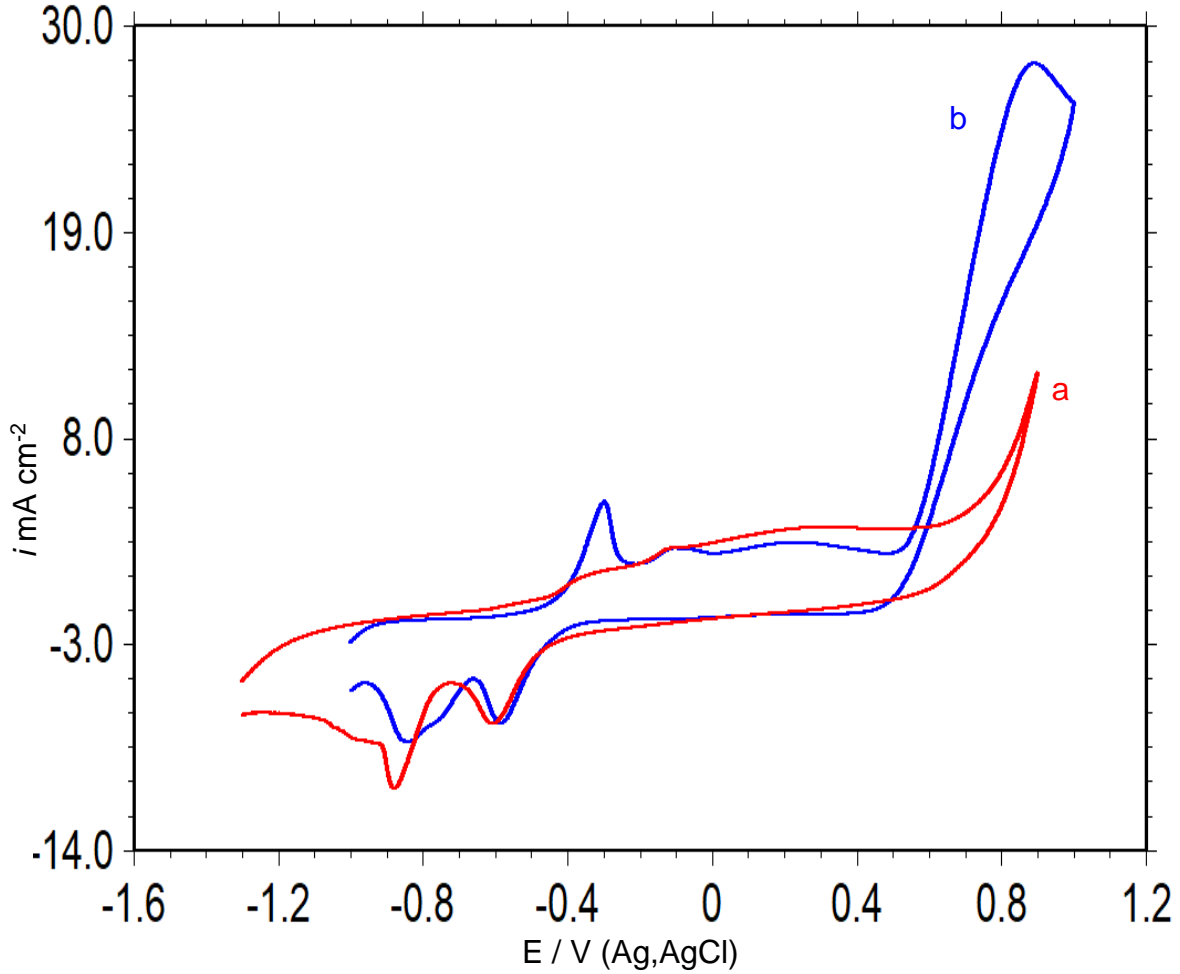
Şekil 4.10'da bakır elektrodun, 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Eğrilerinden görüldüğü gibi, tarama hızı arttıkça, metanol oksidasyonunun başlangıç potansiyeli daha anodik potansiyellere kaymaktadır. Elektron transferi yüksek tarama hızlarında daha kolay olmaktadır. Bu durum metanol oksidasyonunun daha hızlı olması ile sonuçlanır. Ayrıca, şekil incelendiğinde, artan tarama hızı ile metanol oksidasyonunu temsil eden, piklerin akım yoğunluklarının da arttığı görülmektedir.



