

DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN TiO₂ DESTEKLİ ANOT GELİŞTİRİLMESİ

Asaf Tolga ÜLGEN *
Ali DÖNER **
Mehmet HASKUL ***

Alınma: 22.10.2018 ; düzeltme: 12.03.2019 ; kabul: 26.03.2019

Öz: Metanollü yakıt hücreleri için çok duvarlı ve kaliteli TiO₂ nano-tüpler (TiO₂-NTs) katalizör desteği olarak hazırlanmıştır. Sıralı TiO₂-NTs hazırlandıktan sonra yüzeyine küçük miktarlarda nikel (Ni) nanotancikleri (TiO₂-NTs-Ni) elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Bu şekilde hazırlanan anot katalizörlerinin yüzey ve kristal yapısı sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), dönüşümlü voltmetri (CV) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan TiO₂-NTs-Ni anot katalizörlerinin metanol oksidasyonu için katalitik aktiviteleri 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisinde CV ve zamanla kararlılıkları ve dayanıklılıkları kronoamperometri (CA) tekniği ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre TiO₂-NTs metanollü ortamda aktivite göstermemiş bununla beraber yüzeyi az miktarda Ni ile kaplanması metanol oksidasyonunu arttırmıştır. Katalizör yüzeyindeki Ni miktarı arttıkça oksidasyon hızı artmaktadır. CV tarama hızı arttıkça oksidasyon pik akımlarında artış gözlemlenmiştir. CA sonuçlarına göre hazırlanan katalizörler bir saat boyunca çalışılan ortamda kararlı ve dayanıklı yapı sergilemiştir. Hazırlanan TiO₂-NTs-Ni metanollü yakıt hücreleri için etkin bir anot katalizörü olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt Hücreleri, TiO₂-nanotüp, Elektrokimyasal çöktürme, Nikel.

Improving the Anode Catalyst with TiO₂ Supported for Direct Methanol Fuel Cells

Abstract: Multi walled and quality TiO₂ nano-tubes (TiO₂-NTs) as catalyst support were prepared. Low amounts of nickel (Ni) nano-particles were electrodeposited on TiO₂-NTs surface after the preparation of multi walled TiO₂-NTs. Surface structure and crystallinity of prepared anode catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Catalytic activities of prepared TiO₂-NTs-Ni anode catalysts and stability and durability with time were investigated with CV and chronoamperometry (CA) in 1 M KOH containing 1 M methanol solution. Obtained results showed that the TiO₂-NTs had no activity in methanol, however deposition of low amount of Ni enhanced the methanol oxidation. Oxidation rate is increasing with increasing of amount of Ni on the surface. It was observed that oxidation peak current increased with increasing scan rate of CV. According to results of CA, prepared catalysts exhibited the stable state in the operation condition by one hour. The prepared TiO₂-NTs-Ni can be used efficiently as anode catalyst in the methanol fuel cells.

Keywords: Fuel Cells, TiO₂-nanotube, Electrodeposition, Nickel.

* Asaf Tolga Ülgen (Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü 73000 Şırnak/Türkiye)

** Ali Döner (Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü 73000 Şırnak/Türkiye)

İletişim Yazarı: Ali Döner (alidoner27@gmail.com, ali@sirnak.edu.tr)

*** Mehmet Haskul (Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü 73000 Şırnak/Türkiye)

1. GİRİŞ

Klasik enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, günümüzde enerji talebinin giderek artması ve çevresel sorunlar; gelişen teknolojiyle beraber yeni ve daha etkili enerji kaynaklarının araştırılması gerektiğini zorunlu kılmaktadır. Dünya genelinde çevresel kaygılar ortaya çıktığından beri, yeni enerji kaynakları ve temiz yakıt teknolojileri yakından takip edilmekte ve bilim insanları tarafından araştırılmaktadır (Singh, 2013). Günlük hayatımızda elektrik oldukça önemlidir ve klasik güç kaynaklarının yerini alacak yeni elektrik dönüştürücülerinin bulunması gerekmektedir. Gelişen teknolojiye paralel olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürecek alternatif dönüşüm cihazlarından bir tanesi de yakıt hücreleridir. Yakıt hücrelerinin çok çeşidi bulunmaktadır. Bunlar: Eriyik karbonat yakıt hücreleri (Lee ve diğ., 2003), fosforik asit yakıt hücreleri (Ahmad ve Sheha, 2013), polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (Pinar ve diğ., 2012) ve doğrudan metanol yakıt hücreleri (Chen ve diğ., 2015). Bunların arasında en umut verici portatif elektronik güç kaynağı olan yakıt hücresi çeşidi doğrudan metanol yakıt hücreleridir. Çünkü yüksek güç yoğunluğuna sahip olan metanolün sıvı halde olması, kolay işlenebilir ve taşınabilir özellikte olması onu avantajlı hale getiriyor (Wasmus ve Küver, 1999). Ayrıca düşük operasyon sıcaklığında çalışması onu laptop, cep telefonu gibi dijital portatif cihazlarda kullanımını daha kolay hale getirmektedir.

