



**GLİSERİNDEN ELEKTROKİMYASAL YENİDEN YAPILANDIRMA
YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ**

Merve GÖRDESEL YILDIZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Merve GÖRDESEL YILDIZ

26/12/2022

GLİSERİNDEN ELEKTROKİMYASAL YENİDEN YAPILANDIRMA YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

(Doktora Tezi)

Merve GÖRDESEL YILDIZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2022

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılanma yöntemiyle hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyodizel yan ürünü olan gliserinden hidrojen üretimi biyo-rafineri prosesine entegrasyon nedeniyle umut verici bir konudur. Ayrıca atık yönetimi ve enerji tüketimi açısından gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanması su elektrolizine iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Çalışmada beş ayrı sistem üzerinde deneyler yürütülerek yapılan parametre çalışmalarıyla farklı çalışma koşulları altında sistemin performansı değerlendirilmiş ve gliserin elektro-oksidasyonu için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Basit elektroliz hücresinde gerçekleşen deneylerde farklı koşullarda altında potansiyel uygulamalarıyla sistemden alınan akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri H_2 oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. Çalışmada gliserin konsantrasyonu 0,4 M ve elektrolit konsantrasyonu ise 0,04 M H_2SO_4 olarak belirlenmiştir. Basit elektroliz hücresi deneylerinden elde edilen sonuçlar ışığında Hoffman elektroliz hücresinde gaz ürünlerin nicel ve nitel analizi gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde CV yöntemiyle çalışılarak voltametrik davranışlar kaydedilmiş ve gliserin elektro-oksidasyonuna özgü pikler belirlenmiştir. Ayrıca Tafel eğrisi yardımıyla toplam reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Basit elektroliz hücresindeki kısıtlar nedeniyle deneylere farklı türlerde çözelti besleme çeşitliliğine sahip ve membran ile anot katot bölmeleri birbirinden ayrılabilir iki bölmeli elektroliz hücresinde devam edilmiştir. Deneyler anlık potansiyel-akım yoğunluğu ölçümleri, uzun süreli performans testler ve GC gaz analizleri şeklinde yürütülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında membran ve membrana uygulanan ön işlem etkisi belirlenmiştir. Çalışma koşulu olarak oda sıcaklığı ve 2 V sabit potansiyel uygulaması mevcut sistemde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için en uygun şart olarak belirlenmiştir. Yapılan AAS analizleri bu sonucu desteklemiştir. Uzun süreli performans deneylerine göre deney süresince ortamdaki gliserin harcanmasına bağlı olarak performans düşüşü görülmüştür. Yapılan FTIR analizi bu sonucu doğrulamıştır. Bu durumu iyileştirmek amaçlı sistem sürekli çözelti beslemeli hale getirilerek akım yoğunluğu değerlerinde %35 artış sağlanmıştır. İki bölmeli elektroliz hücresinde MET (membran elektrot takımı) kullanılamaması gibi kısıtlardan dolayı nihai deney sistemi olan kübik elektroliz hücresine geçilmiştir. Katot için $5,7 \text{ mg/cm}^2$ %10 Pt/C ($0,57 \text{ mg/cm}^2$ Pt), anot için 5 mg/cm^2 Zn yüklü MET ile nozzle tip bakır akım toplayıcı kullanılarak en yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar, teknolojik gelişme ve endüstriyel entegrasyon açısından henüz emekleme aşamasında olan gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasının gelişimine katkı sağlamıştır. Sistem iyileştirilmesi ve parametre çalışmalarıyla gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanması için en uygun koşullar belirlenmiş ve hidrojen üretimi artırılmıştır.

Bilim Kodu : 91205
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Gliserin, Elektrokimyasal yeniden yapılanma
Sayfa Adedi : 191
Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN
İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Duygu UYSAL

PRODUCTION OF HYDROGEN BY THE ELECTROCHEMICAL REFORMING OF GLYCEROL

(Ph. D. Thesis)

Merve GÖRDESEL YILDIZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2022

ABSTRACT

In this thesis, hydrogen production was carried out from glycerol by electrochemical reforming method. Hydrogen production from glycerol, a by-product of biodiesel, is a promising approach due to its integration into the biorefinery process. In terms of waste management and energy consumption, glycerol electrochemical reforming is a good alternative to water electrolysis. In the study, the performance of the system was evaluated under different operating conditions with the parameter studies carried out on five different systems, and the most suitable operating conditions for glycerol electro-oxidation were determined. In the experiments carried out in the basic electrolysis cell, the current density values with the electrical potential applications under different conditions were recorded. The current density values were associated with the formation of H_2 . In the study, glycerol concentration was determined as 0.4 M and electrolyte concentration as 0.04 M H_2SO_4 . In the light of the results obtained from the basic electrolysis cell experiments, quantitative and qualitative analysis of the gas products was carried out in Hoffman electrolysis cell. By working with CV method in the three-electrode system, voltammetric behaviors were recorded and specific peaks for glycerol electro-oxidation were determined. In addition, the total reaction rate expression was developed using the Tafel curve. Due to the constraints in the basic electrolysis cell, the experiments were continued in a two-compartment electrolysis cell, which has different types of solution feeding diversity and anode-cathode compartments can be separated from each other by membrane. Experiments were carried out in the form of instantaneous potential-current density measurements, long-term performance tests and GC gas analyses. At this stage of the study, the membrane and the pretreatment effect applied to the membrane were determined. Room temperature and 2 V constant potential were determined as the most suitable conditions. AAS analyses supported this result. According to long-term performance experiments, performance decrease was observed due to the consumption of glycerol during the experiment. FTIR analysis confirmed this result. In order to improve this situation, system was operated as a continuous solution feed and 35% increase in current density values was achieved. Due to constraints such as the inability to use MEA in the two-compartment electrolysis cell, the cubic electrolysis cell, which is the final experimental system, has been used. The highest current density was obtained by using a nozzle type copper current collector and MEA loaded with 5.7 mg/cm² 10% Pt/C (0.57 mg/cm² Pt) for the cathode and 5 mg/cm² Zn for the anode. The results obtained with this study contributed to the development of glycerol electrochemical reforming which is still in its beginning in terms of technological development and industrial integration. With system improvement and parameter studies, the most suitable conditions for glycerol electrochemical reforming were determined and hydrogen production was increased.

Science Code : 91205

Key Words : Hydrogen, glycerol, electrochemical reforming

Page Number : 191

Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Duygu UYSAL

TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalar Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Hidrojen Araştırma Laboratuvarı ve Temel İşlemler Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bana bu imkanları sunan, doktora çalışmam boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve teşvik eden tez danışmanım sayın Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, yoluma ışık tutan, her daim fikir aldığım tez ikinci danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Duygu UYSAL'a, yüksek lisans ve doktora çalışmalarım sırasındaengin bilgi birikimini benimle paylaşan, tezimin olgunlaşmasında çok büyük katkıya sahip, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım hocam sayın Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a, kıymetli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, doktora tez sürecim boyunca beni yönlendiren komite hocalarım sayın Prof. Dr. Ayla ALTINTEN'e ve sayın Prof. Dr. Yılser DEVRİM'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Sevgili Temel İşlemler ekibimize ve kübik elektroliz hücresi imalatı sırasında bize destek olan Önderglas Önder Kimya Sanayi A.Ş. firmasına teşekkür ederim.

Yoğun çalışma dönemim boyunca bana sabır gösterip yüreklendirdiği ve benimle hayatı paylaştığı için sevgili eşim Serhat YILDIZ'a, benim için rol model olan, beni sürekli motive eden canım ablam Nihal GÖRDESEL'e, hayatımın her alanında beni destekleyen, sevgilerini her an hissettiğim haklarını asla ödeyemeyeceğim annem Fatma GÖRDESEL ve babam Yaşar GÖRDESEL'e sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE.....	5
2.1. Enerji ve Alternatif Enerji.....	5
2.2. Hidrojen Enerjisi	6
2.3. Biyodizel ve Gliserin.....	9
2.4. Gliserinden Hidrojen Üretimi	10
3. GLİSERİNDEN ELEKTROKİMYASAL YENİDEN YAPILANDIRMA YÖNTEMİYLE HİDROJEN ÜRETİMİ	13
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
4.1. Basit Elektroliz Hücresi Çalışmaları	19
4.1.1. Çözelti konsantrasyonu	20
4.1.2. Çalışma sıcaklığı	21
4.1.3. Elektrot malzemesi.....	21
4.1.4. Elektrolitik ortam	22
4.1.5. Katkı malzemesi.....	23
4.1.6. Karıştırma hızı.....	24
4.1.7. Elektrotlar arası mesafe.....	25

	Sayfa
4.1.8. Performans deneyi.....	25
4.1.9. Elektrot aktifleştirme.....	25
4.2. Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları.....	25
4.2.1. Elektrot malzemesinin etkisi ve gaz ürünlerin analizi	26
4.2.2. Gaz ürünlerin miktarının belirlenmesi	26
4.3. Üç Elektrotlu Sistem Çalışmaları.....	27
4.3.1. Çalışma elektrodu ve elektrolitik ortam etkisi	29
4.3.2. Tarama hızı ve potansiyel sınırların etkisi	29
4.3.3. Çalışma elektrodunun temizlenmesi	30
4.3.4. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi	30
4.3.5. Reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve Tafel eğrisinin oluşturulması .	31
4.4. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi Çalışmaları.....	32
4.4.1. Membranlı ve membransız sistem	34
4.4.2. Membran türünün incelenmesi.....	35
4.4.3. Membrana uygulanan ön işlem	36
4.4.4. Uzun süreli performans deneyleri	38
4.4.5. Sürekli sistem deneyleri	39
4.4.6. Hidrojen oluşum miktarının belirlenmesi	40
4.5. Kübik Elektroliz Hücresi Çalışmaları	40
4.5.1. Hücre tasarımı	40
4.5.2. Membran etkisi.....	42
4.5.3. Elektrot malzemesinin etkisi	43
4.5.4. Membran elektrot takımı (MET) oluşturulması.....	44
4.5.5. MET’li hücre deneyleri ve gaz analizleri.....	47
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1. Basit Elektroliz Hücresi Çalışmaları.....	51

	Sayfa
5.1.1. Çözelti konsantrasyonu	51
5.1.2. Çalışma sıcaklığı	53
5.1.3. Elektrot malzemesi.....	53
5.1.4. Elektrolitik ortam	55
5.1.5. Katkı malzemesi.....	58
5.1.6. Karıştırma hızı.....	61
5.1.7. Elektrotlar arası mesafe.....	62
5.1.8. Performans deneyi.....	64
5.1.9. Elektrot aktifleştirme.....	65
5.2. Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları.....	66
5.2.1. Elektrot malzemesinin etkisi ve gaz ürünlerin analizi	66
5.2.2. Gaz ürünlerin miktarının belirlenmesi	67
5.3. Üç Elektrotlu Sistem Çalışmaları.....	68
5.3.1. Çalışma elektrodu ve elektrolitik ortam etkisi	68
5.3.2. Tarama hızı ve potansiyel sınırların etkisi	74
5.3.3. Çalışma elektrodunun temizlenmesi	75
5.3.4. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi.....	76
5.3.5. Reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve Tafel eğrisinin oluşturulması .	78
5.4. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi Çalışmaları.....	80
5.4.1. Membranlı ve membransız sistem	80
5.4.2. Membran türünün incelenmesi.....	87
5.4.3. Membrana uygulanan ön işlem	90
5.4.4. Uzun süreli performans deneyleri	95
5.4.5. Sürekli sistem deneyleri	100
5.4.6. Hidrojen oluşum miktarının belirlenmesi	102
5.5. Kübik Elektroliz Hücresi Çalışmaları	103

	Sayfa
5.5.1. Hücre tasarımı	104
5.5.2. Membran etkisi.....	104
5.5.3. Elektrot malzemesinin etkisi	106
5.5.4. Membran elektrot takımı (MET) oluşturulması.....	109
5.5.5. MET’li hücre deneyleri ve gaz analizleri.....	112
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	117
KAYNAKLAR	123
EKLER.....	131
ÖZGEÇMİŞ	189

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Gliserin fizikokimyasal özellikleri	10
Çizelge 2.2. Gliserin yeniden yapılandırma proseslerinde yer alan ana reaksiyonlar .	12
Çizelge 3.1. Farklı alkoller kullanan elektrolizörün elektrik enejisi girdileri.....	15
Çizelge 3.2. Farklı reaktantların oksidasyonu için Gibbs serbest enerji değerleri.....	15
Çizelge 4.1. Kullanılan farklı elektrolitlerle oluşturulan gliserin çözeltisi pH değerleri.....	23
Çizelge 4.2. Basit elektroliz hücresinde kullanılan asitlerin ayrışma sabitleri	23
Çizelge 4.3. K ₂ SO ₄ , KCl, Na ₂ SO ₄ ve NaCl tuzlarının çözünürlükleri	44
Çizelge 4.4. Nafion XL ve Nafion 117 membran özelliklerinin karşılaştırılması	36
Çizelge 4.5. MET fonksiyonu ve özelliği	44
Çizelge 5.1. Kullanılan elektrolitlere göre 1 V potansiyel uygulamasına karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri	58
Çizelge 5.2. Elektrotlar arası mesafenin farklı koşullar altında incelenmesi	63
Çizelge 5.3. 90°C’de gerçekleşen deneyler için elektrotlar arası mesafe-akım yoğunluğu ilişkisi	64
Çizelge 5.4. Hoffman elektroliz hücresinde gerçekleşen deneyler sonucu elde edilen gaz analizi sonuçları	66
Çizelge 5.5. Pt elektrot kullanıldığı durumda farklı çözeltilerde elde edilen CV eğrileri	71
Çizelge 5.6. İki bölmeli membranlı hücrede katoda ilave edilen asit miktarlarının polarizasyon grafiği üzerindeki etkisi	82
Çizelge 5.7. İki bölmeli membranlı hücrede katoda ilave edilen farklı asit ve tuzun polarizasyon grafiği üzerindeki etkisi	88
Çizelge 5.8. İki bölmeli membranlı hücrede katoda ilave edilen tuz ve reçine-tuz bileşiminin polarizasyon grafiği üzerindeki etkisi	86
Çizelge 5.9. Gaz ürün analizlerinin karşılaştırılması	98
Çizelge 5.10. 1 V ve 2V sabit potansiyel altında farklı sıcaklıklarda gerçekleşen performans deneylerine ait gaz analizi sonuçları	98
Çizelge 5.11. AAS analiz sonuçları	99

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.12. Sürekli sistem performans deneyi sırasında katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları	101
Çizelge 5.13. Sürekli sistem performans deneyi sırasında anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları	102
Çizelge 5.14. Kübik elektroliz hücresinde gerçekleşen deneylerde elde edilen gaz ürünlerin analizi	107
Çizelge 5.15. Zn yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX verileri	110
Çizelge 5.16. Pt/C yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX verileri	111
Çizelge 5.17. Paslanmaz çelik ve bakır malzemeden yapılan nozzle ve serpantin tip akım toplayıcı kullanılan sistemlerde elde edilen gaz ürünlerin GC sonuçlarının karşılaştırılması	115

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Deneysel çalışmaya ait örüntü	19
Şekil 4.2. Basit elektroliz hücresi	20
Şekil 4.3. Karakteristik CV eğrisi	28
Şekil 4.4. İki bölmeli cam elektroliz hücresi	33
Şekil 5.1. Farklı konsantrasyonlardaki gliserin çözeltileri için sabit sıcaklıkta potansiyel-akım yoğunluğu değişimi.....	51
Şekil 5.2. 1 V sabit potansiyele karşılık gelen akım yoğunluğu değerlerini çözelti konsantrasyonuna göre değişimi	52
Şekil 5.3. Akım yoğunluğunun zamanla değişiminin farklı sıcaklıklara göre karşılaştırılması.....	53
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen deneyler için deney başı ve sonunda elde edilen akım yoğunluğu değerleri	54
Şekil 5.5. Gliserin elektro-oksidasyonunda farklı elektrotların kullanılması durumunda potansiyel-akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	54
Şekil 5.6. Asidik ve bazik ortam koşullarında gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması sırasında potansiyel-akım yoğunluğu değişimi	55
Şekil 5.7. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında asidik elektrolitlerin karşılaştırılması.....	56
Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına farklı nötr elektrolitlerin etkisi.....	57
Şekil 5.9. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında nötr elektrolitlerin karşılaştırılması.....	58
Şekil 5.10. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına farklı asit-tuz bileşimlerinin etkisi	59
Şekil 5.11. Farklı asit, asit-tuz ve tuz bileşimlerinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında elektrolit veya katkı malzemesi olarak kullanılması sonucu elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiklerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 5.12. Asidik gliserin çözeltisine farklı oranlarda eklenen Na_2SO_4 'ün etkisi.....	61
Şekil 5.13. Karıştırmanın gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisi ..	62
Şekil 5.14. Basit elektroliz hücresi performans deneyi.....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 5.15. Oda sıcaklığı ve 90°C sıcaklıkta aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş elektrodun karşılaştırılması	65
Şekil 5.16. Au çalışma elektrodunun NaOH ve NaOH+gliserin varlığında CV grafiği	69
Şekil 5.17. Au çalışma elektrodunun asidik gliserin ve bazik gliserin çözeltisi için CV grafiği	69
Şekil 5.18. Pt çalışma elektrodunun H ₂ SO ₄ ve H ₂ SO ₄ +gliserin varlığında CV grafiği..	70
Şekil 5.19. Pt çalışma elektrodunun asidik gliserin ortamında 10 cycledan oluşan CV grafiği	72
Şekil 5.20. 0,4 M ve 0,8 M gliserin çözeltilerinin CV grafiği.....	73
Şekil 5.21. 0,04 M ve 0,06 M H ₂ SO ₄ içerin gliserin çözeltilerinin CV grafiği	74
Şekil 5.22. Asidik gliserin çözeltisinde Pt elektrotta gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına tarama hızının etkisi.....	75
Şekil 5.23. Pt elektrodun ferrisiyanür çözeltisi içindeki CV grafiği.....	75
Şekil 5.24. Temizleme işlemi sonrası Pt elektrodun ferrisiyanür çözeltisi içindeki CV grafiği	76
Şekil 5.25. CV analizi.....	77
Şekil 5.26. CV analizi	77
Şekil 5.27. Gliserin elektro-oksidasyonu için pik akımı ve konsantrasyon analizi	78
Şekil 5.28. Tafel eğrisi ve verileri.....	79
Şekil 5.29. İki bölmeli membransız sistemde 20°C ve 90°C’de akım yoğunluğu potansiyel değişimi.....	80
Şekil 5.30. İki bölmeli membransız sistemde sıcaklık ve pH değişimi	81
Şekil 5.31. İki bölmeli membranlı elektroliz hücresi görseli.....	82
Şekil 5.32. İki bölmeli sistemde membranlı ve membransız durumda elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	83
Şekil 5.33. İki bölmeli membranlı sistemde farklı katot çözelti bileşimlerinin polarizasyon eğrisi üzerine etkisi	85
Şekil 5.34. İki bölmeli membranlı sistemde anot ve katot bölmesinde asit ve tuz ilavelerinin akım yoğunluğu potansiyel üzerine etkisi.....	87

Şekil	Sayfa
Şekil 5.35. Nafion XL membran kullanıldığı durumda oda sıcaklığı ve 90°C’de gerçekleşen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri.....	87
Şekil 5.36. Nafion 117 membran kullanıldığı durumda oda sıcaklığında gerçekleşen deney sonucu elde edilen polarizasyon eğrisi	88
Şekil 5.37. Oda sıcaklığında Nafion XL ve Nafion 117 membranın karşılaştırılması ...	89
Şekil 5.38. Farklı Nafion membranlar için empedans ölçüm sonuçları	89
Şekil 5.39. Nafion XL membran kullanılan sistemde sıcaklık-akım yoğunluğu ilişkisi	90
Şekil 5.40. Prosedür 1’e göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı deney sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	91
Şekil 5.41. Prosedür 2’ye göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı deney sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	91
Şekil 5.42. Prosedür 3’e göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı deney sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	92
Şekil 5.43. Ön işlemsiz ve üç farklı prosedüre göre ön işleme tabi tutulmuş membranların kullanılmasıyla elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	92
Şekil 5.44. Membransız ve Prosedür 3’e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede oda sıcaklığında ve 90°C’de elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	93
Şekil 5.45. Gliserinin elektro-oksidasyonu sırasında meydana gelen mekanizma ve ara ürünler.....	95
Şekil 5.46. 1 Vsabit potansiyel altında sıcaklık-akım yoğunluğu değişimi.....	96
Şekil 5.47. 1 V sabit potansiyel altında dört farklı sıcaklık değerinde gerçekleşen performans deneylerinin karşılaştırılması	96
Şekil 5.48. 2 V sabit potansiyel altında dört farklı sıcaklık değerinde gerçekleşen performans deneylerinin karşılaştırılması	97
Şekil 5.49. Elektroliz öncesi ve sonrası FTIR analizi.....	100
Şekil 5.50. Kesikli ve sürekli sistem karşılaştırılması	101
Şekil 5.51. Sürekli sistem performans deneyi katot gaz kromatografi sonuçları	101
Şekil 5.52. Sürekli sistem performans deneyi anot gaz kromatografi sonuçları	102
Şekil 5.53. Kübik elektroliz hücresinde membran etkisinin akım yoğunluğu-potansiyel değişimine etkisi	104