Şekil 4.10. Bakır elektrodun 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

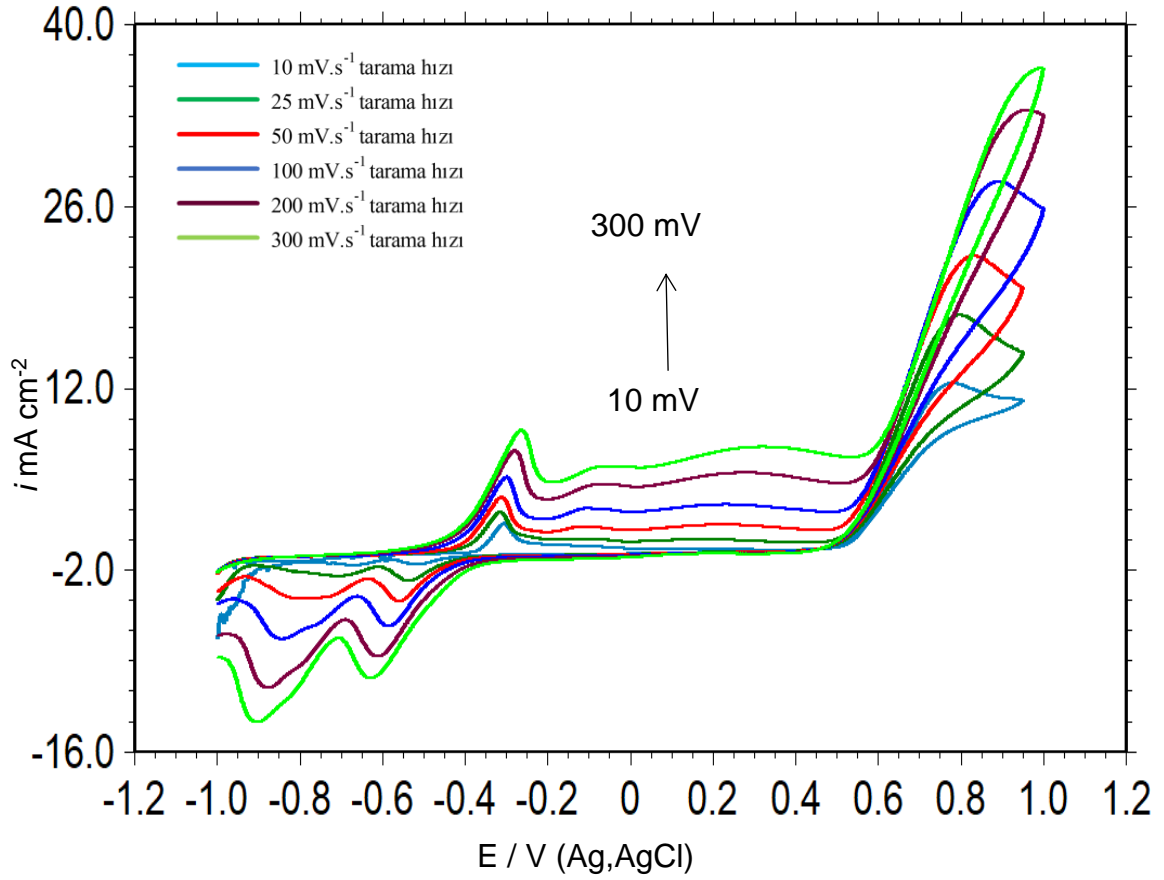
Cu/MC-SAM elektrodun, 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.11'de verilmiştir. Elektrot yüzeyinde metanol oksidasyonunun oluşumunu belirlemek için Cu/MC-SAM elektrodun 0,1 M KOH

çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı da aynı şekilde verilmiştir. Metanol içermeyen ortam ile kıyaslandığında, metanollü ortamda yaklaşık 0,810 V'ta yeni bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik; Cu/MC-SAM elektrot yüzeyinde, metanolün yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Daha anodik yöndeki taramalarda ise oksijen gazı oluşumu ile ilişkilendirilen akım artışı görülmektedir.