Doğrudan metanollü yakıt hücrelerin gelişimindeki en büyük zorluk, metanol oksidasyonun elektrot yüzeyinde yavaş kinetiğe sahip olması ve buna bağlı olarak elektrokatalitik aktivitedeki zayıflıktır. Geçen on yılda araştırmacılar, Platinin (Pt) sahip olduğu eşsiz katalitik özelliği nedeniyle doğrudan metanollü yakıt hücrelerinde elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır (Pu ve diğ., 2015, Antolini ve diğ., 2008). Bununla beraber, metanol oksidasyonu sırasında yüzeye kuvvetle adsorbe olan karbonmonoksit (CO) türleri Pt' i zehirleyerek etkinliği düşürmektedir. Bu nedenle ticari uygulamalarda Pt' i kullanmak pek uygun değildir (Ferrin ve diğ., 2008). Ayrıca Pt doğada nadir bulunan bir metal ve fiyatının yüksek olması onu yakıt hücrelerindeki kullanımını kısıtlamaktadır. Bunun için yeni ve etkili katalizörlerin geliştirilmesi gerekiyor. Pt' e alternatif olması açısından, nikel (Ni) ve nikel alaşımları bir katalizör olarak her iki anodik ve katodik reaksiyonlar için yaygın olarak kullanılan etkili bir malzemedir (Telli ve diğ., 2013, Solmaz, 2017). Ayrıca bu malzemeler çalışılan ortama dayanıklı ve iyi katalitik aktivite göstermektedirler. Bunun yanında Pt' e göre daha düşük fiyatlı olması onu daha cazip hale getirmektedir. Metanol oksidasyonu için en iyi performansı elde edebilmek için çeşitli Ni içeren alaşımlar katalizör olarak çalışılmıştır. Örneğin, Jafarian ve diğ., (2008) yapmış oldukları çalışmada Ni yapısı içerisine az miktarda bakır (Cu) ekleyerek metanol oksidasyonuna katalitik aktiviteyi ve kararlılığı araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuca göre saf Ni elektrotta göre NiCu elektrotta daha yüksek katalitik aktivite ve daha kararlı bir yapı olduğunu bulmuşlardır. Lu ve diğ., (2018) yaptıkları çalışmada ise nikel-bakır/titanyum nitrit (Ni-Cu/TiN) elektrotun fabrikasyonun yapmışlar ve metanollü ortamda oksidasyon özelliklerini araştırmışlardır. Hazırlanan elektrotun etkinliğinin bir dizi Cu/TiN, Ni/TiN, Ni-Mn/TiN, Ni-Co/TiN elektrotların etkinliğinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bunun yanında bu elektrotun kararlılığı Ni-Cu/camsı karbon elektrotundan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle bu elektrotun yakıt hücrelerinde kullanılması oksidasyon katalitik aktivitesini arttırarak, maliyeti düşüreceğini ifade etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise, Kardeş ve diğ., (2011) NiZn elektrot üzerine az miktarda Pt ekleyerek hazırlanan katalizörün metanol oksidasyon karakteristiğini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, yüzeyde bulunan Zn metali çözülerek uzaklaştırıldığında daha geniş yüzey alanlı elektrot elde edilmiş ve az miktarda çöktürülen Pt' in etkinliğinin saf Pt' inkisinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin yüksek ve düşük maliyetli olmasının yanında, katalizör desteği (substrat malzeme) olarak kullanılacak malzemelerinde iyi seçilmesi gerekir. Son yıllarda bunun üzerine de çalışmalar artmış durumdadır. İdeal katalizör desteği olarak kullanılacak malzemelerde aranan özelliklerin başında geniş yüzey alan, yüksek iletkenlik ve kararlılık ile dayanıklılık gelmektedir. Bunun dışında kullanılacak katalizör desteği

yüzeyde tutunan katalizörle iyi uyum sağlamalı ve güçlü etkileşim içerisinde olmalıdır. Fiyatının düşük olması göz önünde bulundurulmalıdır. Günümüzde en çok araştırmalara konu olan katalizör destek malzemeleri, genelde karbon malzemeler ile oksit yapıları bileşiklerdir. Geçen on yılda en çok çalışılan oksitli bileşiklerden bir tanesi olan titanyum dioksit (TiO_2) birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmakta olup, destek malzeme olarak doğrudan metanollü yakıt hücreleri için üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Sahip olduğu bazı özellikler şunlardır: i) yüksek korozyon direnci, ii) yüksek katalitik aktivite, iii) iyi dayanıklılık ve zehirsiz olması (Liang ve diğ., 2013), iv) metanol moleküllerini yüzeyde adsorbe edebilecek amfifil özelliğine sahip olması (Wang ve diğ., 1997). v) düşük maliyet ve ticari olarak bol olması. TiO_2 yapısı birçok şekilde dizaynedilebilir. Örneğin nano-çubuk (Fan ve diğ., 2013), dallanmış nanoteller (Cheng ve diğ., 2014) ve bal peteği şeklindeki nano-tüpler (Baran ve Yazıcı 2016). Bu sayede yüzey alanı artırılarak katalizör için uygun destek sağlanmış oluyor ve böylelikle yük transferi kolayca gerçekleştiriliyor (Trenczek-Zajac ve diğ., 2015). Değişik yöntemler kullanılarak geniş yüzey alanlı TiO_2 oluşturulabilir. Bunlar: Sol-jel (Trino ve diğ., 2018), hidrotermal (Cao ve diğ., 2018), anodik oksidasyon (Yazıcı ve diğ., 2012) ve sonokimyasal (Gedanken ve diğ., 2001). Bunların içerisinde anodik oksidasyon, oksit tabakasının kolay kontrol edilebilir olması nedeniyle çok tercih edilen bir yöntemdir.