Şekil	Sayfa
Şekil 5.54. Kübik elektroliz hücresinde membran etkisinin performansa etkisi	105
Şekil 5.55. Kübik elektroliz hücresinde elektrot malzemesinin akım yoğunluğu-potansiyel değişimine etkisi	106
Şekil 5.56. Kübik elektroliz hücresinde elektrot malzemesinin performansa etkisi.....	107
Şekil 5.57. Kübik elektroliz hücresinde oda sıcaklığında farklı elektrot çiftleriyle gerçekleşen gliserin elektrolizi sırasında oluşan polarizasyon eğrisi.....	108
Şekil 5.58. Zn yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX sonucu	110
Şekil 5.59. Pt/C yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX sonucu.....	111
Şekil 5.60. Farklı geometride paslanmaz çelik akım toplayıcıların kullanıldığı deney sistemleri için akım yoğunluğu-potansiyel değişimi.....	112
Şekil 5.61. Farklı geometride paslanmaz çelik akım toplayıcıların kullanıldığı deney sisteminde 2 V sabit potansiyelde 6 saatlik performans testi	113
Şekil 5.62. Farklı geometride bakır akım toplayıcıların kullanıldığı deney sistemleri için akım yoğunluğu-potansiyel değişimi	114
Şekil 5.63. Farklı geometride bakır akım toplayıcıların kullanıldığı deney sisteminde 2 V sabit potansiyelde 6 saatlik performans testi	114

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Hoffman elektroliz hücresinde gaz numune toplanan sistem görseli	26
Resim 4.2. Hoffman elektroliz hücresi görseli	27
Resim 4.3. Elektrokimyasal iş istasyonu görseli	27
Resim 4.4. Üç elektrotlu deney sistemi	29
Resim 4.5. Membranlı iki bölmeli elektroliz sistemi.....	36
Resim 4.6. İzolasyonlu iki bölmeli elektroliz sistemi.....	39
Resim 4.7. Sürekli beslemeli deney sistemi.....	39
Resim 4.8. Kübik elektroliz hücresi tasarım görseli	41
Resim 4.9. Kübik elektroliz hücresi deney sistemi ve gaz numune toplama düzeneği ..	43
Resim 4.10. Zn ve Pt/C yüklü karbon kumaş görseli	45
Resim 4.11. Sıcak pres cihazı	46
Resim 4.12. Oluşturulan MET'in sırasıyla anot ve katot tarafı görseli	46
Resim 4.13. Nozzle tip akım toplayıcı çizimi ve sırasıyla paslanmaz çelik ve bakır akım toplayıcı görseli	48
Resim 4.14. Serpantin tip akım toplayıcı çizimi ve sırasıyla paslanmaz çelik ve bakır akım toplayıcı görseli	48
Resim 4.15. Nozzle ve serpantin tip akım toplayıcı içeren kübik elektroliz hücresi.....	49
Resim 4.16. Gaz kromatografi cihazı	50
Resim 5.1. Hoffman elektroliz hücresi sistemi.....	68
Resim 5.2. Kütle akış hızı ölçümlerinin gerçekleştirildiği sistem	102
Resim 5.3. Kübik elektroliz hücresi sistem	104
Resim 5.4. Zn yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM görüntüsü ve haritalanması.....	110
Resim 5.5. Pt/C yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM görüntüsü ve haritalanması.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
%	Yüzde
η	Overpotansiyel
μm	Mikrometre(mikron)
A	Amper
cm^3	Santimetreküp
g	Gram
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
L	Litre
m	Metre
m^3	Metreküp
Mt	Milyon ton
$^{\circ}\text{C}$	Derece santigrat
Pa	Pascal
K_a	Ayrışma sabiti
S/cm	Siemens/santimetre
T	Sıcaklık
R	İdeal gaz sabiti
V	Volt
W	Watt
ΔG	Gibbs serbest enerji
ΔH	Entalpi
$\Delta H^{\ddagger}$	Aktivasyon entalpisi
$\Delta S^{\ddagger}$	Aktivasyon entropisi
k_B	Boltzmann sabiti
N_A	Avogadro sayısı
h	Planck sabiti

Simgeler	Açıklamalar
n	Elektrot sayısı
F	Faraday sabiti
i	Akım
i_c	Katodik akım
i_a	Anodik akım
i₀	Değişim akımı
j	Akım yoğunluğu
j₀	Değişim akım yoğunluğu
v₀	Reaksiyon değişim hızı
v_f	İleri yönlü reaksiyon hızı
v_b	Geri yönlü reaksiyon hızı
k	Reaksiyon hız sabiti
k_f	İleri yönlü reaksiyon hız sabiti
k_b	Geri yönlü reaksiyon hız sabiti
α	Transfer katsayısı
C_O[*]	Yığın konsantrasyon
C_R[*]	Yığın konsantrasyon
k₀	Arrhenius sabiti
E_A	Aktivasyon enerjisi
A	Frekans faktörü
E^{0'}	Formal potansiyel
E⁰	Standart potansiyel
a	Tafel sabiti
b	Tafel sabiti

Kısaltmalar	Açıklamalar
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
C₂H₂O₄	Oksalik asit
C₃H₈O	İzopropanol
C₃H₈O₃	Gliserin
CV	Döngülü voltametri (Cyclic voltammetry)

Kısaltmalar**Açıklamalar**

EDX	Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografi
H₂O₂	Hidrojen peroksit
H₂SO₄	Sülfürik asit
H₃PO₄	Fosforik asit
HCl	Hidroklorik asit
K_a	Asit ayrışma sabiti
K₂SO₄	Potasyum sülfat
KCl	Potasyum klorür
Na₂SO₄	Sodyum sülfat
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
PEM	Polimer elektrolit membran
pK_a	Logaritmik asit ayrışma sabiti
ppm	Milyonda bir birim (Part per million)
rpm	Dakika başına devir sayısı (Rotate per minute)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCD	Termal iletkenlik dedektörü

1. GİRİŞ

Dünyadaki toplam enerji tüketimindeki artış, fosil yakıt rezervlerinin sınırlanmasıyla birlikte yeni ve temiz enerji kaynaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Günümüzde çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımının artması gerekmektedir. Devlet yönlendirmeleri ve enerji bağımsızlığı sağlaması, CO₂ emisyonunun petro-dizele göre daha düşük olması, yüksek biyobozunurluğa sahip olması gibi avantajları nedeniyle biyodizel üretiminde artış söz konusudur. Bu artışın önümüzdeki yıllarda belirgin şekilde devam etmesi beklenmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı 2021 verilerine göre Dünya genelinde 45 Mt/yıl biyodizel üretimi mevcuttur [1].

Biyodizel üretimi esnasında gerçekleşen transesterifikasyon prosesi sırasında biyodizel üretiminin yan ürünü olarak kütlece %10 mertebesinde gliserin oluşmaktadır. Biyodizel üretimindeki artışla birlikte yan ürün olarak oluşan gliserin miktarındaki artış da kaçınılmazdır. Gliserin yüksek enerji yoğunluğuna sahip (5 kWh/kg), etanol ve metanol gibi alkollere göre daha az toksik ve daha az uçucu bir bileşen olduğundan sistemde verimli bir şekilde kullanılabilir [2]. Ayrıca hem anot hem de katotta daha hızlı oksidasyon ve indirgenme kinetiğine sahip olduğu bilinmektedir [3]. Gliserin gıda, ilaç, kozmetik, sabun, yem sanayi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bazı durumlarda ise talep fazlası gliserin doğrudan atık olarak bertaraf edilmektedir. Çevresel ve ekonomik etkiler de göz önüne alındığında gliserinin değerli kimyasallara ve alternatif yakıtlara dönüştürülmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Çalışma kapsamında atık niteliğinde olan gliserinin değerlendirilmesiyle temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede atık yönetimi ve maliyet açısından ülke ekonomisine ve bilime katkı sağlanmıştır. Yenilenebilir kaynaklardan yüksek saflıkta, herhangi bir saflaştırma ve depolama işlemine gerek duyulmadan düşük sıcaklıkta, atmosferik koşullarda yenilikçi bir yöntemle hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece hidrojenin kullanımında temel sorunlardan biri olan depolama probleminin de üstesinden gelinerek ve “ihtiyaç duyulduğu anda hidrojen” prensibine göre saf hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bütün bu durumlar göz önüne alındığında önerilen çalışma ile katma değeri yüksek, ekonomik ve yüksek verimli bir hidrojen üretim süreci gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde yeni ve temiz enerjiye duyulan ihtiyacın artmasıyla hidrojen üretimine olan ilgi de giderek artmaktadır. Sürdürülebilir kalkınma hedefi doğrultusunda dikkat çeken alternatif

enerji seçeneklerinden olan hidrojeni, yenilenebilir ve çevreye daha az zararlı kaynaklardan üretmek oldukça önemlidir. Hidrojenin en umut vadeden enerji taşıyıcısı olması ve gelecekte enerji sistemlerinde önemli rol oynayacağı bilindiğinden, gliserinin değerli bileşiklere ticari dönüşümünün sağlanması adına önemli bir adımdır. Tez çalışmasında biyoalkol kullanılmasıyla çevre dostu hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Gliserinin organik yapısında bulunan yüksek -OH grubu içeriğinden ve -OH grubunun hidrojen oluşumunda sağladığı işlevsellikten yararlanılmıştır. -OH grubunun sahip olduğu yüksek enerjinin, elektrokimyasal yeniden yapılandırma için dışarıdan sağlanacak enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılaması sayesinde hidrojen üretimi için gerekli olan enerji miktarı da düşecektir.

Çalışma kapsamında gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde elektroliz ile hidrojen üretimi diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında toplam pastadaki payı %4'tür. Bu oranın 2050 yılına kadar %22'ye ulaşması beklenmektedir [4]. Saf hidrojen eldesinde en çok kullanılan yöntem olan suyun elektrolizi yöntemi yüksek voltaj gereksinimi nedeniyle büyük miktarlarda enerjiye ihtiyaç duyduğundan oldukça maliyetlidir. Su elektroliziyle karşılaştırıldığında ise su elektrolizinin elektrik tüketimi teorik olarak 55 kWh/kg-H₂ iken gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması için bu değer 20 kWh/kg-H₂'dir [5]. Bu değer, elektroliz ile hidrojen üretiminde enerji tüketimi konusunda yarıdan fazla kazanç sağlayacak, bu da doğrudan hidrojen maliyetini ve fiyatını etkileyecek ve hidrojenin daha yaygın kullanıma sahip olmasını sağlayacaktır. Gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretimi bu kapsamda ele alındığında hem voltaj gereksinimleri hem de atık konumundaki gliserinin değerlendirilmesi nedeniyle avantajlı konumdadır. Belirtilen avantajlardan faydalanılarak çalışma kapsamında gliserinin en değerli enerji taşıyıcısı olan hidrojene dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda "gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemi ile hidrojen üretimi" isimli doktora tez çalışmam hem biyodizel üretimi sırasında yan ürün olarak oluşan gliserinin kullanılması hem de bundan çevreye duyarlı bir teknoloji ile hidrojen üretilmesi nedeniyle dikkat çekmektedir. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemi teknolojik gelişme ve endüstriyel entegrasyon açısından henüz emekleme aşamasındadır. Kararlı elektrokatalizörlerin, verimli elektroliz sistemlerini, ürün seçiciliğinin, anot ve katot reaksiyon mekanizmalarının oluşturulması ve incelenmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

Tez çalışması kapsamında gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasıyla hidrojen üretimi farklı deneysel sistemlerde incelenmiştir. Basit elektroliz hücresinde genel parametreler çalışılmış ve gözleme dayalı deneyler gerçekleştirilmiştir. Hoffman elektroliz hücresinde H₂ oluşumu nitel ve nicel olarak belirlenmiştir. Üç elektrotlu sistemde voltametrik davranışlar ve potansiyel-akım ilişkisi incelenmiştir. İki bölmeli elektroliz hücresinde öncelikle özgün bir sistem geliştirilmiştir. Farklı türlerde çözelti besleme çeşitliliğine sahip sistemde, anot ve katot bölmelerinin birbirinden ayrılmasını sağlayan sistem hem membransız hem de membranlı olarak çalışabilen sistemde parametrik çalışmalar yürütülerek H₂ oluşumu artırılmaya çalışılmıştır. Farklı elektrokatalizörler ile çalışarak gliserinden hidrojen oluşum etkinliği incelenmiş, kararlı ve verimli hücreler oluşturulmuştur. Sıcaklık, membran yapısı, katodik/anodik çözelti bileşimi gibi farklı parametreler incelenerek çeşitli sistem iyileştirilmeleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak tasarlanan kübik elektroliz hücresinde belirlenen en uygun koşullarda çalışılmış, MET (membran elektrot takımı) geliştirilerek sistemde uygulanmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Enerji ve Alternatif Enerji

İnsanlık binlerce yıldır en temel ihtiyacı olan enerjiyi elde etmek için sürekli arayış içindedir. Petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtların kullanımı; kaynağının sınırlı olması, rezervlerinin hızla kullanılmasından dolayı yakın gelecekte tükenme tehlikesiyle karşı karşıya olması ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle ekolojik dengeyi tehdit etmesi gibi problemleri yanında getirmektedir. Milyonlarca yılda oluşan bu kaynakların onlarca yıl gibi kısa bir sürede tükenmesi beraberinde pek çok olumsuz sonucu getirmektedir. Teknolojinin gelişmesi bunun yanı sıra nüfusun sürekli artmasıyla enerji kaynaklarının ihtiyacı karşılayıp karşılamayacağı sorusu insanlık için tehdit oluşturmaktadır. İnsan nüfusunun artmasıyla enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Teknolojik gelişme enerji kullanımını, enerji kullanımı da teknolojik gelişmeyi etkilemektedir. Petrol fiyatlarındaki sürekli artış, dünyada enerji paylaşımı üzerine çıkan savaşlar enerji sorununun önemine dikkat çekmektedir [6]. Türkiye için 1999 yılı toplam enerji tüketim miktarı 74 MTEP (milyon ton petrol eşdeğer) iken Cumhurbaşkanlığı 2022 programına göre 2022 yılı toplam enerji tüketim miktarını 156 MTEP olarak hesaplanmıştır. Enerji tüketiminin yıllar içinde elektrik, taşıt yakıtları, sanayi tüketimi başta olmak üzere çok çeşitli kullanımlar nedeniyle iki katına çıktığı görülmüştür.

Enerji, sürdürülebilir kalkınma hedefine ulaşmada oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle fosil temelli yakıtların toplumların enerji ihtiyacını karşılamada kullanılması önemli ekonomik, çevresel ve sosyal sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca dünyadaki toplam enerji tüketimindeki artış, fosil yakıt rezervlerinin sınırlanması yeni ve temiz enerji kaynaklarının araştırılmasına neden olmaktadır. Enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, petrol, kömür, nükleer enerji gibi kendini yenileme durumu olmayan kaynakların bilinçsizce kullanılması, bu kaynakların çevreye ve atmosfere verdiği kirlilik gibi etkenler insanları yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaya yönlendirmiştir.

Fosil yakıtların yanı sıra yenilenebilir enerjinin kullanımı da son yıllarda önem kazanmıştır. Yenilenebilir enerji, güneş ışığı, rüzgar, yağmur, gelgitler, dalgalar ve jeotermal ısı gibi karbon nötr doğal kaynaklardan elde edilebilen ve insan zaman ölçeğinde doğal olarak yenilenen kaynaklardan elde edilebilen enerjiye denir [7]. Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (IRENA) verilerine göre Türkiye son on yılda yenilenebilir elektrik üretiminin üç

katına çıkmasıyla yenilenebilir enerjide etkileyici bir büyüme kaydetmiştir. Ancak enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve ülkenin karbondan arındırılması uzun vadeli çalışmalar açısından gerekmektedir. Dünya genelinde özellikle Kyoto Protokolü'nden sonra yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı hızla artmıştır. Ayrıca Aralık 2015'te Paris'te gerçekleştirilen 21. BM İklim Değişikliği Sözleşmesi Taraflar Konferansı'nda yenilenebilir enerji kapsamında önemli adımlar atılmıştır [8]. Ancak atmosferdeki karbon dioksit konsantrasyonundaki artış, küresel ısınmanın neden olduğu iklim değişiklikleri, artan sel baskınları, ani hava değişiklikleri yapılanların yeterli olmadığını göstermektedir. Yenilenebilir enerji, depolama ve maliyet gibi kısıtlar nedeniyle sıfır emisyon hedeflerine ulaşmada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarına yönelim gerçekleşmiştir. Alternatif enerji, doğal çevreden sürekli veya tekrarlamalı olarak akan enerjiden elde edilen enerjiye denir. Alternatif enerji kaynağının elde edilebilirliği, maliyetinin düşük olması, kullanılabilirliği, bulunabilirliği önem taşımaktadır. Rekabet halindeki tüm alternatifler içinde, en çok umut vaat eden alternatif enerji olarak, hidrojen enerji sistemleri ortaya çıkmıştır. Hidrojen, enerjiyi etkin bir şekilde depolayacak, bir yerden başka bir yere taşıyacaktır [9].

2.2. Hidrojen Enerjisi

Ünlü kimyacı Fransız Lavoissier hidrojeni Latince hydror (su), genes (oluşturan) yani su oluşturan olarak tanımlamıştır. Böylece hidrojen ifadesi 18. yy'dan beri kullanılan bir ifade halini almıştır. Hidrojen %55'lik kütlece oran ile yeryüzünde en fazla bulunan elementtir. Hidrojen diğer yükseltgenlerle ve oksijenle kolayca reaksiyona girdiğinden doğada serbest halde nadir bulunur. Uçucu bir gaz olan hidrojenin havaya göre difüzyon katsayısı çok büyük ve yoğunluğu çok azdır. Hidrojen çok hafiftir ve kolaylıkla hava ile karışabilir. Yalnızca bu özellikleri bile hidrojenin geleceğin yakıtı olmasına aday olmasını sağlamaktadır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğalgazın, 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir [10].

Hidrojen, hayvanlarda, insanlarda, bitkilerde, fosil yakıtlarda ve diğer kimyasal bileşiklerde farklı biçimlerde görülmektedir [11]. Hidrojen kimya endüstrisinde pek çok proseste kullanılmaktadır. Hidrojen; suni gübre sanayinde, petrokimya endüstrisinde, amonyak sanayide çözücü elde etmede, sentetik madde elde etmede gibi pek çok farklı alanda

kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra hidrojen enerji taşıyıcısı ve enerji depolayıcısı olarak görülmekte ve yakıt olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı fikri oldukça eskidir. 1766 tarihinde Henry Cavendish tarafından hidrojenin ayrıştırılması işlemine ve 1839'da William Robert Grove tarafından yakıt hücrelerinin geliştirilmesine kadar dayanmaktadır [12]. Petrol ürünleriyle kıyaslandığında hidrojen; düşük çevre kirlileme kapasitesi, hacimsel enerji yoğunluğunun düşük kütleli enerji yoğunluğunun büyük olması, teknolojisinin yeni olması, sudan veya hidrokarbonlardan farklı yöntemlerle üretilebilir olması, teknolojisinin geliştirilmeye açık olması gibi avantajlara sahiptir [6].

Hidrojen; fosil yakıtlar, yenilenebilir enerji ve nükleer enerji gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilmektedir. Bu özellikler hidrojeni birincil kaynak olarak yenilenebilir enerjiyi kullanan sürdürülebilir enerji sistemleri için ideal bir aday haline getirmektedir [13]. Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin geleceğin enerji senaryolarında önemli bir yere sahip olacağı beklenmektedir. 21. yy, enerji-ekonomi-ekoloji uyumu açısından hidrojen çağı olacağı öngörülmektedir [14].