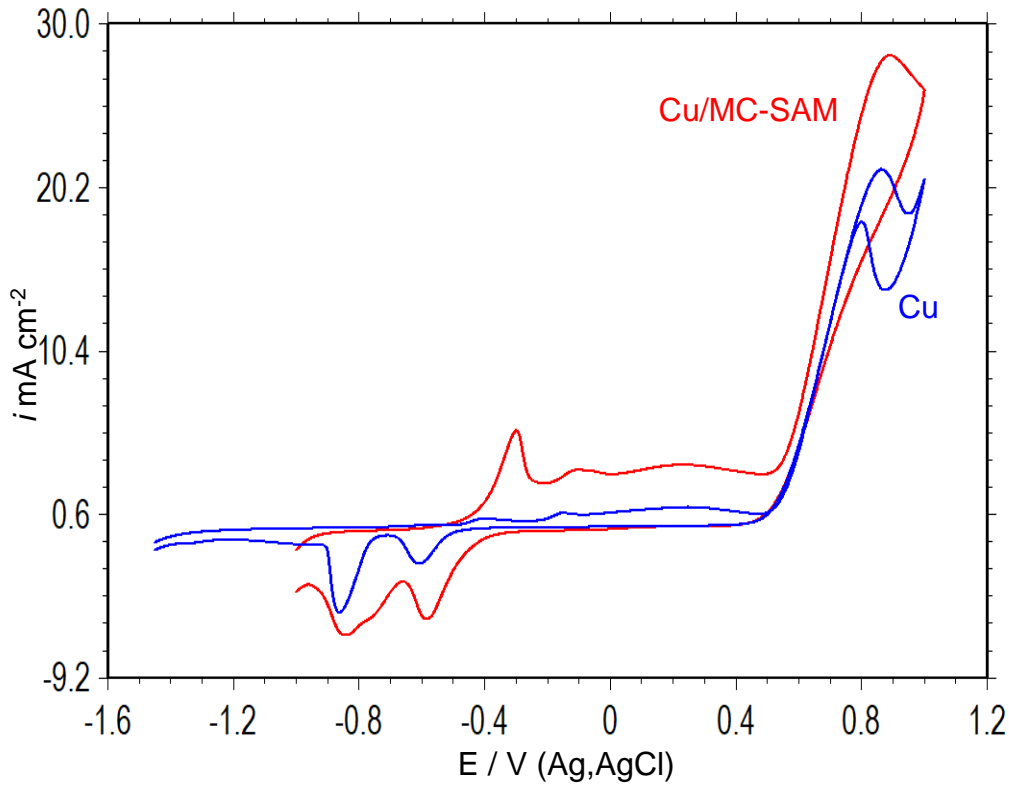
Şekil 4.11. Cu/MC-SAM elektrodun 298 K'de 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları. a: 0,1 M KOH çözeltisi, b: 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi

Şekil 4.12'de Cu/MC-SAM elektrodun, 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde farklı tarama hızları uygulanarak ($10, 25, 50, 100, 200, 300 \text{ mV.s}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Metanol oksidasyonunu temsil eden pik akım yoğunlukları tarama hızı ile artmıştır. Ayrıca, oksidasyonun başladığı potansiyel değerleri daha anodik potansiyellere kaymıştır. Elektron transferi, tarama hızı ile artmakta ve bunun paralelinde metanol oksidasyonu daha hızlı gerçekleşmektedir.