Bu çalışmada doğrudan metanollü yakıt hücreleri için anot katalizörü geliştirilmiştir. Bu amaçla katalizör desteği olarak TiO_2 seçilmiştir. Çok duvarlı TiO_2 nano-tüpler anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Geniş yüzey alanlı TiO_2 nano-tüpler üzerine az miktarlarda Ni çöktürülmüş ve bu şekilde hazırlanan anot katalizörlerin metanollü yakıt hücreleri için oksidasyon özellikleri bazik ortamda araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Elektrotların Hazırlanması

Bu çalışmada substrat elektrot olarak titanyum (Ti) elektrot kullanılmıştır. Kullanılan Ti elektrotun yüzey alanı $0,5024 \text{ cm}^2$ dir. Ti elektrot yaklaşık 5 cm uzunluğundaki yuvarlak çubuklardan kesilmiş ve bakır kablo ile iletkenlik sağlanarak sadece çalışılacak yüzey açıkta kalacak şekilde diğer tüm yüzeyler polyester ile kaplanmıştır. Hazırlanan Ti elektrotların yüzeyi değişik tanecik boyutlarında zımpara kağıdı (320-1200) ile zımparalanmış sonra saf sudan geçirilmiş önce aseton, etanol ve sonra deiyonize su ile yıkanmıştır. Sonra hava koşullarında kurutulmuştur. Hem kimyasal hem de mekanik olarak yüzeyi temizlenen Ti, yüzeyde TiO_2 -NTs oluşturmak için anodik oksidasyon çözeltisine daldırılarak çok duvarlı TiO_2 nano-tüpler oluşturulmuştur.

2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Ti yüzeyinde çok duvarlı TiO_2 nano-tüplerin oluşturulması için anodik oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. Anodik oksidasyon yöntemi için hazırlanan çözelti: %0,5 NH_4F (kütlece), %2 H_2O (hacimce) ve geri kalanı etilen glikol (toplam hacim 100 mL) kullanılmıştır. Anodik oksidasyon, dışarıdan sabit 60 V, iki saat boyunca DC kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Anodik oksidasyon işlemi iki elektrot tekniği kullanılarak Ti' un anot, platinin (Pt) katot olduğu koşullarda oda sıcaklığında ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) yapılmıştır. Ti yüzeyinde çok duvarlı TiO_2 nano-tüpler oluşturulduktan sonra yüzeye az miktarlarda Ni çöktürülmüştür. Bu amaçla Ni banyosu kullanılmıştır. Banyo bileşimi: %30 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, %1,0 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ve %1,25 H_3BO_3 (kütlece) (toplam hacim 100 mL). Ni kaplamalar üç elektrot tekniği kullanılarak ve kronopotansiyometri ile sisteme $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğu 360 ve 720 saniye uygulanarak yapılmıştır. Üç elektrot tekniğinde TiO_2 -NTs çalışma elektrotu, Ni blok karşı ve $Ag/AgCl$ (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ni çöktürmeler esnasında banyo çözeltileri karıştırılmıştır. Faraday yasalarına göre yaklaşık olarak yüzeye çöken Ni miktarı 360 saniye için 55 μg ve 720 saniye

için 110 µg' dır. Ni çöktürme işleminden sonra kaplı elektrotlar bol suyla yıkanmış ve 80 °C' de kurutulmuştur. Ni çöktürme zamanlarıyla ilişkili olması açısından hazırlanan elektrotlar TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) şeklinde adlandırılmıştır. Ni çöktürme işleminden sonra elektrotların metanol oksidasyon aktiviteleri 1,0 M KOH çözeltisi içeren 1,0 M Metanol çözeltisinde oda sıcaklığında (~25 °C) araştırılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup çözeltiler deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.3. Elektrotların Karakterizasyonu

Çok duvarlı TiO₂-nanotüplerin yüzeyde oluşup oluşmadığını anlamak için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca Ni çöktürülmüş elektrotların SEM görüntüleri alınmıştır. TiO₂-NTs, TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) elektrotların kristal yapılarını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Yüzeyde metal veya oksit yapılarının varlığı dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile aydınlatılmıştır.

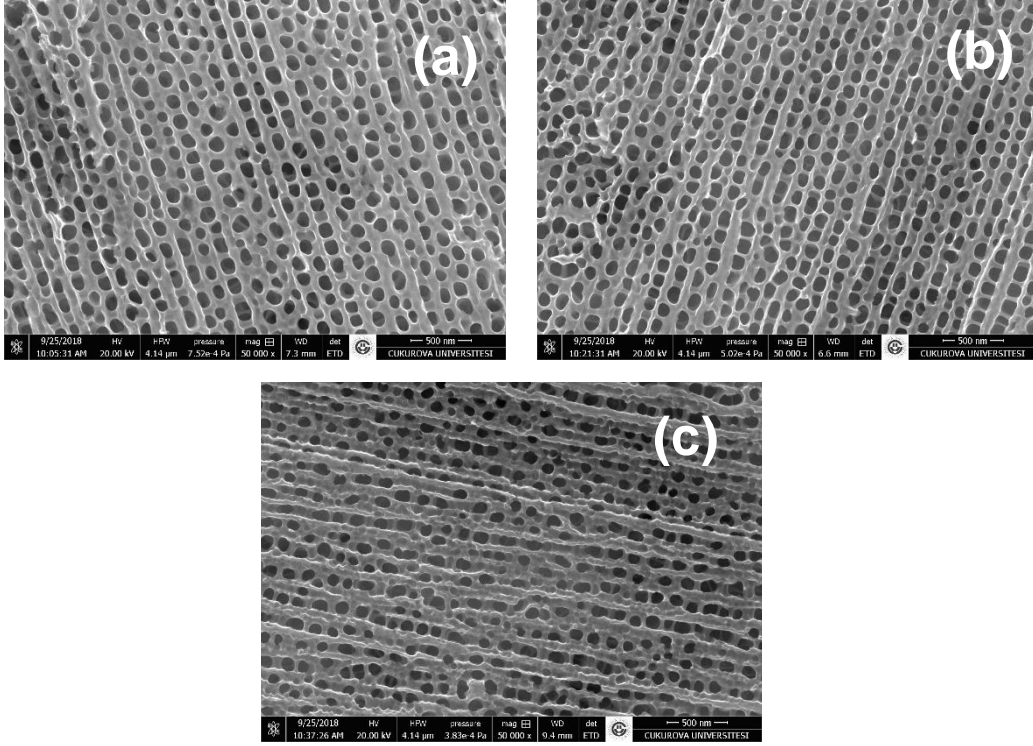
2.4. Elektrotlarda Elektrokimyasal Ölçümler