Hidrojen enerji sistemi sürekli, yenilenebilir, sürdürülebilir ve tamamen çevreyle uyumlu bir enerji sistemidir. Hidrojen enerji sistemi;

- Sera etkisi, kirlilik ve asit yağmurları problemlerini çözecek,
- Temiz ve devamlı bir enerji sistemini yerleştirecek,
- İstihdam sağlayacak,
- Petrol ithalatını azaltacak,
- Yeni bir enerji teknolojisi için ihracat potansiyeli oluşturacak,
- Ticaret açığını azaltacak ve
- Çevreyi koruyarak ekonomiye destek olacaktır.

Yakıt hücreleri endüstrisindeki teknolojik gelişmelere bağlı olarak hidrojen talebi de artmıştır. Günümüzde hidrojenin üretiminde hammadde olarak %95 oranında fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Hidrojen üretimi için yenilenebilir kaynaklara dayalı teknolojiler çevreye daha az zararı olduğu için bu yönde yapılan araştırmalar artmaktadır. Hidrojen üretiminde ideal yaklaşım hidrojeni düşük maliyetle, düşük emisyonla ve yüksek verimle elde etmektir.

Stratejik olarak ele alındığında H_2 üretiminde uzun vadeli hedef, verimli, ekonomik, güvenilir ve temiz bir proses geliştirmek önemlidir. Hidrojen üretim yöntemlerinden elektroliz dışındakiler yine fosil yakıtlara bağlıdır. Bu durumda doğal denge bozulmaya ve atmosfere salınan atık miktarı artmaya devam edecektir. Yani fosil yakıtlar kullanılarak üretilen hidrojenin çevresel olumsuzları önlemesi açısından büyük bir katkısı olamayacaktır. Bu nedenle hidrojen üretiminde fosil yakıtların yerine yenilenebilir kaynakların kullanımının artması gerekmektedir. Suyun elektrolizinde elektrik akımı yardımıyla su, hidrojen ve oksijene ayrılır. Yük taşınmasını sağlamak amacıyla asit, baz veya tuz ilave edilmiş elektrolit kullanılır. Elektroliz işlemi için yüksek miktarda enerji gerekmektedir, bu nedenle maliyetli bir yöntemdir. Sistemde maksimum verim %75 civarındadır. Bu sistemde en büyük kısıt enerji maliyetinden gelmektedir.

Hidrojen üretiminde temel yöntemlerden biri buharla yeniden yapılandırma yöntemidir. Bu yöntem hidrojen üretiminde önemli bir paya sahiptir. Birinci aşamada, ısı etkisiyle dönüşüm reaktöründe hidrojen içeren fosil yakıtlar su buharı ile karışır ve hidrojen zengin karışım oluşturur. Bu karışım yüksek oranda karbonmonoksit de içermektedir. Daha sonra katalitik konvektör kullanılarak karbonmonoksitin karbon dioksit'e dönüştürülmesiyle shift reaksiyonu gerçekleşir. Ardından saflaştırma işlemiyle kalan karbonmonoksit miktarı ppm seviyesine düşürülür. Son olarak basınç değişimiyle hidrojen beraberindeki istenmeyen bileşenler ayrılır. Ancak temiz üretim gereksinimi bu sürecin maliyetini önemli ölçüde artırmaktadır. Kısmi oksidasyon yönteminde doğalgaz oksijenle reaksiyona girerek su ve karbon dioksit oluşturur. Bu sırada yaklaşık $1300^{\circ}C$ sıcaklık meydana gelir. Oluşan ısı kalan metanın yanmasında kullanılır. Ototermik reformasyon ise buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyon yöntemlerinin kombinasyonu olarak düşünülebilir.

Diğer bir yöntem olan gazlaştırma ise maliyet açısından rekabetçidir. $800-2000^{\circ}C$ yüksek sıcaklıkta ve yaklaşık 40 bara kadar basınç altında gerçekleşen dönüşümde su buharı ve karbon dioksit oluşur. Üretilen hidrojen saf değildir ve yakıt pili gibi sistemlere beslenmesinden önce saflaştırılması gerekmektedir. Etkili saflaştırma için gerekli olan katalizörlerin, yüksek sıcaklıklara, korozyona ve kömürdeki safsızlıklara karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra su buharının $1700^{\circ}C$ sıcaklıkta hidrojen ve oksijene parçalanması temeline dayanan suyun termal parçalanması yöntemi mevcuttur. Ayrıca biyokimyasal yöntem ile de hidrojen üretilmektedir. Bu yöntemde doğada bulunan çeşitli

bakteri ve algler güneş ışığı yardımıyla organik maddeleri dönüştürürler. Gerekli besin alıp azot ihtiyaçlarını karşıladıktan sonra meydana gelen denge reaksiyonu sonucu hidrojen üretirler [6].

Tüm bu yöntemler incelendiğinde ve bilimsel, teknolojik gelişmeler dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojilerine katkı yapma potansiyeline sahip, maliyet açısından rekabetçi olarak H₂ ekonomisine katkı sağlayacak yeni hidrojen üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

2.3. Biyodizel ve Gliserin

Enerji bağımsızlığının sağlanması ve temiz enerji eldesi amacıyla önümüzdeki yıllarda biyoyakıtlara eğilimin artması beklenmektedir. Biyoyakıtlar, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasında sürdürülebilir bir yakıt kaynağı olarak ortaya çıkmıştır. Sera gazı emisyonlarını ve hava kirliliğini azaltan teknolojik bir ilerleme olarak kabul edilmektedir [15].

Bir biyoyakıt olan biyodizel, biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir ve toksik olmayan, bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen yenilenebilir bir yakıttır. Soya, ayçiçeği, kanola gibi farklı yağlı tohumlu bitkilerden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde metanol, etanol gibi kısa zincirli bir alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda oluşan biyodizel, petrol kökenli dizele alternatif bir yakıt olarak görülmektedir. Transesterifikasyon yöntemiyle, trigliserit molekülünün alkol ile reaksiyona girmesi sonucu biyodizelin yanında yan ürün olarak gliserin oluşmaktadır. Reaksiyonda tepkime hızını artırmak için NaOH, KOH gibi bazlar kullanılmaktadır.

Biyodizelin yakıt olarak kullanılabileceği ilk deneyimleyen kişi olan Dr. Rudolf Diesel, biyodizel kullanımının petrole bağımlılığı azaltacağını ve tarımın gelişmesine de katkı sağlayacağını belirtmiştir. Dünyada 28 ülkede biyodizel üretimiyle ilgili çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Bu kapsamda yapılan yönlendirmelerle araçlarda yakıt olarak bitkisel yağ kaynaklı biyodizelin kullanımı artmaktadır. Bu da yan ürün olarak oluşan gliserin miktarında artışa sebep olmaktadır.

Gliserin, hayvansal yağ, bitkisel yağ veya ham yağda bulunan trigliseritlerin ana bileşenidir. Gliserin, IUPAC adlandırmasına göre propan-1,2,3-triol olarak bilinen bir alkoldür. Gliserin yağlı, viskoz, kokusuz, renksiz bir sıvıdır. Gliserinin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [16].

Çizelge 2.1. Gliserin fizikokimyasal özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Molar kütle	g/mol	92,09
Yoğunluk	kg/m ³	1260
Viskozite	Pa·s	1,41
Erime noktası	°C	18
Kaynama noktası (101,3 kPa)	°C	290
Alevlenme noktası	°C	177
Spesifik ısı (25°C)	kJ/kg	2435
Termal iletkenlik	W/m·K	0,28
pH		7

Gliserinin kullanım alanları incelendiğinde gıda, ilaç, kozmetik, sabun, yem sanayi gibi farklı alanlar göze çarpmaktadır. Ayrıca gliserol triasetat, gliserol oleat gibi farklı kimyasal maddelerin hazırlanmasında, yüzey aktif madde ve kaplama maddesi olarak, benzinli motorlarda performansı artırmak için yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra gliserin kimyasal yapısı gereği hidrojen üretimi için potansiyel bir hammadde durumundadır [17].

2.4. Gliserinden Hidrojen Üretimi

Gliserinden hidrojen üretimi ele alındığında buharla yeniden yapılandırma, ototermal yeniden yapılandırma, sıvı faz katalitik yeniden yapılandırma, elektrokimyasal yeniden yapılandırma gibi farklı pek çok yöntem mevcuttur [18].

Sıvı faz yeniden yapılandırma yönteminde yüksek basınçta (60 bar) ve diğer proseslere göre nispeten daha düşük sıcaklıklarda (270°C) gerçekleşmektedir. Gliserin gibi zor buharlaşan ve kaynama noktası yüksek olan sıvılarda tercih edilen bir yöntemdir. Sıvı faz yeniden yapılandırma yöntemiyle gliserinden hidrojen üretiminde Pt bazlı katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek hidrojen verimi gözlenmiştir [19]. Bu yöntemde hidrojen üretimi

düşük enerji ihtiyacıyla ve su gazı oluşum reaksiyonu için uygun sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu sayede tek bir reaktörde düşük CO içerikli hidrojen üretimi elde edilmektedir [20].

Fotokatalitik yeniden yapılandırma yönteminde su varlığında titanyumdioksit gibi yarı iletken yüzeylerdeki ışın saçılmasıyla gerçekleşmektedir. Bu yöntemde su ve yakıt olarak kullanılan gliserinin fotokatalitik ayrılmasını tek basamakta gerçekleştirerek, oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Bu yöntem ile yüksek sıcaklık ve katalizör zehirlenmesi sorunlarının üstesinden gelinmektedir [21].

Gliserinin buharla yeniden yapılandırma yöntemi ele alındığında, en iyi sonuçlar 525–725 °C aralığındaki sıcaklıklarda elde edilmiştir [22, 23]. Yüksek sıcaklık enerji tüketimini ve işletme maliyetlerini arttırmaktadır. Ancak düşük sıcaklıkta da oluşan H_2 , CO_2 ve CH_4 ana ürünlerinin H_2 seçiciliği azalmaktadır. Beslemedeki su/gliserin oranı ve katalizör seçimi buharla yeniden yapılandırma yöntemiyle gliserinden hidrojen üretimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sistemlerde son yıllarda Ni, Pt, Co ve Ru içeren heterojen katalizörler kullanılmaya başlanmıştır [24-26].

Kısmi oksidasyon reaksiyonu ise atmosferik basınçta ve tam yanma için optimum stokiyometrinin altında oksijen ile gerçekleşmektedir. Bu proses, enerji açısından verimli olma potansiyeline sahiptir. Aynı zamanda, eklenen farklı oksijen miktarları yoluyla sentez gazının üretilmesine imkan sağlamaktadır [27].

Ototermal yeniden yapılandırma prosesi, buharla yeniden yapılandırma ve kısmi oksidasyonun bir arada gerçekleşmesiyle oluşmaktadır. Gliserin, su buharı ve oksijen ayrı reaktöre beslenmektedir. Bu proses sıcaklık yönetimi ve buharla yeniden yapılandırmanın endotermik, kısmi oksidasyonun ekzotermik olmasından kaynaklı enerji bakımından kendi kendine yetebilirlik açısından dikkat çekmektedir [28]. Çizelge 2.2’de bu süreçlerde meydana gelen ana reaksiyonları açıklamaktadır. Süreçlerde bunların dışında metanlaşma, kok oluşumu, gliserin parçalanması gibi ara reaksiyonlar da mevcuttur.

Çizelge 2.2. Gliserin yeniden yapılandırma proseslerinde yer alan ana reaksiyonlar

Reaksiyon	Açıklama
$C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 7H_2$	Buharla yeniden yapılandırma reaksiyonu [22]
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Su gaz değişim reaksiyonu [29]
$C_3H_8O_3 + 1,5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ $C_3H_8O_3 + 0,5O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 4H_2O$	Kısmi oksidasyon yeniden yapılandırma [27]

Gliserinden hidrojen üretim yöntemleri ve karşılaşılan zorluklar ele alındığında seçicilik, verim, çalışma şartları, maliyet açısından gliserinden hidrojen dönüşümünün ticari hale getirilmesi için yenilikçi yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılanma ile hidrojen üretimi dikkat çeken bir yöntemdir. Bu yöntem, tezin ana yapısını oluşturduğundan Bölüm 3'te ayrıntılı biçimde anlatılmıştır.

3. GLİSERİNDEN ELEKTROKİMYASAL YENİDEN YAPILANDIRMA YÖNTEMİYLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Elektrokimyasal yeniden yapılandırma yönteminde diğer sistemlere göre daha düşük sıcaklıkta saf hidrojen üretimi kontrollü, hızlı, basit ve ekonomik şekilde gerçekleşmektedir. Diğer hidrojen üretim sistemleriyle karşılaştırıldığında elektrokimyasal yeniden yapılandırma yönteminde küçük sistemlerle çalışılabildiğinden yatırım maliyetleri oldukça düşüktür.

Büyük ölçekli hidrojen üretimi için en mantıklı kaynak su olarak görülmektedir. Ancak bu yöntemde kullanılan elektrik enerjisi H_2 'in birim fiyatını artırmaktadır. Elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler ilave enerji gerektirdiğinden ekonomik girdi daha da artmaktadır. Ayrıca suyun elektrolizinde bazı termodinamik sınırlamalar mevcuttur. Elektrokimyasal yeniden yapılandırma sisteminde biyokütle temelli alkollerin oksidasyonu bu termodinamik sınırlamaların üstesinden gelineceği düşünülmektedir.

Gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretiminde harcanan enerji miktarları, su ve farklı alkollerin $80^{\circ}C$ ve $1 A/cm^2$ koşullarında gerçekleşen elektroliziyle hidrojen üretiminde harcanan enerji miktarlarının karşılaştırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir [5].

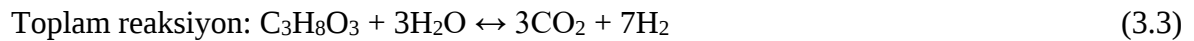
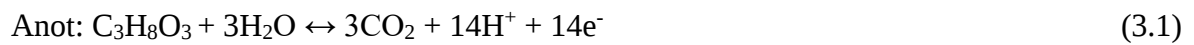
Çizelge 3.1. Farklı alkoller kullanan elektrolizörün elektrik enerjisi girdileri

	Su	Metanol	Etanol	Etilen glikol	Gliserin	1,2-Propandiol
Teorik Hücre Voltajı (V)	1,23	0,02	0,69	0,70	0,76	0,76
Enerji Tüketimi (kWh/kg- H_2)	55	0,6	18,49	18,76	20,37	20,37

Çizelge 3.1'de belirtildiği gibi metanol, etanol, etilen glikol gibi hammaddelerin kullanılmasıyla elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde teorik hücre voltajına bağlı olarak enerji tüketimlerinin düşük olduğu görülmektedir. Ancak bu hammaddelerin hepsinin mevcut proseste kullanılabilmesi için öncesinde üretilmesi gerekmektedir. Önerilen tez çalışmasında amaç, hammaddeyi üretilen hammaddeden H_2 üretmek yerine, yan ürün olarak ortaya çıkan hammaddelerin H_2 üretiminde kullanılmasıyla kaynakları değerlendirmek ve çok daha değerli hale getirmektedir. Biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşan gliserinin sistemde hammadde olarak kullanılmasıyla, prosesteki hammadde

eldesini ve tedariği konusundaki olası problemler bertaraf edilmiş olacaktır. Ayrıca gliserin birikiminin önüne geçilmesiyle çevre açısından da olumlu bir çalışma yürütülecektir. Bu kapsamda düşünülerek endüstriye katkısı da ele alındığında gliserinden elektrokimyasal yöntemle hidrojen üretimi oldukça avantajlı konumdadır. Gliserin (1,2,3-propantriol) ve 1,2-propandiol karşılaştırıldığında, gliserinin yapısında 3 -OH grubu bulunurken 1,2-propandiol yapısından 2 -OH grubu bulunmaktadır. Bu durum doğrudan hidrojen üretimini etkileyeceğinden, elektrokimyasal yeniden yapılandırma ile hidrojen üretiminde gliserin, 1,2-propandiol'e göre de avantajlı konumdadır. Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırma sırasında -OH grubunun sahip olduğu yüksek enerji, dışarıdan sağlanacak enerji ihtiyacının teorik olarak yaklaşık %40'ını karşılamaktadır. Ayrıca gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması genel hücre reaksiyonu için gereken hücre voltajı suyun elektrolizi için gerekli olan hücre voltajı değerinden oldukça düşüktür. Bu nedenle enerji tüketimi geleneksel su elektrolizi için teorik olarak 55 kWh/kg-H₂ iken gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması için bu değer 20 kWh/kg-H₂'dir. Enerji geri dönüşü, suyun elektrolizi ile H₂ üretimi yöntemine göre daha verimlidir [30].

Elektrokimyasal yeniden yapılandırma yönteminde iki elektrot arasına elektriksel potansiyel uygulanmaktadır. Anot katalizörü üzerinde gliserinin elektro-oksidasyonu gerçekleşmektedir. Anotta oluşan protonlar seçici geçirgen membran üzerinden katot bölümüne geçmektedir. Burada dış devreden ilerleyen elektronlarla birleşerek H₂ meydana gelmektedir [31]. Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması sırasında anot ve katotta sırasıyla Eş. 3.1 ve Eş. 3.2'de belirtilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir [32].



Sistemde, toplam reaksiyondan da görüldüğü üzere 1 mol gliserinden 7 mol H₂ oluşmaktadır. Oluşan hidrojenin 3 molü sudan gelmektedir. Sürecin ekonomik tarafı ele alındığında, “ihtiyaç duyulduğu anda hidrojen” (Hydrogen on Demand) prensibinin kullanımının avantajından yararlanılarak çevreyle dost hammadde hidrojen üretimi gerçekleştirilmesi

oldukça önemlidir. Ayrıca bu yöntem ile saflaştırma, sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemlerine ihtiyaç duyulmadan enerji uygulamaları için saf hidrojen anlık temin edilmektedir.

Standart koşullar altında gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanma toplam reaksiyonu için, reaksiyon entalpisi ΔH° Eş. 3.4 ve Eş. 3.5'te verilmiştir. Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ilgili hesaplama Eş. 3.6 ve Eş. 3.7'de yer almaktadır [33].

$$\Delta_r H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} + 7 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2)_{\text{gaz}} - 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{sıvı}} - \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \quad (3.4)$$

$$\Delta_r H^\circ = 3*(-393,5) + 3*285,8 + 665,9 = 324,8 \text{ kJ/mol Gliserin} \quad (3.5)$$

$$\Delta_r G^\circ = 3 \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} + 7 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2)_{\text{gaz}} - 3 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{sıvı}} - \Delta_f G^\circ(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \quad (3.6)$$

$$\Delta_r G^\circ = 3*(-394,4) + 3*237,2 + 475,5 = 3,9 \text{ kJ/mol Gliserin} \quad (3.7)$$

Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanması için hesaplanan Gibbs serbest enerji değeri farklı reaktantların oksidasyonuna karşılık gelen Gibbs serbest enerji değerleri ile birlikte Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı reaktantların oksidasyonu için Gibbs serbest enerji değerleri

Reaktant	Su	Metanol	Etanol	Etilen glikol	Gliserin
$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)	237,2	8,9	97,5	5,4	3,9

Bu değerlere göre gliserinin, sadece su değil metanol, etanol, etilen glikol gibi alkollere göre termodinamik olarak daha tercih edilebilir olduğu görülmektedir.

Gliserinin elektro-oksidasyonu, hem asidik hem de alkali sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Proton değişim membran elektroliz hücresi içeren asidik bir ortamda, gliserin anotta oksitlenir ve proton oluşur. Membranın seçici geçirgen özelliği sayesinde, protonlar katotta elektronlar tarafından indirgenerek katotta H_2 oluşmaktadır. Alkali membran elektroliz hücresinde ise membranı geçen hidroksil iyonlarının anotta gliserin oksidasyonuna katılması sonucu katotta hidrojen oluşumu gerçekleşir [34].

Gliserin elektro-oksidasyonu yeniden adsorplanabilen, difüzlenebilen birçok çözünebilir ara ürün ile karmaşık bir reaksiyondur. Pt üzerinde gliserin elektro-oksidasyon mekanizmasına

dair ilk çalışmalardan biri olan çalışmada CV deneyleri gerçekleştirilerek gliserinin oksitleneceği iki yol önerilmiştir. Bunlardan birinde ara ürün CO iken diğerinde COH'dur [35]. Bu noktadan sonra prosesin pH, katalizör bileşimi, çözelti konsantrasyonu gibi farklı değişkenler ile etkisini incelemek için birçok çalışma yapılmıştır.

Yapılan bir çalışmada gliserin elektrolizi polimerik membran elektrolizöründe gerçekleşmiştir. Anot olarak Ni mesh üzerine Pd-(Ni-Zn)/C katalizör, katot olarak karbon kumaş üzerine Pt/C katalizör yüklemesi yapılmıştır. Sistemde Tokuyama A006 membran kullanılarak MET oluşturulmuştur. 0,6 V etkin potansiyelde 0,2 A akım elde edilmiştir. H₂/gliserat+tartronat (>70%),glikolat, oksalat, format, karbonat ürünlerinin oluşumu kaydedilmiştir [36].