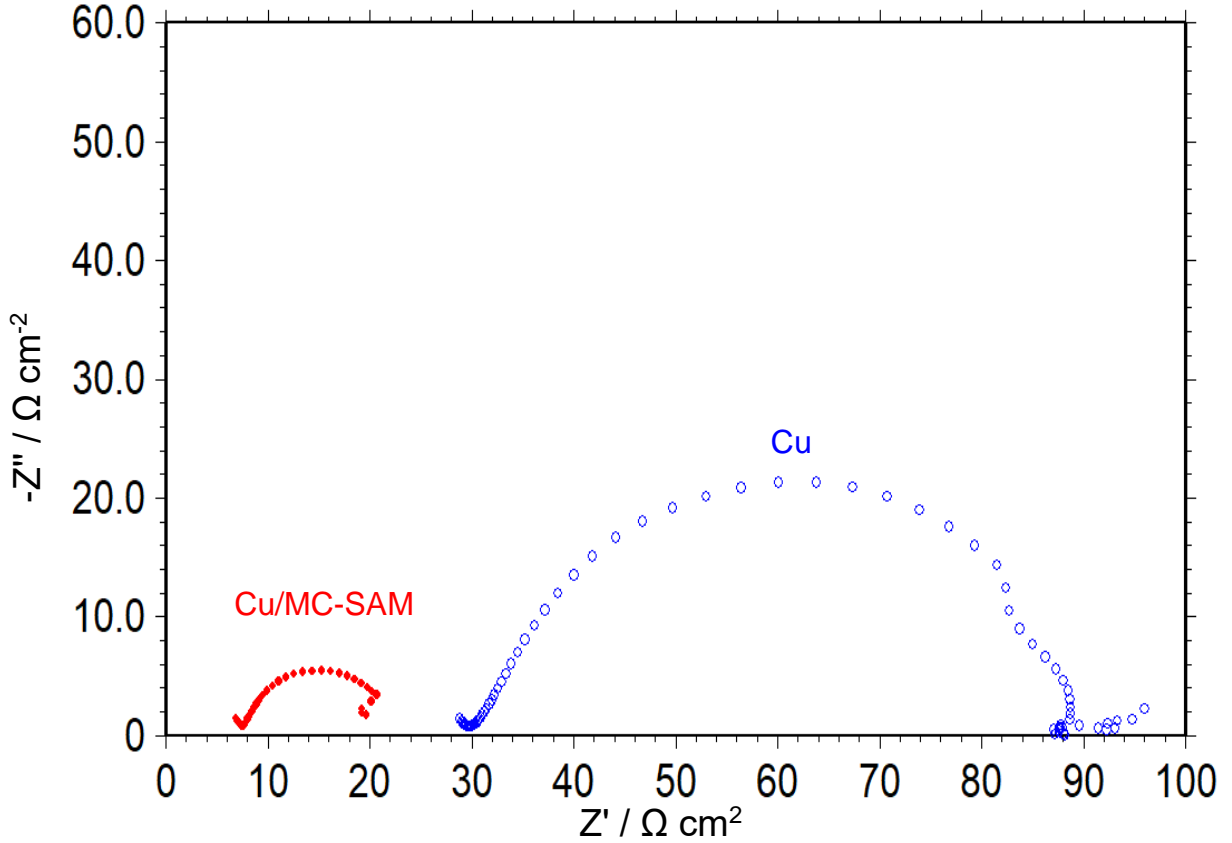
Şekil 4.12. Cu/MC-SAM elektrodun 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300 mV.s⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Cu/MC-SAM elektrotların alkali ortamda metanol oksidasyonuna katkısını daha iyi açıklayabilmek için, Cu/MC-SAM ve bakır elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K’de ve 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, Cu/MC-SAM elektrodun akım yoğunluğu bakır elektrottan daha fazladır. Voltamogramlardan elde edilen akım yoğunluğu değeri 29.7 mA.cm⁻²’dir. Bakır elektrot için ise bu değer 20.89 mA.cm⁻² olarak belirlenmiştir. Cu/MC-SAM elektrodun yüksek akım yoğunluğu değeri, elektrot yüzeyinde metanol oksidasyonun daha hızlı olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.13. Cu ve Cu/MC-SAM elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları

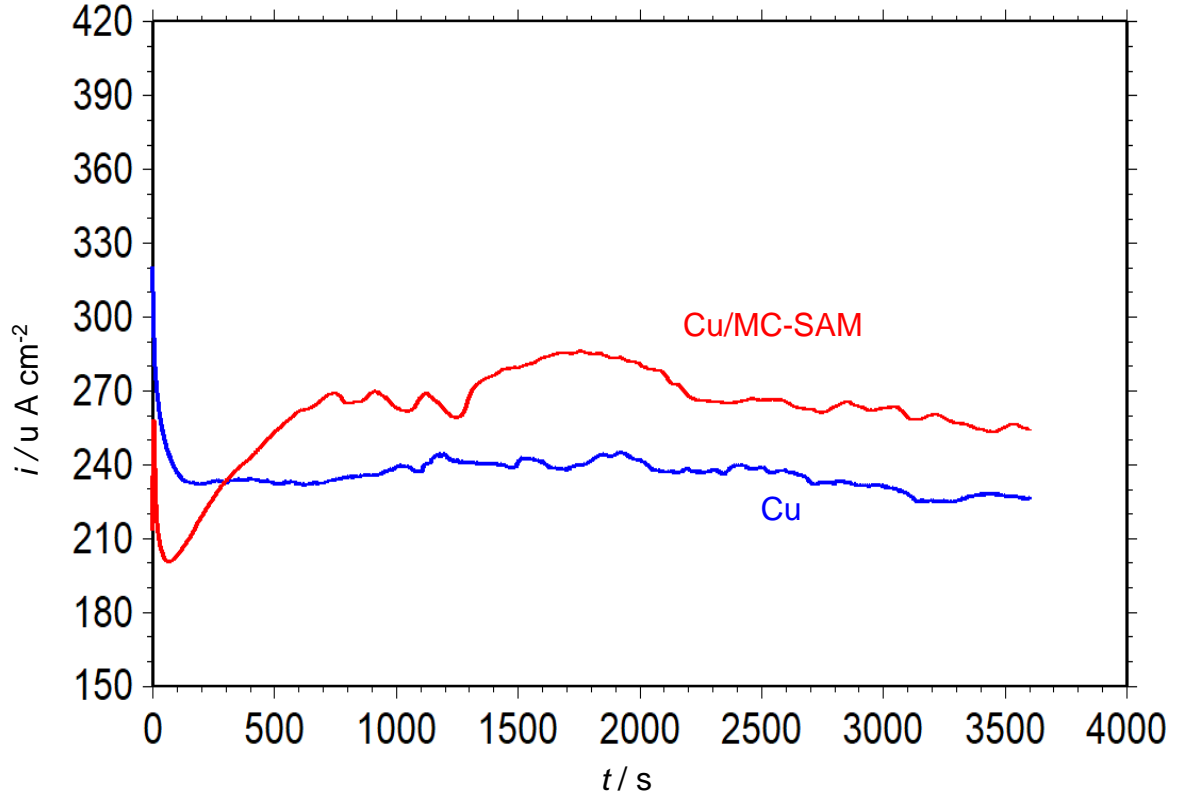
Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotlar için, EIS ölçümleri dönüşümlü voltamogramlarından belirlenen ve metanolün yükselttiği +0,65 V potansiyelde yapılmıştır. Her iki elektrot içinde EIS eğrileri Şekil 4.14'te verilmiştir. Bakır elektrot için elde edilen EIS eğrisi incelendiğinde Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, yüksek ve orta frekans bölgesinde bir adet kapasitif lup bulunmaktadır. EIS eğrilerinde görülen tek lup yük transfer direnci ve difüzyon tabaka direncini göstermektedir (Erbil, 1987). Yük transfer direnci ve elektrot yüzeyinde adsorplanan türlerin dirençlerini temsil eden bu lupun değeri $60 \Omega \text{ cm}^2$ 'dir. Cu/MC-SAM elektrotta ise, bakır elektroda göre direnç değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Eğriden hesaplanan direnç değeri yaklaşık olarak $13,4 \Omega \text{ cm}^2$ 'dir. Cu/MC-SAM elektrodun düşük direnç değerinde sahip olması, metanol oksidasyon reaksiyonunun bu elektrot yüzeyinde daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri

4.5. Bakır ve Cu/MC-SAM Elektrotların Zamanla Kararlılıkları

DMYP'lerde kullanılan elektrotların dayanıklılığı ve elektrokatalitik aktiviteleri kronoamperometrik teknikler kullanılarak belirlenebilir (Huang vd., 2012). Bakır ve Cu/MC-SAM elektrotların metanol oksidasyonunda etkinliklerinin araştırılması için kronoamperometri deneyleri, sabit 0,65 V' ta, 3600 saniye boyunca 1,0 M metanol içeren 0,1 M KOH ortamda yapılmıştır (Şekil 4.15). Bakır elektrodun 3600 s boyunca akım başlangıçta hızla düşmekte ve zamanla sabit bir değerde kalmaktadır. Cu/MC-SAM elektrot incelendiğinde, akım yoğunluğunda artış görülmektedir. Bu yüzeyim porozitesi ile ilişkilendirilebilir. Bu elektrot için elde edilen akım yoğunluğu değeri, bakır ile kıyaslandığında daha yüksektir. Bu sonuç, Cu/MC-SAM elektrodun yakıt pili uygulamalarında kullanıldığında zamanla kararlı olduğunu ve etkisinin uzun süre değişmeyeceğini göstermektedir (Hoster vd., 2001; Kunimatsu vd., 2009).



Şekil 4.15. Cu ve Cu/MC-SAM elektrotların 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yakıt pillerinde kullanılan katalizörlerin, dayanıklı, etkin ve düşük maliyetli olması önemlidir. Bu çalışmada yakıt pilleri için katalizör olarak kullanılmak üzere tamamen doğal bir ürünün atığı olan mango çekirdeğinden hazırlanan SAM filmlerden bakır yüzeyinde katalizör elde edilmiştir.

Filmler, literatürde yaygın olarak kullanılan kaplama şartları göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır. Literatür incelendiğinde, SAM film hazırlanırken birçok çalışmada, çözücü olarak etanol kullanıldığı, madde miktarının 1000 ppm alındığı ve SAM film oluşum süresinin 24 saat olarak belirlendiği görülmüştür. Hazırlanan Cu/MC-SAM elektrotların alkali ortamda metanol oksidasyonuna katkısı incelenmiştir. Elektrotların karakterizasyonu farklı elektrokimyasal teknikler ve taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir.