TiO₂-NTs, TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) elektrotların metanol oksidasyonuna katalitik aktiviteleri 1,0 M KOH içeren 1,0 M metanol çözeltisinde Ivium Vertex (model no: V55600) potansiyostat&galvanostat cihazı kullanılarak ve üç elektrot tekniği ile oda sıcaklığında (~25 °C) CV yöntemi aracılığıyla belirlenmiştir. CV ler hidrojen çıkış potansiyeli ile oksijen çıkış potansiyeli aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınmıştır. Tarama hızının (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV s⁻¹) oksidasyon özelliğine etkisi ayrıca araştırılmıştır. Üç elektrot tekniği esnasında her bir TiO₂-NTs, TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) elektrotlar çalışma elektrot, Pt karşı ve Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların zamanla kararlılıkları ve dayanıklılıkları kronoamperometri (CA) yöntemiyle bir saat boyunca 1,0 M KOH içeren 1,0 M Metanol çözeltisinde 0,6 V sabit potansiyelde ve oda sıcaklığında (~25 °C) test edilmiştir. Deneyler esnasında çözelti sıcaklıkları Nüve BS 30 marka su banyosu ile kontrol edilmiştir. Her bir elektrokimyasal deneyler en az üç kez tekrarlanmıştır.

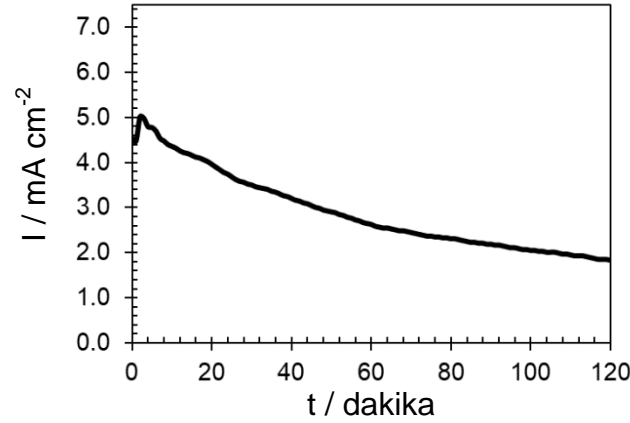
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Hazırlanan Anot Katalizörlerin Karakterizasyonu

TiO₂-NTs, TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) elektrotların SEM görüntüleri Şekil 1' de verilmektedir. Şekil 1a incelendiği zaman anodik oksidasyon yöntemi 60 V, 2 saat boyunca uygulandığında şekilde de görüldüğü gibi yüzeyde çok duvarlı TiO₂ nano-tüplerin oluştuğu açıkça görülmektedir. Nano-tüpler yüzeye homojen olarak dağılmış sıralı şekilde düzenlenmiştir. Yüzeye az miktarda Ni kaplaması yapıldığı zaman (TiO₂-NTs-Ni (360)) yüzey yapısında çok fazla bir değişiklik olmazken Ni taneciklerin oksit tabakasıyla kuvvetli bir şekilde etkileşerek yüzey yapısına dahil olduğu düşünülmektedir. Şekil 1b ve Şekil 1c incelendiğinde ise diğer görüntülere benzer görüntü elde edilmiştir. Fakat yüzey yapısında bir miktar farklılık görülmektedir. Bu küçük değişim oksit tabakası içerisindeki Ni miktarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen SEM analizlerine göre TiO₂ lerin yüzeyde oluşturulduğu ve yüzeye Ni taneciklerin kuvvetli bir şekilde oksit tabakayla etkileştiği söylenebilir. SEM görüntülerine göre ölçülen ortalama tüp çapı ve tüp uzunluğu TiO₂-NTs için sırasıyla ~93,6 nm ve ~37,1 µm' dir. Tüp çapların bu kadar geniş ve uzunluklarının da bu kadar yüksek olması oksit duvarların çözünmesine ve artan nano-tüp sayısına bağlanabilir (Baran ve Yazıcı 2015, Yasuda ve Schmuki 2007). Xiao ve diğ., (2012) hazırladıkları TiO₂-NTs elektrotunda tüp çapları ~80-100 nm ve tüp uzunlukları ~400 nm şeklindedir.