Ni bazlı katalizörün hem anot hem katotta kullanıldığı farklı bir çalışmada membransız iki elektrotlu sistemde 1 M KOH ortamında elektrokatalizörün en yüksek aktivitesi 0,1 M gliserinde elde edilmiştir. Çalışmadan 10 mA/cm² akım yoğunluğu değerine 1,36 V potansiyelde ulaşıldığı kaydedilmiştir [37].

Au ve Pt elektrot ile asidik ve bazik ortamda gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasını spektroskopik olarak incelendiği çalışmada gliserin elektro-oksidasyonunun Pt üzerindeki seçiciliği pH'a bağlı olmadığı görülmüştür. Asidik ve alkali ortamda tartronik asit, glolik asit, glioksilik asit, formik asit ve karbon dioksit oluşumu kaydedilmiştir [38].

Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında kullanıldığı çalışmada oksidasyon hızları katalizöre bakır eklendiği durumda en az üç kat artmıştır [39]. Böylece sistemde Cu'nun olumlu etkisi kaydedilmiştir.

2 M KOH ortamında %5'lik gliserin çözeltisinin elektro-oksidasyonu incelenmiştir. Katotta Fe-Co/C, anotta ise Pd-(Ni-Zn)/C ve Pd/C kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, pik akım yoğunlukları açısından Pd-(Ni-Zn)/C'nin iyi elektrokatalitik aktivitesini göstermiştir. Anot katalizörüne Ni-Zn eklentisinin olumlu etkisi, metal parçacıkların yüksek dağılımı ve Ni-Zn fazının, karboksilik asitlerin oluşumu için gerekli olan katalizör yüzeyindeki OH_{ads} gruplarının miktarını arttırması ile ilişkilendirilmiştir [40].

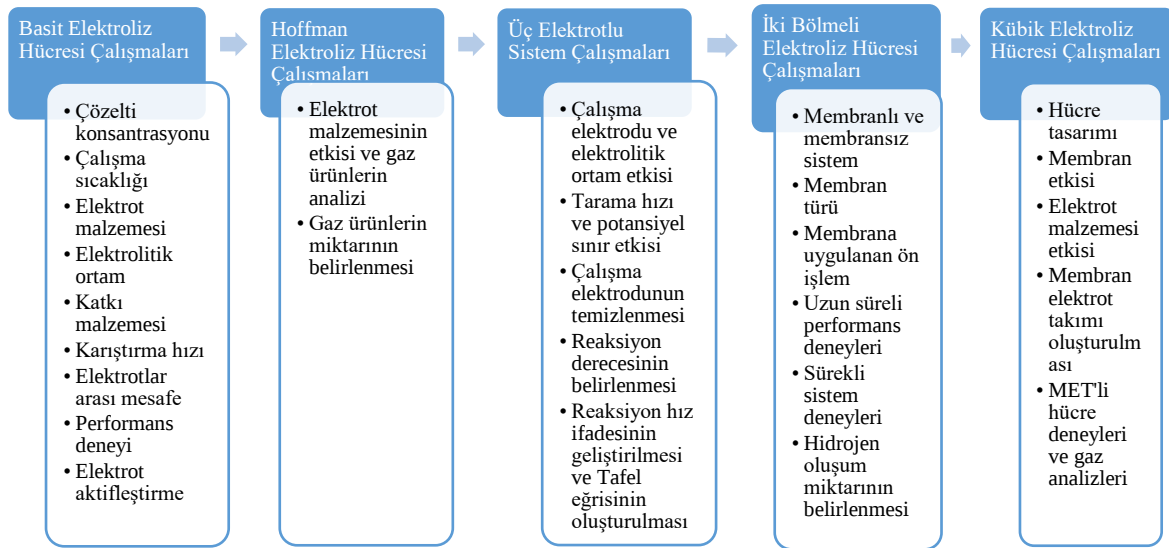
Polimer elektrolit membran kullanılarak gerçekleştirilen bir başka çalışmada gliserin elektrolizinde gliserin konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve elektrot malzemesi etkisi incelenmiştir. Pt-Ru/C elektrotu, gliserin elektrolizinde Pt/C'dan üstün bulunmuştur. Sisteme 1 V uygulanması altında hidrojen gazı oluşumu kaydedilmiştir [41].

Alkali ortamda gliserin elektrokimyasal oksidasyonu, altın ve altın kaplı metaller (Zn-Au ve Cu-Au) üzerinde voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Zn-Au ve Cu-Au elektrotlar, döngü analizi ve tarama hızı analizinde altın elektrotla benzer voltametri davranışı göstermiştir. Ancak Zn-Au ve Cu-Au elektrot ile Ag/AgCl'ye karşı -0,25 V'luk bir potansiyelde altın elektrottan daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir [42].

İncelenen çalışmalarda gliserin oksidasyonunun adsorbe edilmiş ara ürünlerinin ve nihai ürünlerinin tanımlanması ve bunların elektrot özellikleri, elektrolit çözeltisi, sıcaklık gibi çalışma koşulları ve reaksiyon mekanizmalarıyla ilişkilendirilmesini oldukça önemli bulunmuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışma boyunca aşağıda verilen örüntü takip edilmiştir. Deneylerde beş ayrı sistemde çalışılmıştır. Burada deneyler bazı durumlarda eş zamanlı, bazı durumlarda ise bir önceki çalışmadan ve deney sisteminden elde edilen bilgilerin ve sonuçların bir sonraki aşamada farklı sisteme aktarılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.



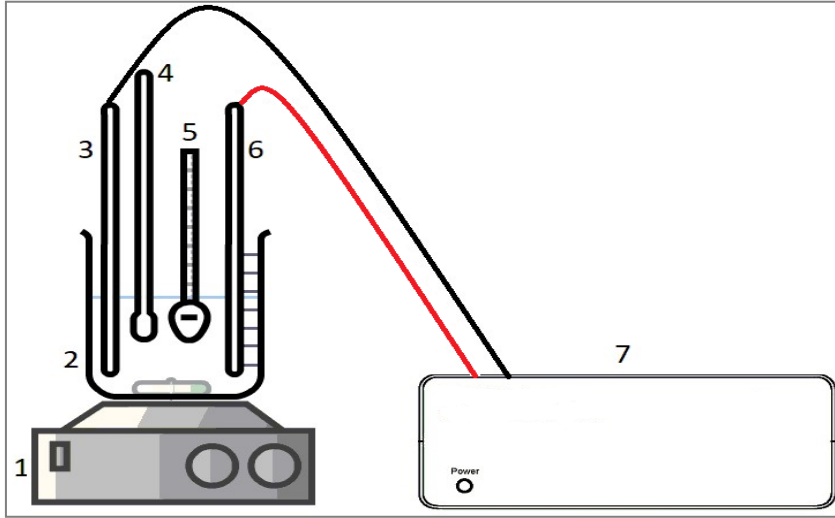
Şekil 4.1. Deneysel çalışmaya ait örüntü

Çalışma ile gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması esnasında kullanılan enerji miktarını düşürerek sermaye maliyetlerinin azaltılması, verimin artırılması ve suyun elektrolizine alternatif olarak gliserinin hammadde olarak kullanılmasıyla yenilenebilir kaynak entegrasyonuna fayda sağlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda yapılan deneyler Şekil 4.1 verilen blok şemada görüldüğü gibi 5 ana başlık altında toplanmıştır. Bu gruplandırma deney sistemi, ölçüm ve analiz yöntemi farklılıkları göz önüne alınarak yapılmıştır.

4.1. Basit Elektroliz Hücresi Çalışmaları

Çalışmanın birinci aşamasında, sistemin olabilirliği ve gliserinden hidrojen üretiminin kullanılabilir bir sistem olduğunu belirlemek amaçlı çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 4.2'de verilen basit elektroliz hücresinde gerçekleşen deneylerde anot ve katot elektrot yüzeylerinde oluşan gaz oluşumları gözleme dayalı olarak incelenmiştir. Deneyde 250 ml hacimli cam beher elektroliz hücresi olarak kullanılmıştır. Sisteme uygulanan potansiyele

karşı farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık, elektrolitik ortam ve pH, çözelti konsantrasyonu, elektrot malzemesi, karıştırma hızı, katkı malzemesi, elektrotlar arası mesafe çalışma parametreleri olarak seçilmiştir. Farklı parametrelerin etkisi sırasıyla çalışılarak çalışma koşulları iyileştirilmiştir.



Şekil 4.2. Basit elektroliz hücresi (1: manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, 2: beher, 3: katot elektrot, 4: pH metre, 5: termometre, 6: anot elektrot, 7: güç kaynağı)

4.1.1. Çözelti konsantrasyonu

Gliserin çözeltisi için en yüksek akım yoğunluğu veren ve en yüksek hidrojen oluşumunun gözlemlendiği konsantrasyonun bulunması amacıyla 0,2 M, 0,4 M, 0,6 M, 0,8 M, 1 M ve 1,5 M gliserin (Atabay Kimya, 56-81-5) çözeltileri olmak üzere 6 farklı konsantrasyonda gliserin çözeltileriyle çalışılmıştır. Ayrıca tanık deney olarak saf su ile de deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltilere 1 M 10 ml H_2SO_4 (Merck, 7664-93-9, %95-97) çözeltisi eklenerek toplam çözelti içinde 0,04 M H_2SO_4 derişimi elde edilmiştir. Bu şartlarda gliserin çözeltisinin pH değeri pH metre (Ohaus marka ST300 model) ile 1 bulunmuştur. Deney süresi boyunca çözelti 240 rpm'de karıştırılmış ve çözelti sıcaklığı 90°C'de sabit tutulmuştur. Deneyde anot ve katot elektrodu olarak yaklaşık 7x1,5 cm boyutunda Cu plaka kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 1,5 cm olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Basit elektroliz hücresinde yapılan deneylerde gözleme dayalı çalışmalar yürütülmüş, oluşan ürün gazların analizi gerçekleştirilmemiştir. Literatürde akım yoğunluğu değerleri H_2 oluşumuyla doğrudan ilişkilendirilmiştir [32]. Bu durum doğrudan gerçekleşen

elektrokimyasal reaksiyon sırasında transfer olan maksimum elektron sayısı ile ilişkilidir. Çalışmanın genelinde pek çok parametrik çalışma yürütüldüğünden hızlı ve karşılaştırılabilir sonuç vermesi açısından sistemin cevabı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerleri incelenmiştir. Akım yoğunluğu değerleri sonuçlarından H_2 oluşumuyla ilgili fikir elde edilmiştir.

4.1.2. Çalışma sıcaklığı

0,4 M gliserin çözeltisi ve 0,04 M H_2SO_4 çözeltisi ortamında gliserin elektrokimyasal oksidasyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Deneyler; 20°C, 40°C, 60°C, 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi ısıtıcı manyetik karıştırıcıda (Are marka FB15001 model) gerçekleştirilmiştir. Dört farklı sıcaklıkta sisteme uygulanan 1 V sabit potansiyele karşılık elde edilen akım değerleri 30 dk deney süresi boyunca kaydedilmiştir. Deneylerde Cu elektrot kullanılmıştır.

Reaksiyon kinetiğinden kaynaklı sıcaklığın artmasının akım yoğunluğu değerleri üzerindeki olumlu etkisi beklenmektedir. 100°C'ye yakın sıcaklıklarda, su molekülleri buharlaşıp, difüzyon kontrol prosesinde sapmalar oluşacağı ve akım değerleri düşüşler meydana geleceği için çalışma sıcaklığı sınırlandırılmıştır.

Çalışma sıcaklığının artırılması düşük overpotansiyele, çalışma basıncının artırılması ise yüksek overpotansiyele neden olmaktadır [43]. Bu nedenle çalışmada atmosferik basınç koşullarında farklı sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır.

80°C'nin üzerinde anot ve katodun elektrokatalitik aktivitesinden kaynaklı verimin artması beklenirken, yüksek sıcaklıklarda membranın omik direncindeki artış H_2O 'nun desorpsiyonuna neden olacağından ileriki aşamalarda yürütülecek olan membranlı sistem çalışmaları da göz önüne alınarak yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır [41].

4.1.3. Elektrot malzemesi

Elektrotlar, hem gerekli enerji tüketimini hem de hücredeki maksimum reaksiyon hızını belirledikleri için bir elektrolizörün etkin enerji verimliliğini iyileştirmede çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle elektrot seçimi sistem için oldukça kritiktir [34].

Deneyde 0,4 M gliserin 0,04 M H_2SO_4 ortamında 90°C sıcaklıkta farklı elektrot çiftleriyle gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması çalışılmıştır. Anot ve katotta aynı elektrot kullanılmıştır. Cu/Cu, pirinç/pirinç, Zn/Zn, fosfor bronz/fosfor bronz elektrot çiftleri ile çalışılmıştır. Pirinç bakıra çinko eklenerek elde edilen bir alaşımdır. Farklı oranlarda Cu, Zn ihtiva eden pirinç alaşımları mevcuttur. Bronz alaşımlarına aşınma direnci ve sertlik gibi özellikler kazandırmak için fosfor eklenmesiyle fosfor bronz alaşımı elde edilir. Bronz, bakır ve kalaydan oluşmaktadır. Yüksek miktarda Cu ihtiva etmektedir. Çalışmada Cu ve Zn'nin saf ve alaşım halleriyle çalışılmıştır.

4.1.4. Elektrolitik ortam

Gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması farklı elektrolit ortamlarında farklı pH'larda gerçekleşmektedir. Gliserin elektro-oksidasyonunda elde edilen ürünler pH ve katalizöre doğrudan bağlı olduğu bilinmektedir [44].

Çalışmanın ilk aşamasında gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için pH etkisinin belirlenmesi amacıyla asidik ve bazik ortam şartları temel olarak karşılaştırılmıştır. Deneylerin kronolojik sıralanmasından kaynaklı henüz elektrot malzemesi üzerine çalışmalar netleştirilmediğinden bu deneylerde Cu elektrot kullanılmıştır. Bu aşamada elektrolit olarak H_2SO_4 ve NaOH (Merck, 1310-73-2) karşılaştırılmıştır. Her iki elektrolit de 1 M konsantrasyonunda hazırlanmış ve sisteme 10 ml eklenmesiyle sistemde 0,04 M elektrolit konsantrasyonu oluşturulmuştur.

Ardından deneyler 0,4 gliserin çözeltisi ile asidik, bazik ve nötr ortam koşullarında yürütülmüştür. Deneylerde 1-12 pH değeri aralığında çalışılmıştır. Deneyler, 90°C sıcaklıkta elektrot çalışmalarında yüksek performansı nedeniyle seçilen Zn elektrot varlığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm elektrolit çözeltileri 1 M olarak hazırlanmıştır ve 10 ml'lik elektrolit çözeltisi sisteme eklenmiştir. Asidik ortam için; H_2SO_4 , HCl (Sigma Aldrich, 7647-01-0, %36,5-38), H_3PO_4 (Emir Kimya, 7664-38-2, %85), $C_2H_2O_4$ (Merck, 6153-56-6), nötr ortam sağlamak için ise K_2SO_4 (Merck, 7778-80-5), KCl (Merck, 7447-40-7), Na_2SO_4 (Merck, 7757-82-6), NaCl (Merck, 7647-14-5) kullanılmıştır. Çizelge 4.1'de farklı elektrolitlerin gliserin elektrolizinde kullanılmasıyla elde edilen ortam pH değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan farklı elektrolitlerle oluşturulan gliserin çözeltisi pH değerleri

Elektrolit Ortamı	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	H ₃ PO ₄	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	NaOH
Ortam pH Değeri	1,1	1,2	1,5	1,7	8,3	7,4	7,5	7,8	12

Literatürde de gliserinin elektrokimyasal oksidasyonunda Pt elektrot kullanıldığı durumda asit ortamda bazik ortama göre daha fazla bir dönüşüm elde edilmiştir [45]. Ayrıca gliserinin elektrokimyasal oksidasyonu için bazik ortamda son oksidasyon ürünlerinin asit olduğu ve oksidasyonun daha ileri gitmediği belirtilmiştir [46]. Çalışmanın ana amacı hidrojen üretimi olduğundan dönüşüm ve verim bilgileri de göz önüne alınarak asidik koşullar daha ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

Ayrışma sabiti (K_a) değeri asidin ortama vereceği H^+ iyon sayısını belirlemektedir. Çizelge 4.2’de basit elektroliz hücresinde kullanılan asitlerin ayrışma sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Basit elektroliz hücresinde kullanılan asitlerin ayrışma sabitleri

Asit	K_a	pK_a
HCl	$K_a > 0$	$pK_a < 0$
H ₂ SO ₄	$K_a > 0$	$pK_a < 0$
C ₂ H ₂ O ₄	$5,9 \times 10^{-2}$	1,23
H ₃ PO ₄	$7,52 \times 10^{-3}$	2,12

Zayıf asit molekülleri kısmen hidrojen iyonları üretirler. Ortamdaki H^+ itekleyici kuvvetin fazla olması gliserin elektro-oksidasyonu için tercih edilir bir durumdur. Bu nedenle K_a değerleri incelenerek elektrolitik ortam hakkında öngörü oluşturulmuştur.

4.1.5. Katkı malzemesi

Çalışmada akım yoğunluğu ve hidrojen oluşumunu artırmak amaçlı katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir. Gerçekleşen deneyler iki farklı durumda incelenmiştir. Birinci durumda toplam iyon miktarı sadece asit, sadece baz veya sadece tuz çözeltileri kullanıldığı durum (10 mmol) ile aynı olacak şekilde elektrolit olarak $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, $NaCl + HCl$, $K_2SO_4 + H_2SO_4$, $KCl + HCl$ tuz/asit bileşimleri ayrı ayrı kullanılmıştır. Elektrolit çiftleri oluşturulurken ortak iyon ilişkisine dikkat edilerek sülfürik asit sülfat tuzlarıyla, hidroklorik asit klorür tuzlarıyla çalışılmıştır. 0,25 L 0,4 M gliserin çözeltisine 1 M 5 mL asit (H_2SO_4

veya HCl) ve 1 M 5 mL tuz (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl veya NaCl) ilavesiyle çözelti oluşturulmuştur. Deneylerde Zn/Zn elektrot çifti kullanılmıştır.

Bunun yanı sıra çalışmanın genel amacı da düşünüldüğünde biyodizel üretimi sırasında transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda biyodizelin yanında oluşan talep fazlası gliserinin değerlendirilmesi planlanmaktadır. Biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşan gliserinin yanında sodyum hidroksitin sülfürik asit ile nötrleştirilmesi sonucu sodyum sülfat da oluşmaktadır [47]. Bu nedenle sistemi daha iyi simüle edebilmek amacıyla ortama Na_2SO_4 eklenmesi ve etkisi daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu amaçla ikinci durum olarak belirtilen durumda 10 mmol asit ilavesine (1 M 10 mL H_2SO_4) ek olarak ortama eklenen farklı miktarlardaki (1,25 mmol ve 5 mmol) fazladan Na_2SO_4 'ün etkisi ve akım yoğunluğuna katkısı değerlendirilmiştir. Sistemde kullanılan tuzlarının su ve gliserin içerisindeki çözünürlük değerleri Çizelge 4.3 göz önüne alındığında Na_2SO_4 'ın daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. K_2SO_4 , KCl, Na_2SO_4 ve NaCl tuzlarının çözünürlükleri (wt%, 20°C) [48]

Çözücü	K_2SO_4	KCl	Na_2SO_4	NaCl
Su	10	25,3	16	26,4
Gliserin	<0,1	3,5	8,1	8,1

Na_2SO_4 'ün hem su hem de gliserindeki çözünürlüğü K_2SO_4 'e göre daha fazladır. Bu durum katkı malzemesi olarak kullanılan tuzlar açısından düşünüldüğünde ortama iyon katkısı açısından avantaj sağlamaktadır. Ancak proses sonunda gliserinin tuzdan arındırılması açısından ele alındığında dezavantajlı bir durumdur.

4.1.6. Karıştırma hızı

Deneyler karıştırmasız ve 240 rpm (25,13 rad/s) karıştırma hızında karıştırılmalı ortamda gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda (Are marka FB15001 model) gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin karıştırılmasının etkisi ele alındığında, karıştırmasız sistemlerde ortamda bulunan çözelti ve elektrottan gelen iyonların difüzyonu birbiriyle yarışmaktadır. Bu nedenle genellikle uygun çalışma hızlarında ve girdap oluşturmayacak şekilde karıştırma yapılması tercih edilmektedir.