Cu/MC-SAM katalizörünün, metanol oksidasyonuna katalitik etkisi 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi kullanılarak test edilmiştir. Cu/MC-SAM filmlerin katalitik etkinliği dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Katalizörün zamana karşı kararlılığı ise kronoamperometri tekniği yardımı ile belirlenmiştir. Cu/MC-SAM elektrotların, metanol oksidasyonuna katalitik etkinliklerinin belirlenmesi için elde edilen sonuçlar; saf, elektrokimyasal bir işlem görmemiş ve parlatılmış bakır elektrotlar ile kıyaslanmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Literatürde verilen bilgiler doğrultusunda etanol içeren ortamda, 1000 ppm mango ekstraktı ve azot içeren ortama 24 saat süre ile daldırılan bakır elektrotların yüzeylerinin SAM film ile kaplandığı belirlenmiştir. Oluşan film pembe/mor renklidir.
- ❖ SEM ve AFM analizleri, bakır yüzeyinin ince, homojen ve sıkı bir şekilde SAM film ile kaplandığını göstermektedir.

- ❖ Cu/MC-SAM elektrodun yüzey bileşenleri EDX yöntemi ile belirlenmiştir. Yüzeyde, saf bakır yüzeyinde olmayan N, P ve S elementleri bulunmaktadır.
- ❖ Cu/MC-SAM filmlerin metanol oksidasyonunda akım yoğunluğu 29.7 mA.cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Bu değer, bakır için belirlenen değerden daha yüksektir. Hazırlanan SAM filmler, metanol oksidasyonuna etkisi oldukça yüksektir.
- ❖ Cu/MC-SAM filmlerin bakır yüzeyine kaplanması ile metanol oksidasyonu daha düşük potansiyellerde başlamıştır. Metanol oksidasyonu hızı artmıştır.
- ❖ Her iki elektrot için de farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Elde edilen voltamogramlardan tarama hızının artması ile oksidasyon pik akım yoğunluklarının da arttığı görülmektedir. Tarama hızı arttıkça oksidasyonu gerçekleştiren elektron transferi daha kolay olduğu için, tarama hızının artması ile oksidasyon pik akım yoğunluğu da artmaktadır.
- ❖ Saf bakır ve Cu/MC-SAM elektroların metanol oksidasyonuna karşı gösterdikleri direnç EIS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. EIS ölçümleri, oksidasyonun başladığı $0,65 \text{ V}$ 'ta alınmıştır. EIS diyagramlarındaki eğrilerden belirlenen direnç değerleri her iki elektrotta farklılık göstermektedir. Cu/MC-SAM elektrotta belirlenen direnç değeri bakır elektrotta göre daha azdır. Yük transfer direncindeki bu azalış, oksidasyon kinetiğinin hızlı olması ile açıklanabilir.
- ❖ Elektrotların metanol oksidasyonu için zamanla kararlılığını incelemek için, kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Cu/MC-SAM elektrodun metanol oksidasyonu için kararlı olduğunu göstermektedir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, tamamen doğal bir ürün olan mango çekirdeğinden elde edilen katalizörler, dayanıklı, aktif ve ucuz olmaları nedeni ile, metanollü yakıt pili uygulamalarında katalizör olarak kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

Abdel-Karim, R., Ramadan, M., ve El-Raghy, S. M. (2018). Morphology and electrochemical characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co electrodes for methanol fuel cells. *Journal of Nanomaterials*, 5(13) 2146.

Akula, S., Varathan, P., Menon, R. S., ve Sahu, A. K. (2021). Rationally constructing nitrogen-fluorine heteroatoms on porous carbon derived from pomegranate fruit peel waste towards an efficient oxygen reduction catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Sustainable Energy and Fuels*, 5(3), 886–899.

Altunbaş Şahin, E. (2012). *Nikel-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metanol Oksidasyonunun Araştırılması*. (Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi).

Altunbaş Şahin, E. (2022). The use of avocado seed self-assembly monolayer films for the catalysis of methanol electrooxidation reaction. *Journal of Chinese Chemical Society*.

Altunbaş Şahin, E., ve Kardaş, G. (2013). Cobalt-modified nickel-zinc catalyst for electrooxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(11), 2871–2877.

Appleby, M. C., ve Lawrence, A. B. (1987). Food restriction as a cause of stereotypic behaviour in tethered gilts. *Animal Science*, 45(1), 103–110.

Arya, S. K., Solanki, P. R., Datta, M., ve Malhotra, B. D. (2009). Recent advances in self-assembled monolayers based biomolecular electronic devices. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(9), 2810–2817.

Bhuvanendran, N., Ravichandran, S., Zhang, W., Ma, Q., Xu, Q., Khotseng, L., ve Su, H. (2020). Highly efficient methanol oxidation on durable Pt_xIr/MWCNT catalysts for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(11), 6447–6460.