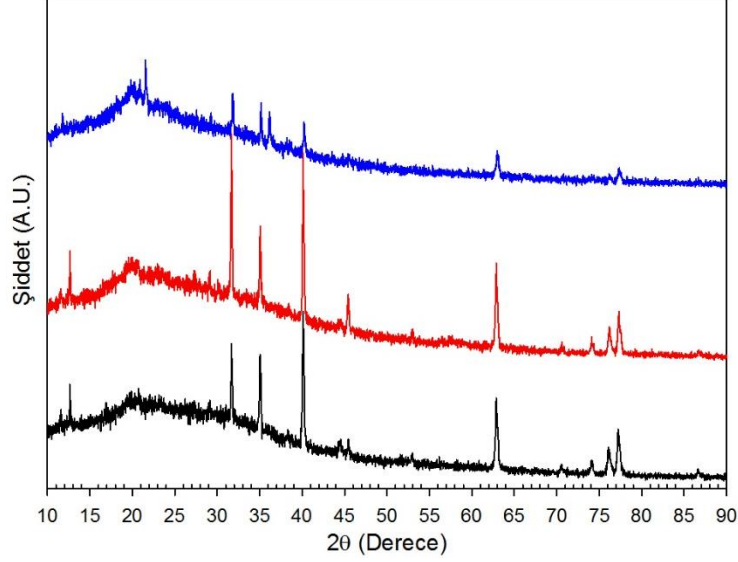
Şekil 1:
TiO₂-NTs (a), TiO₂-NTs-Ni (360) (b) ve TiO₂-NTs-Ni (720) anot katalizörlerinin SEM görüntüleri. Büyütme x50 000



Şekil 2:
TiO₂-NTs elektrotun 60 V da 120 dakika boyunca değişen akım yoğunluğu grafiği.

Şekil 2' de sabit 60 V' ta anodik oksidasyonu sırasında Ti yüzeyinde zamanla TiO₂-NTs oluşumuna karşılık gelen akım değişimi grafiği verilmektedir. Başlangıç zamanında kompakt bir bariyer tabakaya karşılık gelen bir akım düşüşü ve sonrasında bunun artışına karşılık gelen oksit tabakanın oluşumu ve ardından zamanla akımın düştüğü görülmektedir. Akımın düşüşüne paralel olarak çözünme sonucu porlar oluşmaktadır (Nasirpouri ve Cheshideh, 2017). Ayrıca akım yoğunluğundaki zamanla değişim yüzeyde iletkenliğini etkileyen oksit tabakalarının oluştuğunu gösterir. TiO₂-NTs, TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) anot katalizörlerinin X-

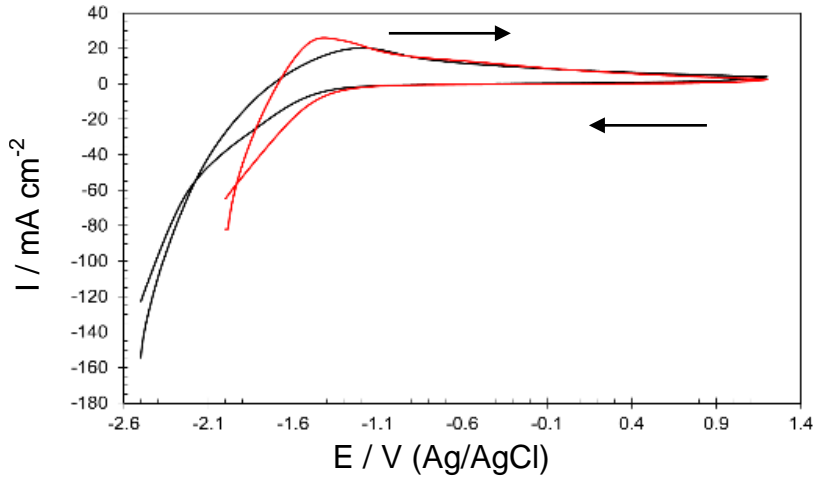
ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen spektrumları Şekil 3' de verilmektedir. Şekil 3' deki TiO₂-NTs eğrisi incelendiği zaman sadece TiO₂' in sadece anataz fazının piklerinin oluştuğu söylenebilir. TiO₂-NTs-Ni (360) ve TiO₂-NTs-Ni (720) anot katalizörlerin spektrumlarına göre yaklaşık 44,9 ve 12,60 derecede açığa çıkan piklerin Ni (111) den kaynaklandığı söylenebilir (Xiao ve diğ., 2012). XRD sonuçlarına göre TiO₂-NTs yüzeyinde nikelin varlığı açıkça görülmektedir.



Şekil 3:

TiO₂-NTs (—), TiO₂-NTs-Ni (360) (—) ve TiO₂-NTs-Ni (720) (—) anot katalizörlerin X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen spektrumları

3.2. Metanol Oksidasyonu

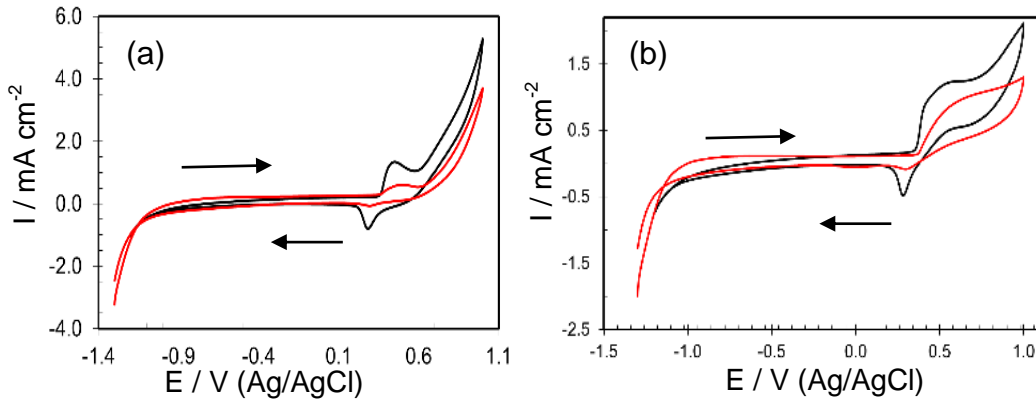


Şekil 4:

TiO₂-NTs elektrotun 1 M KOH (—) ve 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisindeki (—) CV eğrileri. Tarama hızı v: 100 mV s⁻¹

Öncelikle dönüşümlü voltametri tekniği ile TiO_2 -NTs elektrotu karakterize etmek için 1 M KOH çözeltisi içerisinde ve oda koşullarında ($\sim 25^\circ\text{C}$) CV eğrisi alınmıştır (Şekil 4). Elde edilen eğri incelendiği zaman ileri yönlü taramada yaklaşık -1,19 V (Ag/AgCl) geniş bir pik oluştuğu görülür. Bu pik $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir. İleri taramaya devam edildiği zaman oksijen çıkışının olmadığı gözlemlenmiştir. Geri taramada ise yaklaşık -1,73 V (Ag/AgCl) oluşan hafif pik ise $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$ indirgenmesine karşılık gelmektedir. -2,0 V tan (Ag/AgCl) itibaren hidrojen çıkışı meydana gelmiştir. TiO_2 -NTs elektrotun 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisindeki CV si ise aynı şekilde verilmiştir. Elde edilen eğri 1 M KOH lı ortamda elde edilen eğriyle benzer olup herhangi bir metanol oksidasyon pikinin oluşmadığı söylenebilir (Li, 2005).

TiO_2 -NTs elektrot yüzeyine az miktarda Ni çöktürülmesiyle elde edilen TiO_2 -NTs-Ni (360) ve TiO_2 -NTs-Ni (720) anot katalizörlerin 1 M KOH ve 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisindeki CV eğrileri Şekil 5’ de verilmektedir. Şekil 5a’ ya bakıldığı zaman ileri yönlü taramada -0,479 V’ da (Ag/AgCl) küçük bir pik $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ oksidasyonuna ve 0,449 V’ taki (Ag/AgCl) pik ise $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ oksidasyonuna karşılık gelmektedir. İlerleyen taramayla birlikte aniden akım değerlerindeki artış oksijen çıkışına karşılık gelmektedir. Geri yönlü taramada 0,284 V’ ta (Ag/AgCl) açığa çıkan pik ise $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ indirgenmesine karşılık gelmektedir (Alemü ve Jütner, 1988). Aynı pikler TiO_2 -NTs-Ni (360) anot katalizöründe de görülmektedir. Şekil 5b’ deki TiO_2 -NTs-Ni (360) ve TiO_2 -NTs-Ni (720) anot katalizörlerin 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisindeki CV eğrileri incelendiği zaman ileri yönlü taramada TiO_2 -NTs-Ni (720) anot katalizörü için yaklaşık 0,607 V (Ag/AgCl) ve TiO_2 -NTs-Ni (360) anot katalizörü için 0,707 V’ ta (Ag/AgCl) açığa çıkan geniş birer metanol oksidasyon pikleri görülmektedir. Pik akımları sırasıyla 1,24 ve 1,04 mA cm^{-2} ’ dir. Pik akımlarındaki farklılık çöktürülen Ni miktarlarına bağlıdır. Her iki anot katalizöründe görülen metanol oksidasyon piklerinden sonra ileri yönlü taramaya devam edildiğinde oksijen çıkışı görülmektedir. Geri yönlü taramaya geçildiği zaman TiO_2 -NTs-Ni (360) ve TiO_2 -NTs-Ni (720) anot katalizöründe görülen ikinci bir pik daha görülmektedir. NiOOH/NiOH dönüşümüne denk gelmektedir (Alemü ve Jütner, 1988).

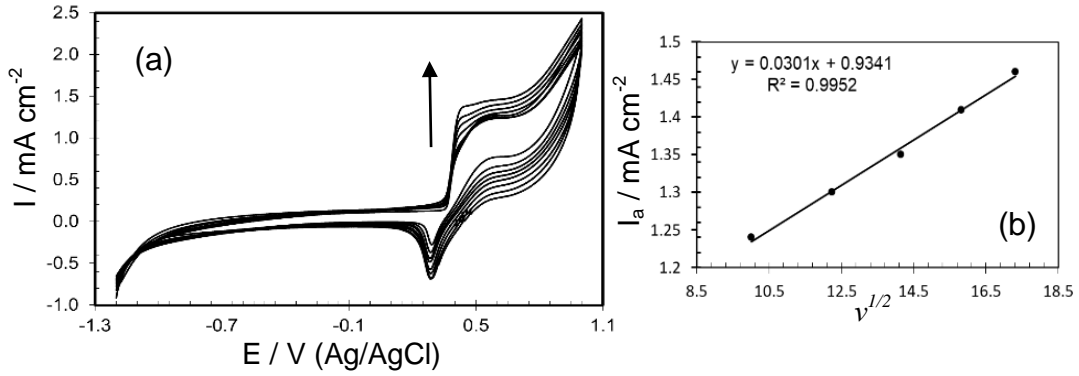


Şekil 5:

TiO_2 -NTs-Ni (720) (—) ve TiO_2 -NTs-Ni (360) (—) anot katalizörlerin 1 M KOH (a) ve 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisindeki (b) CV eğrileri. Tarama hızı v: 100 mV s^{-1}

Tarama hızının metanol oksidasyonuna etkisini incelemek amacıyla TiO_2 -NTs-Ni (720) anot katalizörün 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisinde değişik tarama hızlarında alınan CV eğrileri Şekil 6a’ da verilmektedir. Şekil 6a incelendiği zaman tarama hızının artmasıyla metanol oksidasyon pik akımlarında artış görülmektedir. Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay olduğundan tarama hızına paralel olarak pik akımları artmaktadır. Şekil 6b’ de ise yüksek tarama hızlarının ($100, 150, 200, 250, 300 \text{ mV s}^{-1}$) kareköküne karşılık pik akım yoğunluğundaki değişim verilmektedir. Elde edilen eğri doğrusal bir eğri olup korelasyon