4.1.7. Elektrotlar arası mesafe

Elektrotlar arası mesafenin etkisinin belirlenmesi için elektrotlar aralarındaki mesafe 2 cm ve 6 cm olacak şekilde konumlandırılmış ve oluşan çözelti direncinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmayla elektrotlar arası mesafeyle ilgili gerekli hesaplamalarda kullanılmak üzere bir düzeltme faktörü elde edilmiştir. Deneyler 0,4 M gliserin 0,04 M H_2SO_4 ortamında Zn/Zn elektrot çifti varlığında gerçekleştirilmiştir.

4.1.8. Performans deneyi

Belirlenen en uygun şartlarda 5 saat süren performans testi gerçekleştirilmiştir. Deneyde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 'ten oluşan çözeltinin Zn/Zn elektrot çifti varlığında elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına zamanın etkisi incelenmiştir. Deney, 90°C sıcaklıkta ve 1 V sabit potansiyel uygulaması ile yapılmıştır.

4.1.9. Elektrot aktifleştirme

Bölüm 4.6'da ayrıntılı biçimde anlatılan yöntem ile elektrotlar aktifleştirilmiştir. Gerçekleştirilen elektrot aktifleştirme işlemiyle, elektrot yüzeyinde kararlı oksijenli fonksiyonel grupların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede hem çözeltideki madde elektrotta yeterince yaşayabilir hem de yüzeyinde gerçekleşecek elektron transferini kontrol eden iş potansiyeli azalmaktadır. Bu durumda sistemdeki aşırı gerilim azalırken katalitik etkinlik artmaktadır.

4.2. Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları

Hoffman elektroliz sistemi oluşan gazların hacimsel miktarlarının belirlenmesinde kullanılır. Deney başlamadan önce 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 içeren çözelti sisteme doldurulmuş ve üç koldaki çözelti seviyesi eşitlenmiştir. Deney öncesi sistemdeki muhtemel gaz ve kimyasal buharı vakum pompasıyla alınmıştır. Deneyler 2V sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Elektrot malzemesinin etkisi ve gaz ürünlerin analizi

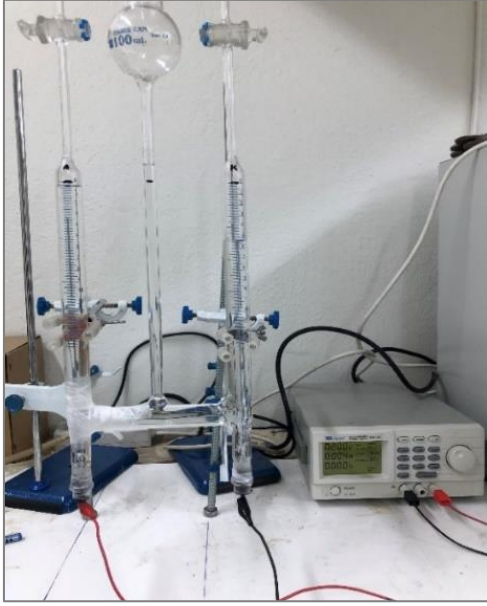
Deneyler 6 saat boyunca 2 V sabit potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Zn/Zn, Pt/Pt, Pd/Pt elektrot çiftleriyle çalışarak anot ve katot bölmelerinde oluşan gazların nitel analizleri yapılmıştır. Deneyde anot ve katot kollarındaki vanalar açık konumda tutularak oluşan gazların sistem çıkışına bağlanan gaz numune torbalarında birikimi sağlanmış ve GC (Gaz Kromatografi)'de analizi gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminin görseli Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Hoffman elektroliz hücresinde gaz numune toplanan sistem görseli

4.2.2. Gaz ürünlerin miktarının belirlenmesi

Sistemdeki anot ve katot kollarındaki vanalar kapalı konumda tutularak oluşan gazların kollarda oluşturduğu seviye farkından oluşan gaz ürünlerin miktarı belirlenmiştir. Oluşan gaz ürünlerin nicel analizi yapılmıştır. Kullanılan Hoffman elektroliz hücresi görseli Resim 4.2'de verilmiştir.



Resim 4.2. Hoffman elektroliz hücresi görseli

4.3. Üç Elektrotlu Sistem Çalışmaları

Üç elektrot sistemi karşıt elektrot, çalışma elektrodu ve referans elektrodu içermektedir. Karşıt elektrot kaynak görevi üstlenerek elektronları alıp böylece akımın dış devreden hücreye doğru akmasını sağlamaktadır. Sistemde Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrottan hiçbir akım geçmemektedir ve potansiyeli sabit kalmaktadır [49]. Referans elektrot olarak, kimyasal direnci iyi olduğu bilinen Ag/AgCl kullanılmıştır.

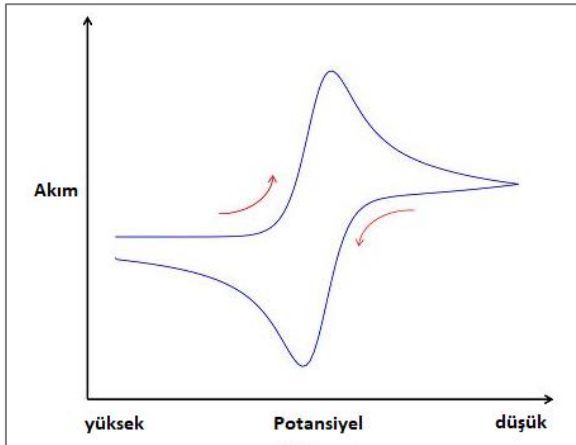
Çalışmalar sırasında voltametrik davranışlar kaydedilmiş ve sistem için gerekli voltaj tespiti yapılmış, potansiyel-akım bağıntıları elektrokimyasal iş istasyonunda (CH Instruments marka 660C model) incelenmiştir. Deneylerde Resim 4.3'te verilen elektrokimyasal iş istasyonu kullanılmıştır.



Resim 4.3. Elektrokimyasal iş istasyonu görseli

Deneylerde elektron transfer işlemleri ve indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri konusunda hızlı sonuç vermesi nedeniyle CV (Döngülü Voltametri) yöntemi kullanılmıştır. Çalışma elektroduna sürekli tekrarlanacak şekilde, iki sınır değeri ($E_{\max}$ - $E_{\min}$) arasında zamanın fonksiyonu olarak doğrusal değişen bir E geriliminin uygulanmasıyla CV eğrileri elde edilmiştir. Sistemin verdiği akım cevabı potansiyelin fonksiyonu olarak ifade edilerek karakteristik pikler oluşturulmuştur. Farklı çalışma şartlarında CV eğrileri oluşturulmuştur.

Şekil 4.3'te verilen CV eğrisinde üst kısım pozitif potansiyellerden negatif potansiyellere doğru tarama yapıldığında (negative sweep) katodik bölge olarak adlandırılır. Bu bölümde indirgenme pikleri görülür. Eğrinin alt kısmı ise negatif potansiyellerden pozitif potansiyellere doğru tarama yapıldığında (positive sweep) anodik bölge olarak adlandırılır. Farklı çalışma şartlarında oluşan yükseltgenme/oksidasyon pikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.3. Karakteristik CV eğrisi

Ayrıca üç elektrotlu sistem elektrot aktifleştirme işlemlerinde de kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistemde deneyler 1 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sistemde karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ise Zn elektrot kullanılmıştır. CV işlemi 0-1 V aralığında 0,01 V/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu sayede elektrot yüzeyinde adsorbe edilen organik safsızlıklar oksitlenmiştir ve elektrodun elektrokatalitik aktivitesinde bir artmıştır [50]. Ayrıca süreç sırasında metal çözünmesi ve yeniden oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyinde yeniden yapılanma gerçekleşir. Bu durum, metal yüzeyin yapısal değişimine neden olarak elektrot aktifleştirme işlemine katkı sağlar [51].

4.3.1. Çalışma elektrodu ve elektrolitik ortam etkisi

Üç elektrotlu sistem deneylerinde çalışma elektrodu olarak Pt ve Au elektrot kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yükseltgenme ve indirgenme aşamasında oluşan karakteristik pikler incelenmiştir. Üç elektrotlu deney sistemi görseli Resim 4.4'te verilmiştir.



Resim 4.4. Üç elektrotlu deney sistemi

Ayrıca üç elektrotlu deney sisteminde yapılan CV ölçümleri sırasında parametrik çalışmalar yürütülerek gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için en uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla destek elektrolit olarak H_2SO_4 ve $NaOH$ kullanılmıştır. CV ölçümü sırasında olay difüzyon kontrollü gerçekleştiği için karıştırmasız olarak çalışılmıştır. Deneye başlamadan çözelti karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

4.3.2. Tarama hızı ve potansiyel sınırların etkisi

Deneyde farklı tarama hızı, potansiyel sınır değerlerinde çalışılarak sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tarama hızının artırılmasıyla difüzyon tabakası azalmakta, akım değerleri artmakta ve daha çok reaksiyon oluşmaktadır. Bu nedenle yüksek tarama hızlarında eğrideki pikler daha net görülmektedir. Ayrıca hem elektrokimyasal hem kimyasal reaksiyonların eş zamanlı gerçekleştiği ve reaksiyonların birbiriyle yarıştığı durumlarda da yüksek tarama hızı altında daha anlamlıdır. Çünkü yüksek tarama hızlarında kimyasal reaksiyon oluşmaya zaman bulamaz ve elektrokimyasal reaksiyonun etkisi kimyasal reaksiyona göre daha net görülür [52].

4.3.3. Çalışma elektrodunun temizlenmesi

Deney sırasında elektrot yüzeyi adsorpsiyon ve yüzey oksidasyonu gibi durumlar nedeniyle kirlenmektedir. Bu durum pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kaymaya neden olmaktadır. Bu nedenle elektrotların deney öncesi temizlenmesi gerekmektedir. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi başka bir ifadeyle aktive edilmesi için çeşitli ön işlem metotları vardır. Aktifleştirme veya temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektron yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla elektrot yüzeyi öncelikle parlak ve düzgün hale getirilmiştir. Elektrot yüzeyi ince alümina ile dairesel hareketlerle parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra elektrodun yüzeyinde kalan alumina tozlarını uzaklaştırmak için elektrot sırası ile saf su ve sonra da %50 asetonitril (Merck, 75-05-8) ve %50 izopropanol (Merck, 67-63-0) karışımında ultrasonik karıştırıcı ile işleme tabi tutulmuştur.

Pt elektrodun temizliğini kontrol etmek için $1,00 \times 10^{-3}$ M ferrisiyanür çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için dönüşümlü voltametri deneyinde anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark esas alınmıştır. Temiz bir elektrot yüzeyinde ferrisiyanürün CV'de 10 mV/s tarama hızında anot ve katot pik potansiyelleri arasındaki fark 60 mV olmalıdır. Bu fark elektrodun kirliliği hakkında bize fikir vermektedir [53].

4.3.4. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Deneyler, 100 ml hacimli cam, üç elektrotlu hücrede, gliserin ve H_2SO_4 varlığında, 10 mV/s tarama hızında ve Ag/AgCl'ye karşı -0,4 ve 2 V potansiyel aralığında oda sıcaklığında ($20^\circ C$) gerçekleştirilmiştir. Birinci grupta sabit gliserin konsantrasyonunda (0,4 M), farklı H_2SO_4 konsantrasyonu (0,002-0,008 M) varlığında çalışılmıştır. İkinci grup deneylerde ise sabit H_2SO_4 konsantrasyonunda (0,04 M), farklı gliserin konsantrasyonu (0,2-0,8 M) varlığında çalışılmıştır. Bu sayede gliserin ve H_2SO_4 'e bağlı reaksiyon derecesi hesaplanmıştır.

Gliserine bağlı reaksiyon derecesinin hesaplanması amacıyla Eş. 4.1'de ifade edilen denklem kullanılmıştır. m, gliserine bağlı reaksiyon derecesi olarak ifade edilmiştir. Benzer şekilde H_2SO_4 'e bağlı reaksiyon derecesinin hesaplanması amacıyla kullanılan denklem Eş. 4.2'de gösterilmiştir [54]. m', H_2SO_4 'e bağlı reaksiyon derecesi olarak ifade edilmiştir.

Burada farklı gliserin ve H₂SO₄ konsantrasyonlarına karşılık gelen anodik akımın analiziyle belirlenen pik potansiyeli için reaksiyon dereceleri hesaplanmıştır.

$$m = (\partial \log I / \partial \log [C_3H_8O_3]) \quad (4.1)$$

$$m' = (\partial \log I / \partial \log [H_2SO_4]) \quad (4.2)$$

4.3.5. Reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve Tafel eğrisinin oluşturulması

EK-1’de sunulan ayrıntılı elektrokimyasal reaksiyon kinetiğine yönelik yapılan çalışma sonucunda aşağıda verilen eşitlikler elde edilmiştir. Bu sayede gliserin ve elektrolite bağlı olarak hız ifadesi geliştirilmiştir.

Arrhenius denkleminde, k_0 yani Arrhenius sabiti, Eyring denklemi çıkarımından gelen j_0 tanımı içerisinde yer almaktadır.

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4.3)$$

Son Tafel denklemi (yani hız -j- denklemi) çıkarımı Eş. 4.4’te dikkate alındığında;

$$j = j_0 e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \quad (4.4)$$

Burada, j_0 Eş. 4.5’te verildiği şekilde ifade edilir.

$$j_0 = k_0 \prod C_i^m \quad (4.5)$$

İki denklem birlikte yazılarak Eş. 4.6’da verilen denklem elde edilir.

$$j = \underbrace{k_0 \prod C_i^m}_{j_0} e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \quad (4.6)$$

Burada m, i bileşenin reaksiyon derecesini göstermektedir. k_0 ise Arrhenius sabitidir [55].

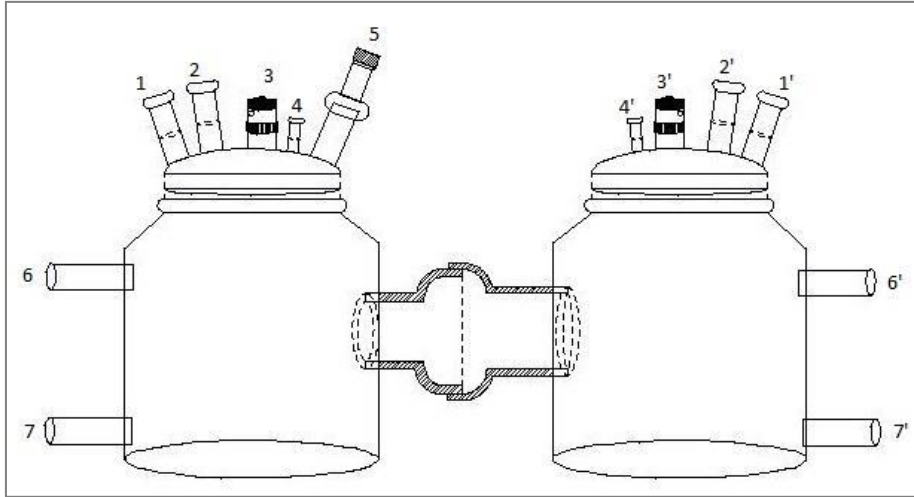
Anodik ve katodik yönde çizilen yarı potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinmektedir. Elektrokimyasal iş istasyonunun bir fonksiyonu kullanılarak üç elektrotlu sistemde Tafel eğrileri oluşturulmuştur. Tafel denklemi Eş. 4.7’de verilmiştir.

$$\log j = \log j_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2,303RT} \eta \quad (4.7)$$

Tafel denklemlerine göre ifadenin $\log j_0$ kısmı kesim noktası, η ’nın katsayısı olan kısım ise slope (eğim)’dur. Bu veriler elektrokimyasal iş istasyonunda yapılan Tafel analizi sonucu elde edilmiştir.

4.4. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi Çalışmaları

İki bölmeli elektroliz hücresi deneyleri Şekil 4.4’te verilen, tarafımızca tasarlanan özgün sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistem; anot ve katot bölmeleri, çözelti besleme, çözelti çıkışı, gaz çıkışı, pH kontrol probu çıkışı, sıcaklık kontrol probu çıkışı içermektedir. Deney sisteminde saf hidrojen üretimi ve ayrıştırılması tek bir aşamada gerçekleşmektedir. Bu yöntem ile düşük sıcaklıkta (20°C-90°C), atmosferik koşullarda hidrojen üretimi gerçekleştiğinden termal enerjiye ihtiyaç duyulmamakta, sadece elektrik enerjisi tüketimi söz konusu olmaktadır. Sistem anot ve katot olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Bölmeler homojen çözelti sağlanabilmesi için sürekli karıştırılmaktadır. Anot ve katot bölmelerine çözelti beslemesinin sağlanması amacıyla istenen durumlarda sürekli sistem olarak çalıştırılabilmektedir. Aynı zamanda sistemde sıcaklık kontrolü ile gerekli durumlarda ısıtma sağlanmış, sistem izolasyonu yapılmıştır. Sistemde iki elektrot arasına güç kaynağı (GW Instek marka PSP-2010 DC model) ile elektriksel potansiyel uygulanmaktadır.



Şekil 4.4. İki bölmeli cam elektroliz hücresi (1/1': pH metre girişi, 2/2': elektrot girişi, 3/3': gaz çıkışı, 4/4': termometre girişi, 5: referans elektrot girişi, 6/6': çözelti çıkışı, 7/7': çözelti girişi)

Tasarlanan deney düzeneğinde anot ve katot haznelerini birbirine bağlayan küresel şilifli bir boyun bulunmaktadır. Sistem iki farklı şekilde çalışabilmektedir. Birinci durumda cam sistem membransız çalıştırılarak anot ve katot bölmeleri birleşmektedir. Bu durumda katalizör olarak plaka katalizörler kullanılmıştır. İkinci durumda ise anot ve katot bölmeleri birbirinden membran yardımıyla ayrılmıştır. Membran içeren sistemlerin, kimyasal reaksiyon, hidrojen saflaştırma ve ayırma proseslerinin hepsini içerdiği için geleneksel hidrojen üretme sistemlerine önemli bir alternatif konumunda olduğu bilinmektedir. Bu sayede membran kullanılmasıyla katot bölmesi temiz çözelti bölmesi olmaktadır. Çalışmada anota gliserin çözeltisi katota ise asidik ve bazik özelliklerde farklı çözeltiler sürekli olarak beslenerek, çözeltilerin sirkülasyonu sağlanmıştır. Sistemde anot katalizörü üzerinde gliserinin elektro-oksidasyonu gerçekleşmektedir. Anotta oluşan protonlar seçici geçirgen membran üzerinden katot bölümüne geçmektedir. Protonların, dış devreden ilerleyen elektronlarla birleşmesiyle H_2 meydana gelmektedir. Çalışmada proton geçirgenliği ve termal stabilizite ile karakterize edilmiş Nafion membran kullanılmıştır. Sülfolanmış bir tetrafloroetilen polimer (PTFE) olan Nafion, Teflonun modifikasyonudur. Hidrofilik yapısı, yüksek sıcaklıklarda çalışılabilme imkanı ve iyi iyonik iletkenliği bulunması önemli özelliklerindendir.

Membranlı sistemlerde katalizörlerin konumlanmasıyla ilgili de iki alternatif söz konusudur. Birinci durumda doğrudan plaka şeklindeki farklı metaller kullanılmıştır. İkinci durumda ise katalizörler membran üzerine uygulanarak MET oluşturulması düşünülmekteydi. Ancak

deney sırasında karşılaşılan, boyun kısmındaki sistem geometrisi kaynaklı kısıtlar nedeniyle mevcut iki bölmeli elektroliz hücresinde MET ile çalışamamıştır.

Basit elektroliz hücresinde yapılan deneyler sonucu elde edilen bilgiler ışığında iki bölmeli elektroliz hücresinden Zn/Zn ve Pt/Pt elektrot çiftleriyle çalışılmıştır.

4.4.1. Membranlı ve membransız sistem

İki bölmeli elektroliz hücresi membranlı ve membransız olmak üzere iki farklı koşulda çalıştırılmıştır. Membransız sistemde hücrenin iki bölmesinde 0,4 M gliserin 0,04 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Membranlı sistemde ise, anot bölgesinde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄'ten oluşan çözelti, katot bölgesinde 0,04 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiler deney boyunca 240 rpm'de karıştırılmıştır. Toplam sistem hacmi 1500 mL'dir. Sistemde anot ve katot olarak kullanılan Zn/Zn elektrot çiftleri arası mesafe yaklaşık 12 cm'dir.