Bockris, J.O'M., REDDY, ve N., A. K. (1977). *Modern Electrochemistry*. New York, Plenum Press.

Bowden, E. F., Hawkrige, F. M., ve Blount, H. N. (1984). Interfacial electrochemistry of cytochrome c at tin oxide, indium oxide, gold, and platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 161(2), 355–376.

Burke, L. D., ve Collins, J. A. (1999). Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(12), 1427–1438.

Byun, J., Ahn, S. H., ve Kim, J. J. (2020). Self-terminated electrodeposition of platinum on titanium nitride for methanol oxidation reaction in acidic electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9603–9611.

Carrette, L., Friedrich, K. A., ve Stimming, U. (2001). Fuel Cells – Fundamentals and Applications. İçinde *Fuel Cells* (C. 1, Sayı 1). John Wiley & Sons, Ltd.

Deore, B. A., Shiigi, H., ve Nagaoka, T. (2002). Pulsed amperometric detection of underivatized amino acids using polypyrrole modified copper electrode in acidic solution. *Talanta*, 58(6), 1203–1211.

Dicks, A., ve Rand, D. (2018). *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley Press.

El-Hallag, I., Elsharkawy, S., ve Hammad, S. (2021). Electrodeposition of Ni nanoparticles from deep eutectic solvent and aqueous solution as electrocatalyst for methanol oxidation in acidic media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15442–15453.

El-Shafei, A. A. (1999). Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471(2), 89–95.

Erbil, M. (1987). Alternatif akım (AC) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. *Doğa*, 3, 100–111.

Erenler, A. Ş., ve Ülke, E. N. (2018). Production of Electrical Energy From Food Industry Wastes Using Microbial Fuel Cell Technology. *Batman University Journal of Life Sciences*, 8(2), 22–36.

Fang, H., Yang, J., Wen, M., ve Wu, Q. (2018). Nanoalloy Materials for Chemical Catalysis. *Advanced Materials*, 30(17), 1705698.

Franceschini, E. A., Bruno, M. M., José, F., Viva, F. A., ve Corti, H. R. (2013). High Activity Mesoporous Pt / Ru catalysts for methanol oxidation High Activity Mesoporous Pt / Ru Catalysts for Methanol Oxidation. *Applied Material and Interfaces*, 1(4), 23–40.

Greeley, J., Stephens, I. E. L., Bondarenko, A. S., Johansson, T. P., Hansen, H. A., Jaramillo, T. F., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I., ve Nørskov, J. K. (2009). Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 1(7), 552–556.

Hamnett, A. (1997). Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, 38(4), 445–457.

Hasanzadeh, M., Karim-Nezhad, G., Mahjani, M. G., Jafarian, M., Shadjou, N., Khalilzadeh, B., ve Saghatforoush, L. A. (2008). A study of the electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on copper electrode. *Catalysis Communications*, 10(3), 295–299.

Haskul, M., Ülgen, A. T., ve Döner, A. (2020). Fabrication and characterization of Ni modified TiO₂ electrode as anode material for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4860–4874.

Hassan, H. B., ve Hamid, Z. A. (2011). Electroless Ni–B supported on carbon for direct alcohol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 849–856.

Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M. G., ve Gobal, F. (2004). Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 49(27), 4999–5006.

Hilmi, A., Yuh, C., ve Farooque, M. (2009). FUEL CELLS – MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS | Anodes. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 454–461.

Hosseinpour, S., Forslund, M., Johnson, C. M., Pan, J., ve Leygraf, C. (2016). Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu–Zn alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols. *Surface Science*, 648, 170–176.

Hoster, H., Iwasita, T., Baumgärtner, H., ve Vielstich, W. (2001). Current-Time Behavior of Smooth and Porous PtRu Surfaces for Methanol Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(5), A496.

Hsieh, S. H., Hsu, M. C., Liu, W. L., ve Chen, W. J. (2013). Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell. *Applied Surface Science*, 277, 223–230.

Huang, Y., Cai, J., ve Guo, Y. (2012). Roles of Pb and MnO_x in PtPb/MnO_x-CNTs catalyst for methanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1263–1271.

Ishak, N. A. I. M., Kamarudin, S. K., Timmiati, S. N., Karim, N. A., ve Basri, S. (2021). Biogenic platinum from agricultural wastes extract for improved methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell. *Journal of Advanced Research*, 28, 63–75.

Jayasri, D., ve Narayanan, S. S. (2007). Amperometric determination of hydrazine at manganese hexacyanoferrate modified graphite–wax composite electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 348–354.