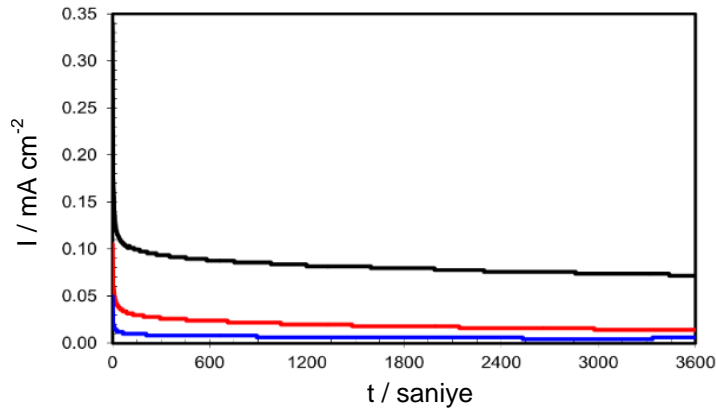
değerinin (R^2) çok yüksek olduğu açıkça grafikten görülebilir. Bu değer metanol oksidasyonun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir (Zheng, 2014).



Şekil 6:

TiO₂-NTs-Ni (720) anot katalizörün 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisinde değişik tarama hızlarındaki (25,50,75,100,150,200,250,300 mV s⁻¹) CV leri (a), $v^{1/2} - I_a / mA cm^{-2}$ grafiği (b).

Metanol yakıt pillerinde anot katalizörü olarak kullanılacak materyallerin çalışma şartlarında kararlı ve dayanıklı olması gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan anot katalizörlerin 1 M KOH içeren 1 M metanol içerisindeki kronoamperometri eğrileri Şekil 7’ de verilmektedir. Şekil 7’ ye göre TiO₂-NTs üzerinde elde edilen akım yoğunluğu çok düşük olup, yüzeye Ni çöktürülmesiyle akım değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Başlangıçta her üç malzeme için akım düşüşü ani olup daha sonra zamanla kararlı-hal sağlanmıştır. Bu da hazırlanan anot katalizörlerin çalışılan ortamda kararlı ve dayanıklı bir yapıya sahip olduğunu gösterir.



Şekil 7:

TiO₂-NTs-Ni (720) (—), TiO₂-NTs-Ni (320) (—) ve TiO₂-NTs (—) anot katalizörlerin 0,6 V sabit potansiyelde ve 1 M KOH içeren 1 M Metanol çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri.

4. SONUÇLAR

Çok duvarlı ve kaliteli TiO₂ nanotüpler anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak Ti yüzeyinde oluşturulmuştur. Bunun yüzeyine düşük miktarlarda Ni tanecikler elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde çöktürülmüştür. Ni çöktürülmüş anot katalizörler hazırlandıktan sonra metanollü yakıt pilleri için metanollü ortamda katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre, TiO₂-NTs metanol oksidasyonu açısından inaktiftir. Bununla beraber, Ni çöktürülmüş katalizörlerde metanol oksidasyonu açıkça görülmüştür. Tarama hızıyla metanol oksidasyon pik akımları artmış ve oksidasyonun difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Çalışılan ortamda Ni çöktürülmüş anot katalizörler bir saat

boyunca kararlı ve dayanıklı bir yapı sergilemişlerdir. Hazırlanan TiO₂-NTs-Ni metanollü yakıt hücreleri için etkin bir anot katalizörü olarak kullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Şırnak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimine (Proje No: 2017.03.03.01) teşekkür ederiz. XRD analizleri Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Bu sebeple Bingöl Üniversitesi' ne ve Prof. Dr. Ramazan Solmaz'a (Bingöl Üniversitesi) çok teşekkür ederiz. Ayrıca katkılarından dolayı Dr. Ahmet Turşucu'ya (Şırnak Üniversitesi) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Singh, G. K. (2013) Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review, *Energy*, 53, 1-13. doi:10.1016/j.energy.2013.02.057
2. Lee, H., Hong, M., Bae, S., Lee, H., Park, E., Kim, K. (2003) A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes, *Journal of Materials Chemistry*, 13(10), 2626-2632. doi:10.1039/B303980C
3. Ahmad, F., Sheha, E. (2013) Preparation and physical properties of (PVA) 0.7 (NaBr) 0.3 (H₃PO₄)_xM solid acid membrane for phosphoric acid–Fuel cells, *Journal of advanced research*, 4(2), 155-161. doi:10.1016/j.jare.2012.05.001
4. Pinar, F. J., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Ubeda, D., Lobato, J. (2012) Titanium composite PBI-based membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, Effect on titanium dioxide amount. *RSC Advances*, 2(4), 1547-1556. doi: 10.1039/C1RA01084K
5. Chen, M., Lou, B., Ni, Z., Xu, B. (2015) PtCo nanoparticles supported on expanded graphite as electrocatalyst for direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, 165, 105-109. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.007
6. Wasmus, S., Küver, A. (1999) Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review1, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461(1-2), 14-31. doi:10.1016/S0022-0728(98)00197-1
7. Pu, L., Zhang, H., Yuan, T., Zou, Z., Zou, L., Li, X. M., Yang, H. (2015) High performance platinum nanorod assemblies based double-layered cathode for passive direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 276, 95-101. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.11.100
8. Antolini, E., Lopes, T. R. V. P., Gonzalez, E. R. (2008) An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 461(1-2), 253-262. doi:10.1016/j.jallcom.2007.06.077
9. Ferrin, P., Nilekar, A. U., Greeley, J., Mavrikakis, M., Rossmeisl, J. (2008) Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anode catalysts, *Surface Science*, 602(21), 3424-3431. doi:10.1016/j.susc.2008.08.011
10. Telli, E., Döner, A., Kardaş, G. (2013) Electrocatalytic oxidation of methanol on Ru deposited NiZn catalyst at graphite in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 107, 216-224. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.113