Membranlı sistemde anot ve katot bölmelerinde farklı bileşenlerdeki çözeltiler kullanılmış, bu durumun gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisi incelenmiştir. Membranlı sistemde yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa ve yüksek proton iletkenliğine sahip Nafion membran tercih edilmiştir. Sistemde Nafion XL membran kullanılmış ve membranlı-membransız sistemde elde edilen akım yoğunluğu değerleri ile gaz analizi sonuçları karşılaştırılmıştır.

Membranlı sistem anot ve katot bölmelerinde farklı çözeltilerle çalışma imkanı sunduğundan katotta farklı çözelti bileşimleriyle çalışılmıştır. Bu kapsamda anotta 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄ çözeltisi bulunduğu durumda katoda farklı miktarlarda 1 M H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek 0,02 ve 0,04 M H₂SO₄ ortamı oluşturulmuştur. Bunun yanı sıra katotta farklı asit (HCl) ve tuz (KCl) çözeltileriyle çalışılmıştır. Bu sayede katotta gerçekleşen hidrojen oluşum reaksiyonu için uygun ortam belirlenmiştir. Bunun yanı sıra reçine ve tuzun etkisi incelenmiş, farklı bir elektrolit ortamı oluşturulmuştur. Deney iki farklı şekilde yürütülmüştür. Birinci deneyde gliserin, Amberlyst-15 (Aldrich, 39389-20-3) (Benzenülfonik asit, etenil, dietilenbenzenli polimer) ve Na₂SO₄'ten oluşan çözelti sistemin anot ve katot bölmelerine ilave edilmiştir. Gliserin ve Na₂SO₄'ten oluşan çözelti pH değeri 9,8 iken Amberlyst-15 eklendiğinde pH değeri 1,2'ye düşmüştür. Amberlyst-15 yüksek asidik katyonik iyon değiştirme reçinesidir ve orijinal hali hidrojen ile yüklüdür [56].

Amberlyst-15'in potasyum veya sodyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirme özelliği bilinmektedir. Reçinenin bu özelliğinden faydalanılarak Na_2SO_4 , H_2SO_4 'e dönüşmüştür. Reçine ile yapılan deneyler karıştırılmalı ve karıştırmasız olarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırılmalı durumda reçineler sistemin boyun kısmında birikerek ölü alana neden olmakta ve membran yüzeyinin bir kısmını kapatmaktadır. Karıştırma olmadığı durumda reçine sistemin dibine çökmüş ve daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde buna benzer çalışmalara rastlanılmış elektroliz hücresindeki elektrolitik ortam reçinelerin yardımıyla sağlanmıştır [57].

İkinci deneyde ise ortama sadece Na_2SO_4 ilavesi gerçekleştirilmiştir. Sodyum sülfat kullanılmasının birinci nedeni basit hücre deneylerinde katkı malzemesi olarak en olumlu etki bu tuzun kullanıldığı durumda elde edildiğinden iki bölmeli hücrede etkisi de incelenmek istenmiştir. İkinci neden ise biyodizel üretiminde esterleştirme işlemi sırasında gliserinin yanında sodyum sülfat açığa çıkmasıdır.

4.4.2. Membran türünün incelenmesi

Çalışmada Nafion XL (Ion Power, 27,94 μm) ve Nafion 117 (Sigma -Aldrich, 177,8 μm) olmak üzere farklı kalınlıklardaki iki membran kullanılmıştır. İnce membran kullanılması hücrenin montajı sırasında sızdırmazlık açısından avantaj sağlamaktadır. Ayrıca membrandaki kalınlık değişimleri, difüzyon overpotansiyeli ve omik kayıplara neden olduğundan elektrolizör performansını önemli ölçüde etkilemektedir [43].

Membran üzerine etki edecek basınç, sistemin fiziksel kısıtlamalarına, çalışma ömrüne bağlı olarak sistem için uygun olan farklı kalınlıklardaki membranlar seçilebilmektedir. Kalın membranlar çok yüksek basınç uygulamaları (1000+ psi) veya çok uzun çalışma ömrü (100.000+ saat) için tercih edilmektedir.

Gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretimi için kullanılan membranlı iki bölmeli elektroliz hücresinde kullandığımız Nafion XL ve Nafion 117 membrana ait bazı özellikler Çizelge 4.4'te karşılaştırılmıştır [58].

Çizelge 4.4. Nafion XL ve Nafion 117 membran özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Nafion XL	Nafion 117
Kalınlık (μm)	27,5	183
Ağırlık (g/m^2)	55	360
Su tutma kapasitesi (%)	50	38
Proton iletkenliği (S/cm)	0,072	0,10
İyon değişim kapasitesi	0,92	0,9
Doğrusal genişleme (23°C suda % artış)	5	10

Sistemde kullanılacak membranlarda kalınlığının azalmasıyla sistemdeki direnç ve ohmic kayıplar azalırken iyon geçirgenliği artmaktadır [59, 60]. Ancak kalınlık azaldıkça dayanıklılık da azalmaktadır [61]. Membranda yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özelliği istenmektedir. Membranın iyon değişim kapasitesi, hidrofilikliğiyle doğru orantılıdır. Ayrıca membranlarda istenen en önemli özelliklerden biri olan proton iletkenliği de kullanılacak membran seçiminde belirleyicidir. Bu bilgilere göre kullanılan her iki membranın da farklı avantajlı durumları mevcuttur. İki bölmeli elektroliz sisteminde kullanılan iki farklı membranın polarizasyon eğrisine, akım yoğunluğu değerlerine, performansa ve elde edilen gaz ürünlere etkisi incelenerek karşılaştırılmıştır. Deneyler Resim 4.5'te verilen iki bölmeli elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.5. Membranlı iki bölmeli elektroliz sistemi

4.4.3. Membrana uygulanan ön işlem

Nafion membran kullanılmadan önce bazı ön-hazırlık ve şartlandırma işlemleriyle aktiveleştirme (protonlanma) işlemlerine tabi tutulmuştur. Membrana uygulanan şartlandırma işlemiyle anottan katoda geçen protonların geçişini kolaylaştırmak ve membran

performansını arttırmak amaçlanmaktadır. Çalışmada membranlar hem şartlandırma yapılmış hem de şartlandırma yapılmamış halleriyle kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Nafion membrana farklı aktifleştirme işlemleri uygulanarak membran yapısındaki sülfonik asit grubuna bağlı protonların sayısının artırılmıştır.

Nafion, bünyesinde negatif yüklü aktif siteler bulunduran katyon değişim membranlarıdır. Bu nedenle kendileriyle zıt yüklü olan H^+ iyonlarının iletiminde rol oynamaktadırlar. Yapılarındaki perflorosülfonik polimerler, perflorlanmış omurganın hidrofobikliğinden ve sülfonik asit fonksiyonel gruplarının hidrofilikliğinden oluşur. Yapıdaki hidrofilik alan, protonların ve suyun taşınmasından sorumluyken, hidrofobik alan polimere yapısal dayanıklılık ve polimerin suda çözünmemesi özelliği sağlamaktadır [62]. Nafion membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölmesinden katot bölmesine ilerlemesini sağlamaktadır. Membranı aktive etmek ve sülfonik grup başına su molekülü miktarını artırmak için asit ile muamele edilmektedir. Ön işlem sonrası membranın su içeriği ve iletkenliği artmaktadır [63].

Literatürden Nafion membranı aktifleştirmek için farklı prosedürler mevcuttur. Aktifleştirme işlemi Nafion membranın yüzey morfolojisini ve fonksiyonel gruplarını etkilemeyip, proton geçirgenliğini artırmaktadır [64]. Çalışmanın bu aşamasında Nafion XL membrana uygulanan farklı ön işlemlerin elde edilen akım yoğunluğu değerlerine ve oluşan gaz ürünlere etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda üç farklı prosedürden yararlanılmıştır. Aşağıda belirtilen prosedürlerde farklı süre ve konsantrasyonlarda, farklı çözeltiler ile muamele edilen membranların gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasındaki performansı incelenerek, gaz ürün oluşumları etkisi belirlenmiş ve en uygun prosedür seçilmiştir.

Prosedür 1 olarak belirtilen ön işlemde aşağıdaki adımlar uygulanarak membran aktifleştirilmiştir [65].

- Membran %3'lük H_2O_2 (Merck, 7722-84-1, %30) çözeltisinde $80^\circ C$ 'de 30 dk bekletilmiştir.
- Membran saf suda $80^\circ C$ 'de 30 dk bekletilmiştir.
- Membran 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde $80^\circ C$ 'de 30 dk bekletilmiştir.

Prosedür 2 olarak belirtilen ön işlemde aşağıdaki adımlar uygulanarak membran aktifleştirilmiştir [66].

- Membran 2 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 24 saat bekletilmiştir.
- Membran saf su içinde 24 saat bekletilmiştir.

Prosedür 3 olarak belirtilen ön işlemde aşağıdaki adımlar uygulanarak membran aktifleştirilmiştir [64].

- Membran %3'lük H_2O_2 çözeltisinde $80^\circ C$ 'de 1 saat bekletilmiştir.
- Membran saf suda $80^\circ C$ 'de 1 saat bekletilmiştir.
- Membran 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde $80^\circ C$ 'de 1 saat bekletilmiştir.
- Membran saf suda $80^\circ C$ 'de 1 saat bekletilmiştir.
- Membran 2 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 24 saat bekletilmiştir.
- Membran saf su içinde 24 saat bekletilmiştir.

4.4.4. Uzun süreli performans deneyleri

Deneyler belirlenen uygun çalışma şartlarında anotta 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 varlığında, katotta ise 0,04 M H_2SO_4 varlığında, Zn/Zn elektrot çifti ile 240 rpm karıştırma hızı koşulunda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 1 V ve 2 V sabit potansiyel altında çalışılmıştır. Deneyler $90^\circ C$, $70^\circ C$, $50^\circ C$ ve $20^\circ C$ (oda sıcaklığı) olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminin izolasyonu yapılarak, sıcaklığın deney boyunca sabit kalması sağlanmıştır. Deneyde prosedür 3'e göre ön işlem görmüş Nafion XL membran kullanılmıştır. Membranlı iki bölmeli elektroliz hücresinde 6 saat süren performans testleri gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi Resim 4.6'da gösterilmiştir.



Resim 4.6. İzolasyonlu iki bölmeli elektroliz sistemi

Deney sırasında, akım yoğunluğu değerlerindeki değişim ve sistem performansı incelenmiştir. Performans deneyleri sırasında deneylerin ilk 1 saati boyunca anot ve katot bölmelerinde oluşan gaz ürünler biriktirilerek GC analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.5. Sürekli sistem deneyleri

Çalışmada sistem iyileştirilmesi amacıyla kesikli sistem yerine sürekli sistem deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca gerçekleşen sirkülasyon sayesinde hücre içindeki difüzyon direnci azalmaktadır. Deneyde anot ve katot bölmelerine peristaltik pompa (Heidolph marka pumpdrive 5105 model ve Shenchen marka lab 2015 model) yardımıyla sürekli çözelti beslemesi sağlanmıştır. Deney sistemi Resim 4.7’de verilmiştir.



Resim 4.7. Sürekli beslemeli deney sistemi

Deneyde anot bölümünde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 'ten oluşan çözelti, katot bölümünde ise 0,04 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiler sisteme peristaltik pompa ile beslenmiştir. Anot ve katot bölmelerine çözelti besleme hızı 100 mL/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistemde anot ve katot bölmelerinde ayrı besleme ve atık tankları kullanılmıştır. Deney boyunca tankların ağızları kapalı tutulmuştur. Tank hacmi 900 ml olduğundan, tank 90 dk sürede boşalmaktadır. 6 saatlik performans deneyi boyunca üç kez depo değişimi yapılmıştır. 2 V sabit potansiyelde oda sıcaklığında kesikli ve sürekli sistemde 6 saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.4.6. Hidrojen oluşum miktarının belirlenmesi

İki bölmeli elektroliz hücresi kullanılarak gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında seçilen en uygun şartlarda hidrojen oluşum miktarı belirlenmiştir. Hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla kütle akış ölçer (Cole-Parmer marka EW-32907-63 model) kullanılmıştır. Deneyler Zn/Zn elektrot çifti ile 2 V sabit potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Oluşan gaz ürünler nicel olarak analiz edilmiştir.

4.5. Kübik Elektroliz Hücresi Çalışmaları

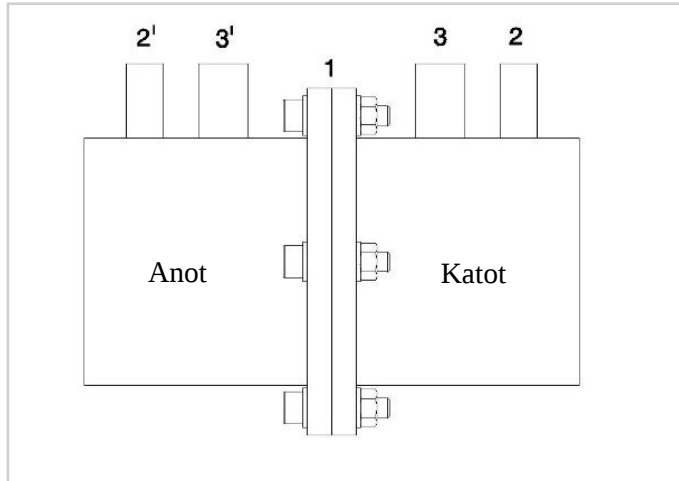
Deney sistemine MET entegrasyonu amacıyla nihai deney sistemi olan kübik elektroliz hücresine geçilmiştir. Bu bölümde sistem tasarımı gerçekleştirilmiş, membran ve elektrot malzemesinin etkisi ile ilgili parametrik çalışmalar yürütülmüş ve son olarak MET oluşturularak MET içeren kübik elektroliz hücresinde deneyler ve gaz analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Hücre tasarımı

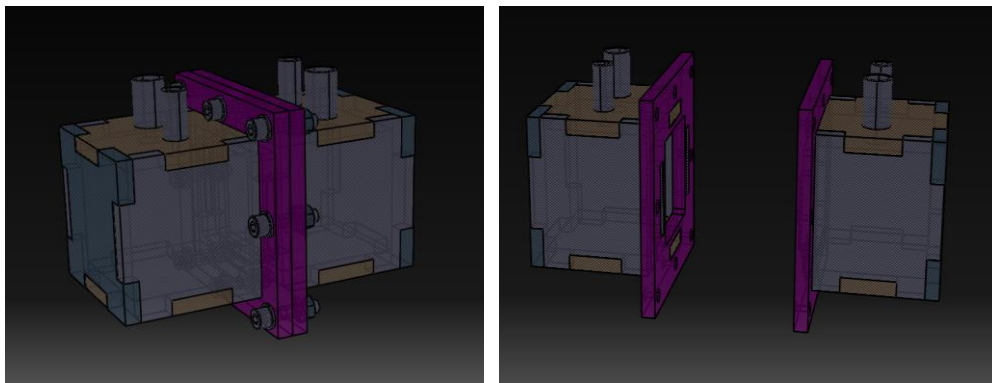
Bu zamana kadar yapılan çalışmalar kapsamında sunulan basit elektroliz hücresi ve iki bölmeli elektroliz hücresi deneyleri, gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasının kimyasal ve elektrokimyasal olarak incelenmesi ayrıca parametre çalışmalarının yapılarak en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ancak sistemin sanayiye aktarılabilmesi için yeni bir sistem tasarımı gerekmektedir. Ayrıca mevcut iki bölmeli elektroliz hücresindeki aşağıda belirtilen bazı kısıtlar nedeniyle sistem iyileştirilmesi ve yeni sistem tasarımıyla bu olumsuzlukların ortadan kaldırılması gerekmektedir.

- İki bölmeli elektroliz hücresi deney sisteminde ölü hacimler mevcuttu.
- Özellikle kalınlığı fazla olan membranlar kullanıldığı durumda ve yüksek sıcaklıklarda sistemin boyun kısmında çözelti kaçakları görülmekteydi.
- Elektrotlar arası mesafe fazladır. Bu durum, sistem direncini artırmakta, akım yoğunluğu ve üretilen H_2 miktarını olumsuz etkilemektedir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için MET içeren bir sistem ile elektrotlar arası mesafenin minimuma indirilmesi planlanmıştır.

Kübik elektroliz hücresi deneyleri Şekil 4.5'te verilen ve tarafımızca tasarlanan özgün sistemde gerçekleştirilmiştir. Yeni hücre tasarımı için yapılan konsept çalışması Resim 4.8'de verilmiştir. Hücre tasarım çizimleri CATIA V5 programında yapılmıştır.



Şekil 4.5. Kübik elektroliz hücresi (1: membran yerleştirilen bölüm, 2, 2': gaz ürün çıkışı, 3, 3': plaka elektrot girişi)



Resim 4.8. Kübik elektroliz hücresi tasarım görseli

Elektrotlar arası mesafenin azaltılması, membran elektrot takımı (MET) uygulamaların gerçekleştirilebilmesi ve farklı kalınlıklardaki membranların kullanılabilmesi amacıyla kübik elektroliz hücresi tasarlanmış ve imal edilmiştir.

Hücre anot ve katot olmak üzere iki bölmeden oluşan sistem pleksiglas malzemeden yapılmıştır. Her bölme 8 cm x8 cm x8 cm boyutundadır. Bölmelerin üst kısmında plaka elektrotların yerleştirilmesi ve gaz ürünün toplanması için çıkışlar bulunmaktadır. Bölmelerin birleşim kısmı MET yerleştirmeye elverişlidir. Sistem vidalar ile birleştirildiğinden kullanımı oldukça kolaydır. Bölmeler arası sızıntının engellenmesi için conta kullanılmıştır.

4.5.2. Membran etkisi

Sistem, membranlı ve membransız olarak iki ayrı durumda çalıştırılmıştır. Membran olarak farklı kalınlıklardaki Nafion XL (27,5 μm) ve Nafion 117 (183 μm) membran kullanılmıştır. Bu sistemden önce kullanılan iki bölmeli elektroliz hücresinde, boyun kısmındaki tasarım kısıtlarından dolayı Nafion 117 membran kullanıldığı durumda zorluklar ve çözelti kaçakları oluşmaktaydı. Mevcut kübik elektroliz hücresinde her iki membran deneyleri sorunsuz yürütülmüştür. Membran etkisinin incelendiği deneyler Zn/Zn elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar arası mesafe 7 cm'dir.

Deneylerde anlık potansiyel-akım ölçümleri alınmış ayrıca 6 saatlik performans testleri gerçekleştirilmiştir. Oluşan gaz ürünleri GC analizleri yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Anot bölgesinde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 'ten oluşan çözelti, katot bölgesinde 0,04 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Deney sistemi görseli Resim 4.9'da verilmiştir.



Resim 4.9. Kübik elektroliz hücresi deney sistemi ve gaz numune toplama düzeneği

4.5.3. Elektrot malzemesinin etkisi

Kübik elektroliz hücresinde gliserin elektro-oksidasyonuna elektrot malzemesinin etkisi incelenmiştir. Sistemde Nafion 117 membran kullanılmıştır. Deneyde Zn/Zn, Zn/Pt, Zn/Pd Ni/Ni, Ni/Pt, Co/Co, Co/Pt elektrot çiftleriyle oda sıcaklığında çalışılmıştır.

Deneyde Zn elektrodun yanı sıra Pt ve Pd gibi daha stabil elektrotlar kullanılmıştır. Pt ve Pd elektrodun hidrojen oluşum reaksiyonlarındaki (HER) etkinliği bilinmektedir. Bu nedenle Pt ve Pd elektrot katotta kullanılmıştır. Bunun yanı sıra yüksek aktivite, düşük maliyet, uzun süreli stabilitesi ile elektrokimyasal oksidasyonlarda tercih edilen Ni de sistemde kullanılmıştır [67].

Ni metali ve alaşımı gliserin elektro-oksidasyonunda en yaygın kullanılan, değerli olmayan metal katalizörlerden biridir [68]. Literatürde gliserin elektroliziyle ilgili yapılan çalışmalarda, Ni elektrot özellikle bazik ortam çalışmaları tercih edilmektedir [69, 70].

Ayrıca Ni elektrot Co ile modifiye edilerek elektrodun aktivitesi ve seçiciliği artırılmaktadır. Bunun yanı sıra düşük başlangıç (onset) potansiyeli sağlayarak performansı artırmaktadır [71, 72]. Gliserin elektro-oksidasyonunda anot bileşimindeki Co, gliserin molekülündeki C-C bağ bölünmesine katkı sağlamaktadır [69].

4.5.4. Membran elektrot takımı (MET) oluşturulması

MET kullanılan sistemlerde katalizörün doğrudan membrana yüklenmesi (catalyst coated membrane CCM), katalizörün gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kağıt veya karbon kumaş üzerine yüklenmesi (catalyst coated substrate) ve katalizörün teflon plaka üzerine yüklenmesi ve sonrasında membran üzerine aktarılması gibi farklı yöntemler mevcuttur [73].