Karimi, M., Aboufazeli, F., Zhad, H. R. L. Z., Sadeghi, O., ve Najafi, E. (2013). Electrocatalytic performance of Pt/Ru/Sn/W fullerene electrode for methanol oxidation in direct methanol fuel cell. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41(1), 91–95.

Kunimatsu, K., Hanawa, H., Uchida, H., ve Watanabe, M. (2009). Role of adsorbed species in methanol oxidation on Pt studied by ATR-FTIRAS combined with linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 632(1), 109–119.

Larminie, J., ve Dicks, A. (2013). *Fuel cell systems explained: Second edition*. United Kingdom, Wiley Press.

Li, Y. S., Lu, W., Wang, Y., ve Tran, T. (2009). Studies of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane and bis (trimethoxysilyl) ethane sol-gel coating on copper and aluminum. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(5), 922–928.

Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., ve Whitesides, G. M. (2005). Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4), 1103–1170.

Papaioannou, E. I., Siokou, A., Comninellis, C., ve Katsaounis, A. (2013). Pt-Ir Binary Electrodes for Direct Oxidation of Methanol in Low-Temperature Fuel Cells (DMFCs). *Electrocatalysis*, 4(4), 375–381.

Peterlinz, K. A., ve Georgiadis, R. (1996). In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir*, 12(20), 4731–4740.

Pourbaix, M. (1966). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Oxford, Pergamon Press.

Salcı, A., Şahin, E. A., ve Solmaz, R. (2019). Methanol electrooxidation at nickel-modified rhodanine self assembled monolayer films: A new class of multilayer electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14228–14234.

Salcı, A., ve Solmaz, R. (2018). Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies. *Progress in Organic Coatings*, 125, 516–524.

Sharaf, O. Z., ve Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810–853.

Shironita, S., Ueda, M., Matsumoto, Y., ve Umeda, M. (2013). Novel O₂-enhanced methanol oxidation performance at Pt–Ru–C sputtered anode in direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 243, 635–640.

Solmaz, R. (2009). *Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokoksasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi*. (Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi).

Solmaz, R., Altunbaş Şahin, E., Döner, A., ve Kardaş, G. (2011). The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 53(10), 3231–3240.

Tripković, A., Strbac, S., ve Popovic, K. (2003). Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. *Electrochemistry Communications - ELECTROCHEM COMMUN*, 5, 484–490.

Urbańczyk, E., Wala, M., Blacha-Grzechnik, A., Stolarczyk, A., Maciej, A., ve Simka, W. (2021). Electrocatalytic methanol oxidation using Ni–Co–graphene composite electrodes.

International Journal of Hydrogen Energy, 46(66), 33272–33286.

Wang, J., Zhang, X., Li, Y., Liu, P., Chen, X., Zhang, P., Wang, Z., ve Liu, X. (2021). Sweet drinks as fuels for an alkaline fuel cell with nonprecious catalysts. *Energies*, 14(1).

Wang, Y., Ruiz Diaz, D. F., Chen, K. S., Wang, Z., ve Adroher, X. C. (2020). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today*, 32(February), 178–203.

Weidner, E., Cebolla Ortiz, R., ve Davies, J. (2019). Global deployment of large capacity stationary fuel cells. Joint Research Centre (JRC), 1–48.

Xiang, Y., Zhao, J., Qin, L., Zhang, X., Wu, B., Tang, X., ve Xu, Y. (2021). Preparation of Pd/ZnO/Ni hierarchical porous array film with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(71), 35397–35407.

Xu, Q., Zhang, F., Xu, L., Leung, P., Yang, C., ve Li, H. (2017). The applications and prospect of fuel cells in medical field: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 574–580.

Yamada, R., Sakai, H., ve Uosaki, K. (1999). Solvent Effect on the Structure of the Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol. *Chemistry Letters*, 28(7), 667–668.

Zawada, K., ve Bukowska, J. (2004). Surface-enhanced Raman spectroscopy and electrochemistry of 2,2'-bipyridine adsorbed at copper electrode. *Electrochimica Acta*, 49(3), 469–476.

Zhang, X., Ma, J., Yan, R., Cheng, W., Zheng, J., ve Jin, B. (2021). Pt-Ru/polyaniline/carbon nanotube composites with three-layer tubular structure for efficient methanol oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 867, 159017.

Zhao, Y., Fan, L., Ren, J., ve Hong, B. (2014). Electrodeposition of Pt–Ru and Pt–Ru–Ni nanoclusters on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(9), 4544–4557.