11. Solmaz, R. (2017) Gold-supported activated NiZn coatings: hydrogen evolution and corrosion studies, *International Journal of Energy Research*, 41(10), 1452-1459. doi:10.1002/er.3724
12. Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., Mahjani, M. G. (2008) Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4367-4376. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.075
13. Mao, Y. H., Chen, C. Y., Fu, J. X., Lai, T. Y., Lu, F. H., Tsai, Y. C. (2018) Electrodeposition of nickel-copper on titanium nitride for methanol electrooxidation, *Surface and Coatings Technology*, 350, 949-953. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.03.048
14. Telli, E., Solmaz, R., Kardaş, G. (2011). Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/NiZn electrode in alkaline medium, *Russian Journal of Electrochemistry*, 47(7), 811-818. doi:10.1134/S1023193511070135
15. Liang, R., Hu, A., Persic, J., Zhou, Y. N. (2013) Palladium nanoparticles loaded on carbon modified TiO₂ nanobelts for enhanced methanol electrooxidation, *Nano-Micro Letters*, 5(3), 202-212. doi:10.1007/BF03353751
16. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Watanabe, T. (1997) Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 388(6641), 431. doi:10.1038/41233
17. Sun, T., Liu, E., Fan, J., Hu, X., Wu, F., Hou, W., Kang, L. (2013) High photocatalytic activity of hydrogen production from water over Fe doped and Ag deposited anatase TiO₂ catalyst synthesized by solvothermal method, *Chemical engineering journal*, 228, 896-906. doi:10.1016/j.cej.2013.04.065
18. Cheng, C., Ren, W., Zhang, H. (2014) 3D TiO₂/SnO₂ hierarchically branched nanowires on transparent FTO substrate as photoanode for efficient water splitting, *Nano Energy*, 5, 132-138. doi:10.1016/j.nanoen.2014.03.002
19. Baran, E., Yazıcı, B. (2016) Effect of different nano-structured Ag doped TiO₂-NTs fabricated by electrodeposition on the electrocatalytic hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2498-2511. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.028
20. Radecka, M., Wnuk, A., Trenczek-Zajac, A., Schneider, K., Zakrzewska, K. (2015) TiO₂/SnO₂ nanotubes for hydrogen generation by photoelectrochemical water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 841-851. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.154
21. Trino, L. D., Bronze-Uhle, E. S., George, A., Mathew, M. T., Lisboa-Filho, P. N. (2018) Surface Physicochemical and Structural Analysis of Functionalized Titanium Dioxide Films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 546, 168-178. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.03.019
22. Huang, J., Ding, L., Xi, Y., Shi, L., Su, G., Gao, R., Cao, L. (2018) Efficient silver modification of TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity, *Solid State Sciences*, 80, 116-122. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.011
23. Şahin, E. A., Doğru, Mert, B., Toprak, Döşlü, S., Kardaş, G. Yazıcı, B. (2012) Investigation of the hydrogen evolution on Ni deposited titanium oxide nano tubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4367-4376. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.05.059

24. Zhu, Y., Li, H., Koltypin, Y., Hacoheh, Y. R., Gedanken, A. (2001) Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes, *Chemical communications*, (24), 2616-2617. doi:10.1039/B108968B
25. Baran, E., Yazıcı, B. (2015) Fabrication of TiO₂-NTs and TiO₂-NTs covered honeycomb lattice and investigation of carrier densities in I⁻/I₃⁻ electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy, *Applied Surface Science*, 357, 2206–2216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.212>
26. Yasuda, K., Schmuki, P. (2007) Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52, 4053-4061. doi:10.1016/j.electacta.2006.11.023
27. He, H., Xiao, P., Zhou, M., Zhang, Y., Lou, Q., Dong, X. (2012) Boosting catalytic activity with a p–n junction: Ni/TiO₂ nanotube arrays composite catalyst for methanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(6), 4967-4973. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.107
28. Cheshideh, H., Nasirpouri, F. (2017) Cyclic voltammetry deposition of nickel nanoparticles on TiO₂ nanotubes and their enhanced properties for electro-oxidation of methanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 797, 121-133. doi:10.1016/j.jelechem.2017.05.024
29. Wang, M., Guo, D. J., Li, H. L. (2005) High activity of novel Pd/TiO₂ nanotube catalysts for methanol electro-oxidation, *Journal of Solid State Chemistry*, 178(6), 1996-2000. doi:10.1016/j.jssc.2005.04.006
30. Alemu, H., Jüttner, K. (1988) Characterization of the electrocatalytic properties of amorphous metals for oxygen and hydrogen evolution by impedance measurements, *Electrochimica Acta*, 33, 1101-1109. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80201-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)80201-9)
31. Cao, H., Fan, Z., Hou, G., Tang, Y., Zheng, G. (2014) Ball-flower-shaped Ni nanoparticles on Cu modified TiO₂ nanotube arrays for electrocatalytic oxidation of methanol, *Electrochimica Acta*, 125, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.101>