MET'nin fonksiyonu ve sahip olduğu özelliği Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. MET fonksiyonu ve özelliği [74]

No	MET fonksiyonu	MET özelliği
1	Anot ve katot reaksiyonlarını ayırır.	Membran özellikleri (gaz geçirgenliği)
2	Elektronları anottan akım toplayıcıya ve akım toplayıcıdan katoda yönlendirmek.	Katalizör tipi, membran malzemesinin elektriksel direnc
3	Optimum elektrokimyasal aktivite sağlar.	Katalizör tipi
4	Minimum elektrik direnciyle akım toplayıcıdan üç fazlı sınıra elektron taşınması sağlar.	MET hazırlama yöntemi, katalizör tipi, destek tipi, ionomer tipi ve yükleme
5	Optimum proton iletkenliği ile proton taşınmasını kolaylaştırır.	MET hazırlama yöntemi, ionomer içeriği, ionomer türü

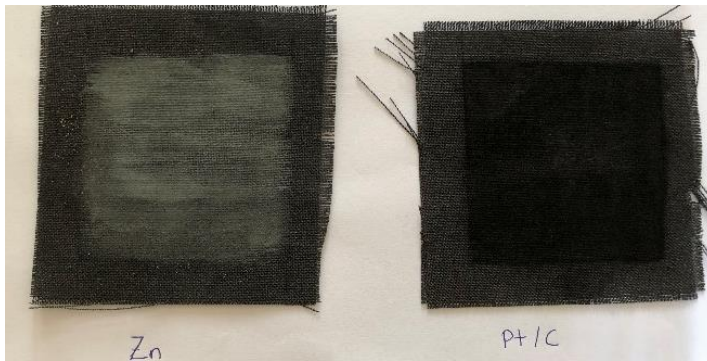
MET performansını etkileyen parametreler, Nafion içeriği, organik çözücü tipi, sıcak pres sıcaklığı, uygulanan ön işlem şeklinde sıralanabilir. Nafion içeriğindeki eşdeğer ağırlık (EW) asit bölgelerinin sayı yoğunluğu ile ilgilidir. Nafion membranındaki proton iletkenliği bir noktaya kadar, EW'nin azalmasıyla artmaktadır. Fakat daha düşük EW'lerde aşırı şişme ve seyrelme nedeniyle iletkenlikte bir azalmaya neden olmaktadır [75].

MET oluşturulmasında katalizörün yüzeye uygulanma yöntemlerinde de farklılıklar mevcuttur. Püskürtme, boyama ve decal yöntemi gibi farklı yöntemler mevcuttur. Püskürtme yöntemi diğer yöntemlere göre daha iyi sonuç vermektedir. Püskürtme yönteminde, katalizör mürekkebinin membran veya karbon kumaş üzerine doğrudan uygulanmasıyla daha düzgün bir katalizör tabakası elde edilmektedir [76].

Gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kumaş katalizör tabakası için destek görevi görmek ve elektriksel iletkenliği artırmaktadır. Ayrıca katalizör tabakasının dışında

üretileen suyun uzaklaştırılmasına yardımcı olmakta ve hücre çalışması sırasında ısı transferi sağlamaktadır.

MET hazırlamanın birinci aşamasında Pt/C (Acros Organics, 7440-06-4, %10) ve Zn toz katalizörleri, Nafion çözeltisi (Ion power, 31175-20-9) (%5'lik, eşdeğer ağırlık 1100 g/mol SO₃H) ve izopropanol kullanılarak katalizör mürekkebi hazırlanmıştır [77]. Deneyde 245 mg katalizör, 1 mL Nafion çözeltisi, 5 mL izopropanol karışımı ultrasonik karıştırıcıda (Cole Parmer marka) 30 dakika karıştırılarak homojen bir mürekkep elde edilmiştir. Hazırlanan mürekkep püskürtme tabancasıyla (Lotus marka air brush) karbon kumaş üzerine uygulanmıştır. Sistemde sıvı ortamda çalışıldığından hidrofilik özellikli karbon kumaş tercih edilmiştir. Bu nedenle karbon kumaş politetrafloroetilen (PTFE) ile herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır. Katalizör mürekkebinin karbon kumaşa uygulanması ısıtıcı tabla üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 80°C'ye ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu sayede alkolün daha kısa sürede buharlaşarak yüzeyden uzaklaşması ve katalizörün karbon kumaş üzerinde kuruması sağlanmıştır. Uygulama sonrası katalizör yüklü karbon kumaş etüvde 65°C'de 24 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur. Ağırlık kontrolü yapılarak istenen yükleme miktarına ulaşıncaya kadar püskürtme ve kurutma üç kez tekrarlanmıştır. Uygulama öncesi ve sonrası karbon kumaş ağırlığı arasındaki farktan katalizör yüklemesi belirlenmiştir. Yapılan tartım sonucunda katot için 5,7 mg/cm² %10 Pt/C (0,57 mg/cm² Pt), anot için 5 mg/cm² Zn yüklemesine ulaşıldığı belirlenmiştir. Hazırlanan katalizör yüklü karbon kumaşların görseli Resim 4.10'da verilmiştir.



Resim 4.10. Zn ve Pt/C yüklü karbon kumaş görseli

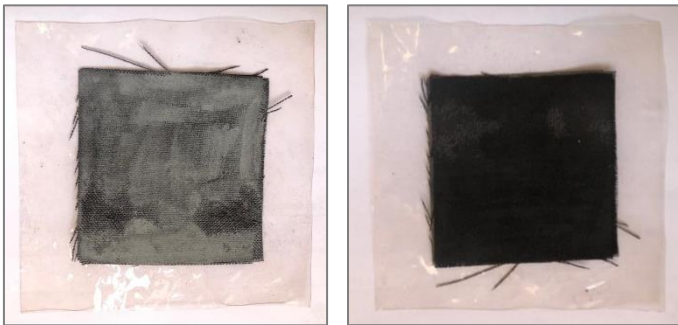
Katalizör yüklü karbon kumaşlar Nafion 117 membran ile Resim 4.11'de görülen sıcak pres cihazında (Carver marka 12-12H model) birleştirilmiştir. Membran Bölüm 4.7.3'te açıklanan prosedür 3'e göre ön işleme tabi tutulmuştur.



Resim 4.11. Sıcak pres cihazı

Nafion'un camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 150°C 'dir. Bu sıcaklık sıcak presleme için belirleyicidir. Düşük sıcaklıklarda Nafion katalizör ile iyi iyonomerik temas oluşturamaz. 150°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması ise Nafion'un su tutma özelliklerine ve iyonomerin asit katalizli bozunmasına neden olur [78]. Ayrıca MET'in yüksek bir sıcaklıkta oluşturulması, elektrotun morfoloji değişikliği nedeniyle elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanını ve artan kristallik nedeniyle Nafion'un proton iletkenliğini azaltabilir. Benzer şekilde, MET'in hazırlanmasında daha düşük bir sıcaklık uygulanırsa, membran ve elektrot arasındaki ara yüzeydeki yapışması başarılı olmayabilir [79].

Bu bilgiler doğrultusunda sıcak pres 400 N/cm^2 basınçta, 120°C sıcaklıkta ve 15 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Yük uygulanmadan önce MET ve sıcak pres plakalarının ayarlanan sıcaklıkta termal dengeye ulaşması için bir süre beklenmiştir [80, 81]. Sıcak pres sonrası oluşan MET'in anot ve katot tarafı görselleri Resim 4.12'de verilmiştir.



Resim 4.12. Oluşturulan MET'in sırasıyla anot ve katot tarafı görseli

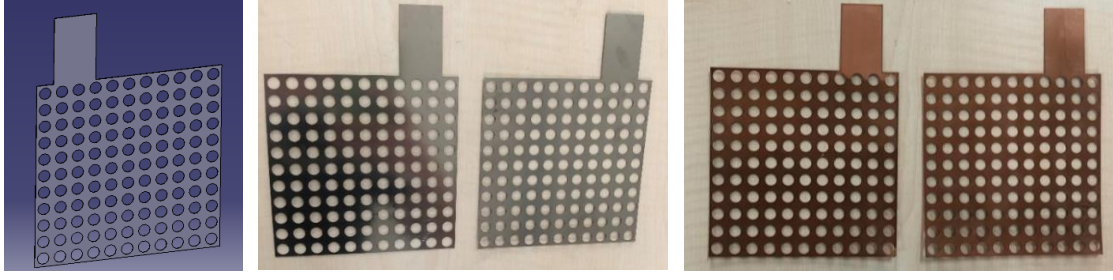
4.5.5. MET’li hücre deneyleri ve gaz analizleri

Hazırlanan MET, kübik elektroliz hücresinde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında kullanılmıştır. Sistemde iki farklı geometride paslanmaz çelik (SS316) ve bakır akım toplayıcılar kullanılmıştır. Literatürde farklı çözeltiler için, farklı elektroliz sistemlerinde paslanmaz çelik plakalar ve bakır akım toplayıcı olarak sıklıkla tercih edilmiştir [82-84].

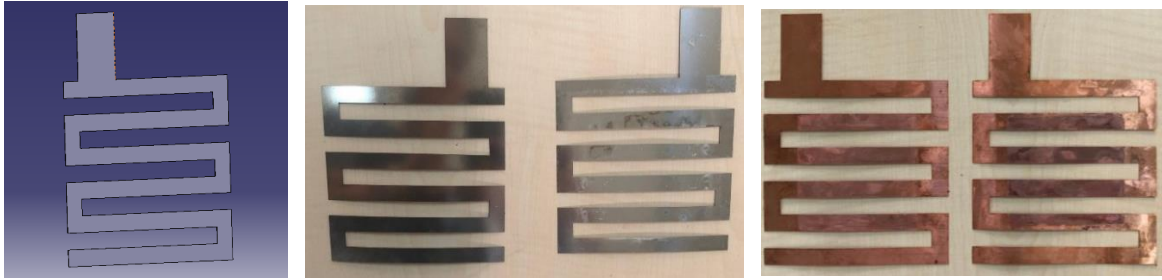
Paslanmaz çelik ve bakır gibi metal akım toplayıcılar; yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek ısı iletkenlik, yüksek mukavemet, ince yapıda olması ve kolayca geri dönüştürülebilir olması gibi pek çok avantaja sahiptir [85].

Paslanmaz çelik, alaşımlı bir yapıya sahip olduğu için zayıf bir iletkendir. Paslanmaz çelik bakırdan 40 kat daha yüksek bir özdirenç sahiptir. Düşük bir direnç kolaylıkla elektrik akımının akışını sağlayan bir malzeme anlamına gelmektedir. Bakırın elektriksel iletkenlik değeri $5,85 \times 10^7$ S/m iken paslanmaz çeliğin elektriksel iletkenlik değeri $0,14 \times 10^7$ S/m’dir [86].

Kullanılan akım toplayıcılar; $18,8 \text{ cm}^2$ aktif alana ve %38 açıklık oranına (open ratio) sahip nozzle tip akım toplayıcı ve 21 cm^2 aktif alana ve %43 açıklık oranına (open ratio) sahip serpantin tip akım toplayıcıdır. Açıklık oranı; proton transferini, elektriksel iletkenliği, temas yüzeyini ve dolayısıyla performansı etkilemektedir [87]. Akım toplayıcılarda istenen özellikler, yüksek elektriksel iletkenlik, iyi mekanik mukavemet, düzgün dağılmış akış alanı, hafiflik, düşük maliyet ve kolay işlenebilirliktir [88]. Nozzle tip ve serpantin tip akım toplayıcılar genel olarak delikli akım toplayıcı grubunda sınıflandırılır. Delikli akım toplayıcılar, delik boyutunda uniform yapı, delikli yapının güçlü ve dayanıklı olması, delik tasarımının çok yönlülüğü, yapısal dayanıklılık gibi avantajlara sahiptir [85]. İki tip akım toplayıcıya ait CATIA V5 programında yapılmış çizimler ve imal edilmiş hallerinin görselleri Resim 4.13 ve 4.14’te verilmiştir.



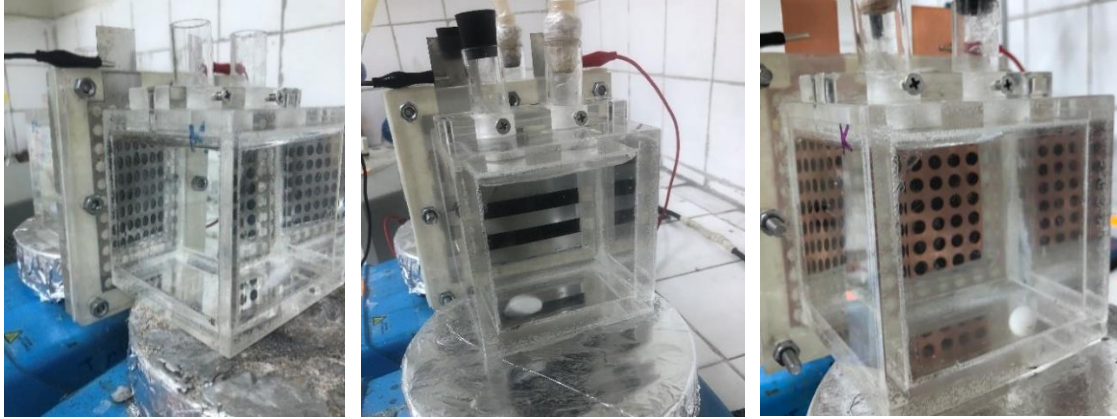
Resim 4.13. Nozzle tip akım toplayıcı çizimi ve sırasıyla paslanmaz çelik ve bakır akım toplayıcı görseli



Resim 4.14. Serpantin tip akım toplayıcı çizimi ve sırasıyla paslanmaz çelik ve bakır akım toplayıcı görseli

Yüksek açıklık oranı aynı zamanda yüksek yüzey alanı anlamına gelmektedir. Yüksek açıklık oranı kütle transferi için daha geniş alan sağlamaktadır. Ayrıca yüksek açıklık oranı üretilen gazın kolay çıkmasını sağlamaktadır [87]. Öte yandan açıklık oranı arttıkça crossover etkisiyle çözelti (gliserin) kullanım verimliliği ve hücre performansı düşmektedir [89]. Ayrıca küçük açıklık oranında MET'i destekleyen yüksek metalik alan kaynaklı hücre temas dirençlerini ve dolayısıyla omik direnci azaltır [90].

Bu nedenle uygun açıklık oranına sahip akım toplayıcının seçilmesi önemlidir. Literatürde konuyla ilgili farklı geometri ve açıklık oranlarına sahip akım toplayıcıların kullanıldığı farklı çözeltiler ve farklı elektroliz sistemleri için pek çok çalışma mevcuttur [85, 91]. Oluşturulan MET ve iki farklı geometriye sahip her iki akım toplayıcı kübik elektroliz hücresine Resim 4.15'teki gibi yerleştirilmiştir. Sistemde sızdırmazlığı iyileştirmek için, akım toplayıcı ve MET arasında silikon conta (Fuel Cell Store, 0,015 inç) kullanılmıştır.



Resim 4.15. Nozzle ve serpantin tip akım toplayıcı içeren kübik elektroliz hücresi

Deneylerde anot bölgesinde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H_2SO_4 'ten oluşan çözelti, katot bölgesinde 0,04 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler aşağıda belirtilen üç ana başlıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler beş tekrarlı yapılarak ortalama sonuç alınmıştır.

1. Oda sıcaklığında akım yoğunluğu potansiyel değişimi incelenmiştir.
2. Performans testi kapsamında 6 saat süre boyunca 2 V sabit potansiyelde zamana karşı akım yoğunluğu incelenmiştir.
3. Ürün gazların analizi gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir.

Gaz ürünlerin analizleri, TCD'li (termal iletkenlik dedektör) Resim 4.16'da verilen gaz kromatografi cihazında (SRI Instruments marka SRI 310 model) gerçekleştirilmiştir. Cihazda 3'*1/8" (boy ve çap) boyutlarında silika jel kolon bulunmaktadır. Analiz esnasında taşıyıcı gaz olarak Argon kullanılmıştır. 400°C sıcaklığa kadar programlanabilir kolonlu fırına sahiptir.



Resim 4.16. Gaz kromatografî cihazı

Gaz analizi için gaz numune toplama poşetlerinde biriktirilen ürün gazlardan Hamilton marka şırınga yardımıyla 0,2 ml alınarak GC'ye enjekte edilmiştir. Sonuçların oluşturulması, işlenmesi ve bilgisayar ortamına aktarılması Peaksimple programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. GC'de seçilen programa göre analiz süresi boyunca sıcaklık değişimleri EK-2'de verilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

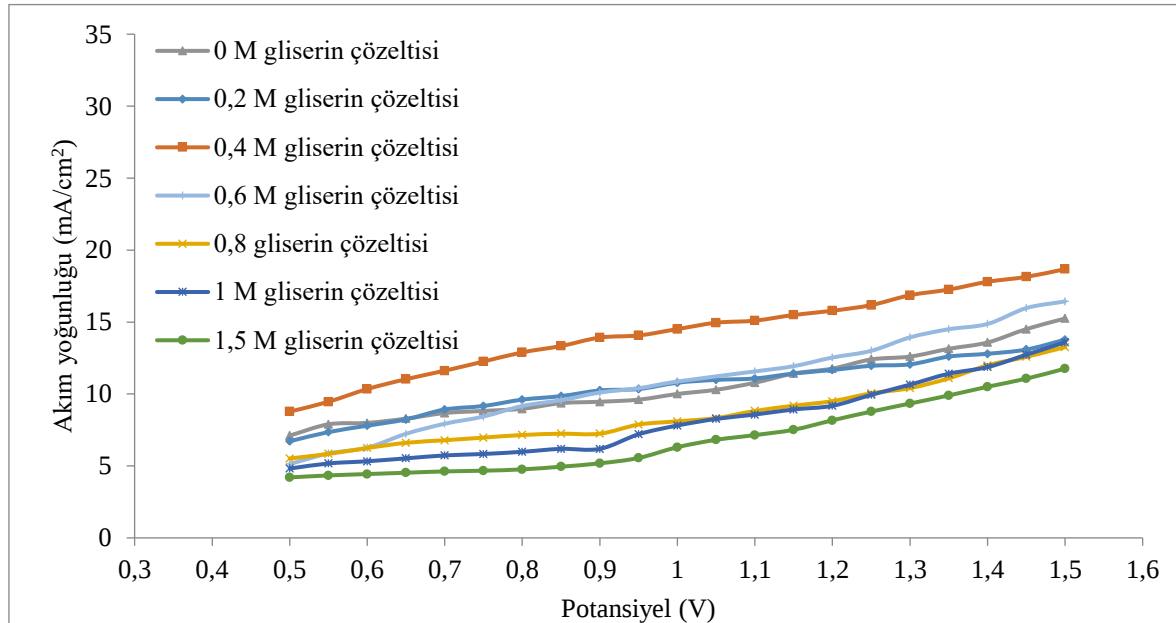
Bölüm 4'te belirtilen yöntemler, deney sistemleri ve kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları bu bölümde verilmiştir. Deneyler 5 ayrı deney sisteminde gerçekleştirilmiş ve parametrik çalışmaların sonuçları ayrıntılı biçimde sunulmuştur.

5.1. Basit Elektroliz Hücresi Çalışmaları

Basit elektroliz hücresinde gerçekleşen deneylerde farklı çalışma koşullarında parametrik çalışmalar yürütülerek sistem tepkisi incelenmiştir. Deneyler gözleme dayalı ve potansiyel-akım yoğunluğu değişimi incelenerek gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. Çözelti konsantrasyonu

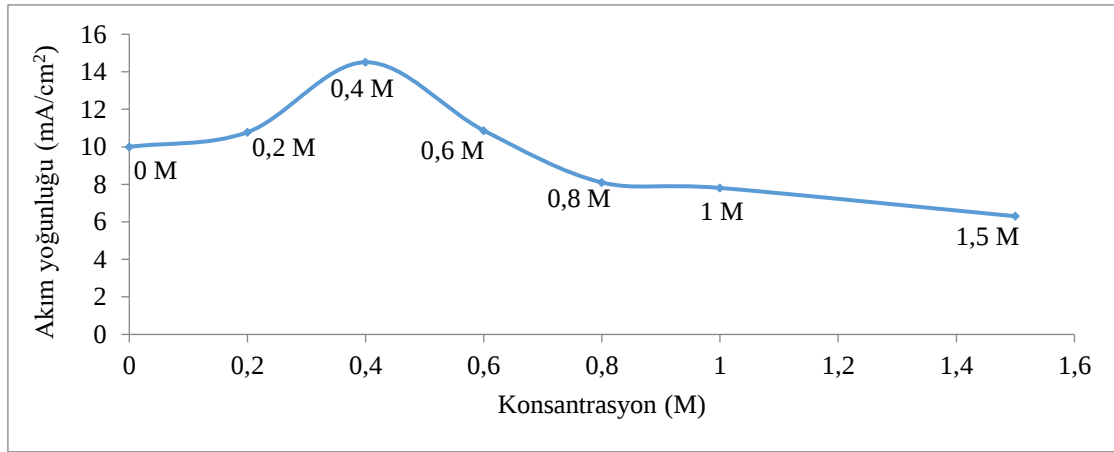
0,2 M ve 1,5 M aralığında toplam 6 farklı gliserin konsantrasyonunda ve saf su ile gerçekleşen deneylerde elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiği Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı konsantrasyonlardaki gliserin çözeltileri için sabit sıcaklıkta potansiyel-akım yoğunluğu değişimi

Tüm deneyler aynı koşullarda gerçekleştirilmiş ve çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğu değeri 0,4 M gliserin kullanıldığı durumda elde edilmiştir.

Farklı çözelti konsantrasyonunda gerçekleşen deneylerde 1 V potansiyele karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri ele alınarak Şekil 5.2 oluşturulmuştur.

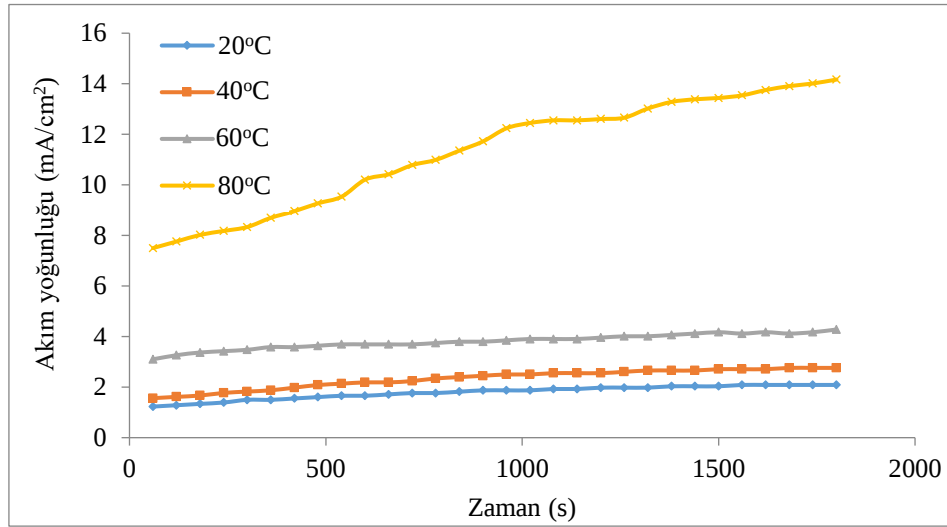


Şekil 5.2. 1 V sabit potansiyele karşılık gelen akım yoğunluğu değerlerini çözelti konsantrasyonuna göre değişimi

Akım yoğunluğunun gliserin konsantrasyonuna göre değişimi sürekli artan veya sürekli azalan bir trend göstermemiştir. 0 – 0,4 M arasında konsantrasyonun artmasıyla akım yoğunluğu artmış, 0,4 M’da en yüksek değere ulaşıp daha yüksek konsantrasyonlarda akım yoğunluğu konsantrasyonun artmasıyla devamlı azalmıştır. Özellikle 0,2 ve 0,4 M aralığında akım yoğunluğu değerlerinde hızlı bir artış, 0,4 ve 0,8 M aralığında ise hızlı bir düşüş kaydedilmiştir. Buna benzer durumlar literatür araştırması sırasında incelenen farklı çalışmalarda da görülmüştür. Literatürde incelenen bir çalışmada metanolün elektrokimyasal yeniden yapılandırmasını çalışan bir grup 1 M ve 10 M aralığında farklı konsantrasyonlarda çalışmışlar ve en yüksek akım yoğunluğu değerine 6 M metanol kullandıkları durumda ulaşmışlardır [32]. Bu durumu farklı bir alkolle çalışılmış olursa da en uygun konsantrasyonun belirlenmesi açısından fikir vermektedir. Ayrıca çalışmanın ileriki aşamalarında Nafion membran kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonun artması membran iletkenliğini olumsuz etkilemektedir [92]. Bu nedenle düşük konsantrasyonlarda çalışmanın avantajlı olduğu görülmüştür.

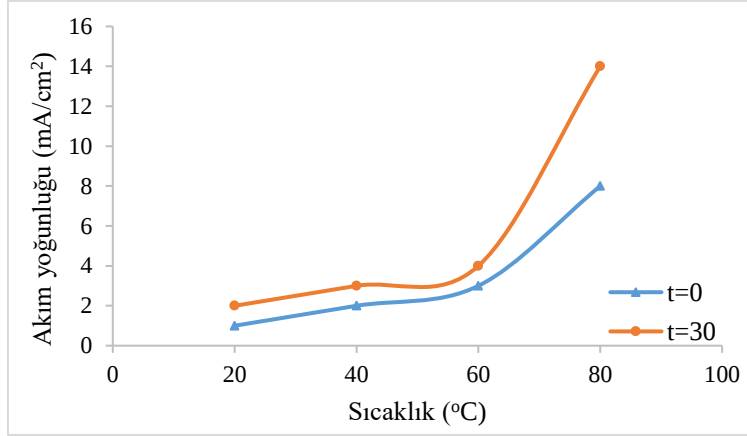
5.1.2. Çalışma sıcaklığı

Çalışma sıcaklığının sistem üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 1'er dakika arayla 30 dk boyunca ölçüm alınarak farklı sıcaklıklar için (20°C, 40°C, 60°C, 80°C) dört set deney gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklıkta akım yoğunluğunun zamanla değişimi Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Akım yoğunluğunun zamanla değişiminin farklı sıcaklıklara göre karşılaştırılması

Sıcaklık arttıkça akım yoğunluğunun ve hidrojen oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek akım yoğunluğu değerlerine 80°C'de yapılan deneylerde ulaşılmıştır. Şekil 5.4'te farklı sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerde deney başlangıcında ve deney sonunda elde edilen akım yoğunluğu değerleri verilmiştir. 20°C, 40°C ve 60°C'de gerçekleşen deneylerde deney sonunda deney başlangıcına göre akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış görülmezken 80°C'de gerçekleşen deneyde deney sonunda akım yoğunluğu değeri %75 artmıştır. İncelenen makalelerde artan sıcaklığın gliserin elektro-oksidasyonu üzerinde olumlu etkisinin olduğu görülmüştür. İncelenen çalışmalarda sıcaklığın artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin ve verimin artması anodun elektrokatalitik aktivitesinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda sistemdeki omik direncin artışı ve ortamdaki H₂O'nun desorpsiyonu sistemi olumsuz etkileyebilmektedir [41].

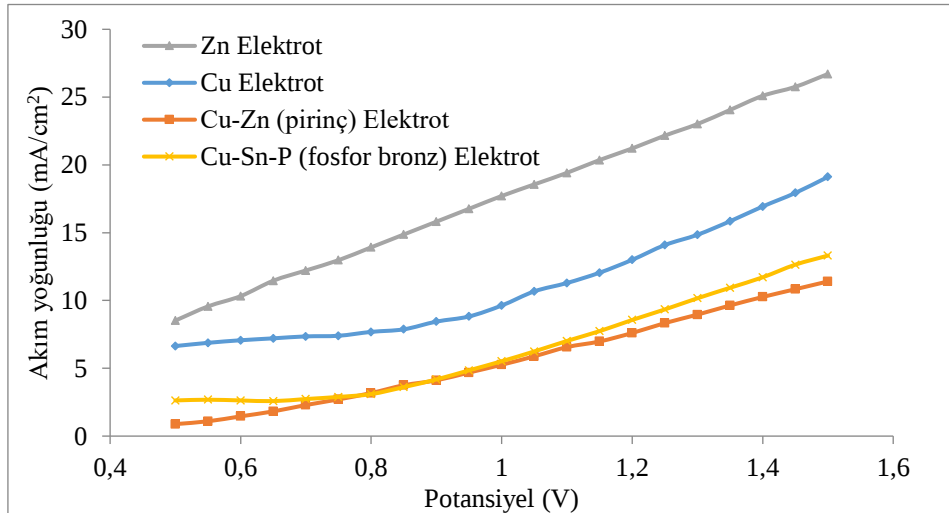


Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için deney başı ve sonunda elde edilen akım yoğunluğu değerleri

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler kendi aralarında incelendiğinde deney sonunda alınan verilere göre çalışma sıcaklığının 60°C'den 80°C'ye çıkarılmasıyla akım yoğunluğu değerleri yaklaşık 3,5 katına çıkmıştır ki bu da olumlu bir sonuçtur.

5.1.3. Elektrot malzemesi

Deneylerde Cu/Cu, pirinç/pirinç, Zn/Zn, fosfor bronz/fosfor bronz elektrot çiftleri kullanılmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir.

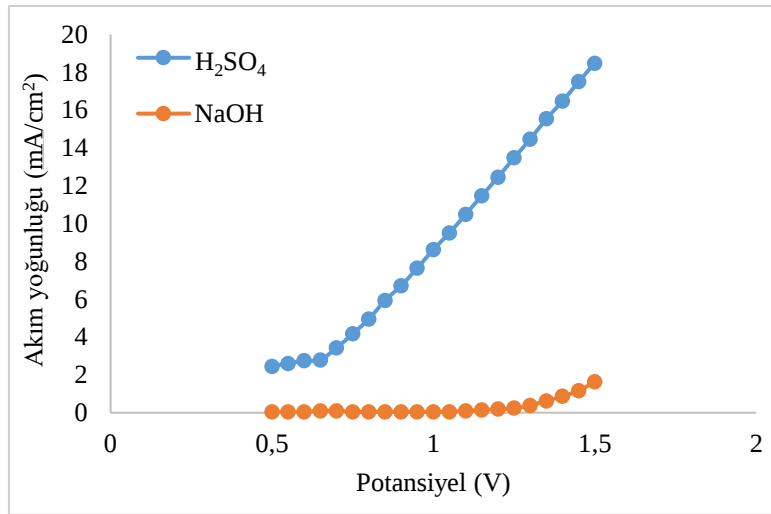


Şekil 5.5. Gliserin elektro-oksidasyonunda farklı elektrotların kullanılması durumunda potansiyel-akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması

Cu ve Zn'nin saf metal ve alaşım halleriyle çalışılmıştır. En yüksek akım yoğunluğu değerine Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. 1 V potansiyelde karşılaştırma yapıldığında Cu elektrot ile yaklaşık 10 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilirken Zn elektrot kullanıldığı durumda bu değer 1,8 kat artarak yaklaşık 18 mA/cm²'ye ulaşmıştır.

5.1.4. Elektrolitik ortam

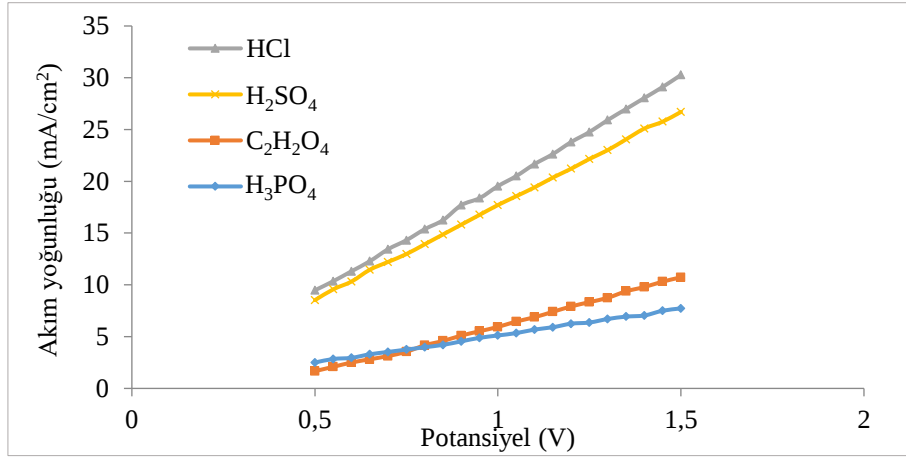
Basit elektroliz hücresinde gerçekleşen ilk deneylerde henüz elektrot malzemesi netleştirilmediğinden çalışmanın bu aşamasında Cu elektrot kullanılmıştır. Burada gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için asidik veya bazik ortam koşulları arasında seçim yapmak amaçlanmaktadır. Deneylerde asidik ortam koşullarında bazik ortam koşullarına göre daha yüksek akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu potansiyel grafiği şekil 5.6'da verilmiştir.



şekil 5.6. Asidik ve bazik ortam koşullarında gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması sırasında potansiyel-akım yoğunluğu değişimi

şekil 5.6'da verilen grafiğe göre elektrolit olarak H₂SO₄ kullanıldığı durumda akım yoğunluğu değerleri belirgin olarak daha fazladır. Elektrolitik ortam ile düşük pH değerleri sağlandığı durumda gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bu kapsamda farklı asidik zeltiller elektrolit olarak çalışılmıştır.

Deneyler, elektrot malzemesi sonuçlarında en yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilen ve gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için seçilen Zn/Zn elektrot çiftinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde HCl, H₃PO₄ ve C₂H₂O₄ asitleri kullanılarak Şekil 5.7’de verilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiği elde edilmiştir.



Şekil 5.7. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında asidik elektrolitlerin karşılaştırılması

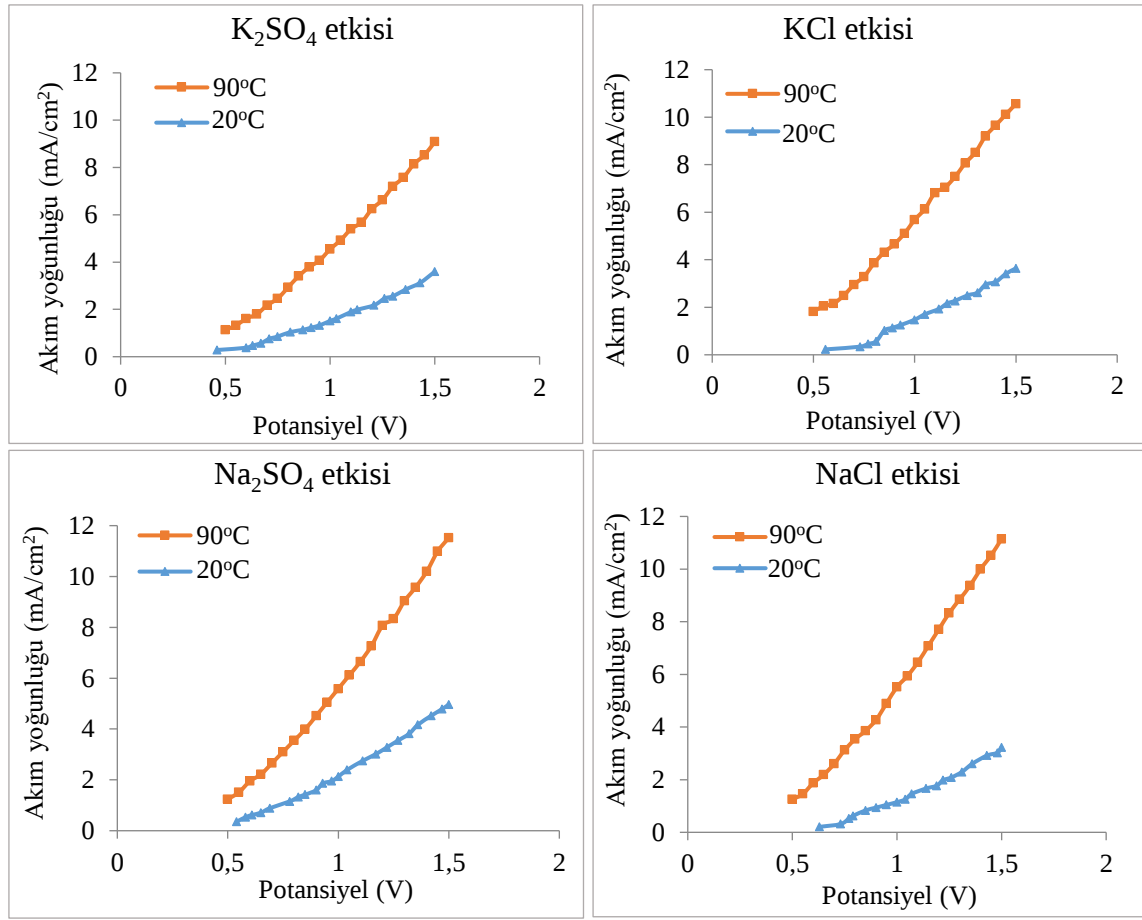
Şekil 5.7’de verilen akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğu değerine HCl kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Ancak bu durumda katotta H₂ gazı oluşurken anotta CO₂’in yanında zehirli Cl₂ gazı çıkmaktadır. Bu durumda CO₂ ve Cl₂ gazının ayrıştırılması zor olduğundan ve sisteme ek bir maliyet getireceğinden tercih edilmemiştir [93].

Oksalik asit ve fosforik asit incelendiğinde her iki asit de zayıf asit olduğundan ortama az miktarda H⁺ iyonu vermektedir. Şekil 5.7’de açık şekilde görüldüğü üzere zayıf asit kullanıldığı durumda elde edilen akım yoğunluğu değerleri oldukça düşüktür. 1 V’a karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde H₂SO₄ kullanıldığı durumda elde edilen akım yoğunluğu değeri C₂H₂O₄ ve H₃PO₄’in yaklaşık 3 katıdır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında elektrolitik ortam olarak H₂SO₄ uygun bulunmuştur.

Ayrıca Şekil 5.6 ve 5.7 karşılaştırıldığında Cu elektrot yerine Zn elektrot kullanılması durumunda H₂SO₄ elektrolit varlığında 1,5 V’a karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri %40

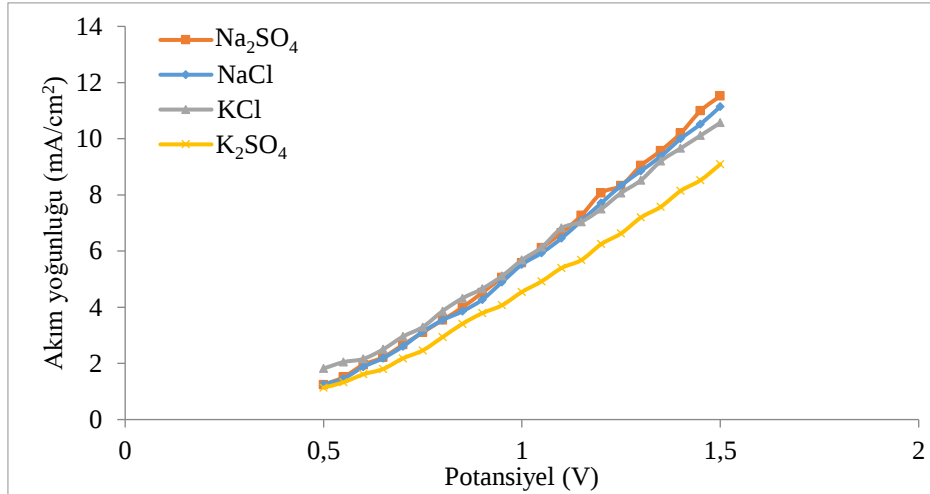
artmıştır. Bu durum Zn'nin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında uygun elektrot olduğunun bir diğer göstergesidir.

Nötr ortam koşullarının incelenmesi amacıyla gliserin çözeltisine elektrolit olarak NaCl, KCl, Na₂SO₄ ve K₂SO₄ tuzları eklenmiştir. 20 ve 90°C'de elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına farklı nötr elektrolitlerin etkisi

Burada sodyum ve potasyumun klorür ve sülfat tuzları ile çalışılmıştır. Sıcaklığın sistem üzerindeki olumlu etkisi görülürken tüm nötr elektrolit çözeltileri benzer trend sergilemiştir. 90°C'de çalışılan dört nötr elektrolit için elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında nötr elektrolitlerin karşılaştırılması

Sodyum ve potasyumun klorürlü ve sülfatlı tuzlarının gliserinin elektrokimyasal oksidasyonuna etkisi yaklaşık olarak aynıdır. Nötr elektrolit ortamının belirgin bir katkısı görülmemiştir.

Genel bir değerlendirme yapılması amacıyla gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında kullanılan asidik ve nötr elektrolitlerin kullanıldığı durumda 1 V'a karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan elektrolitlere göre 90°C'de 1 V potansiyel uygulamasına karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri

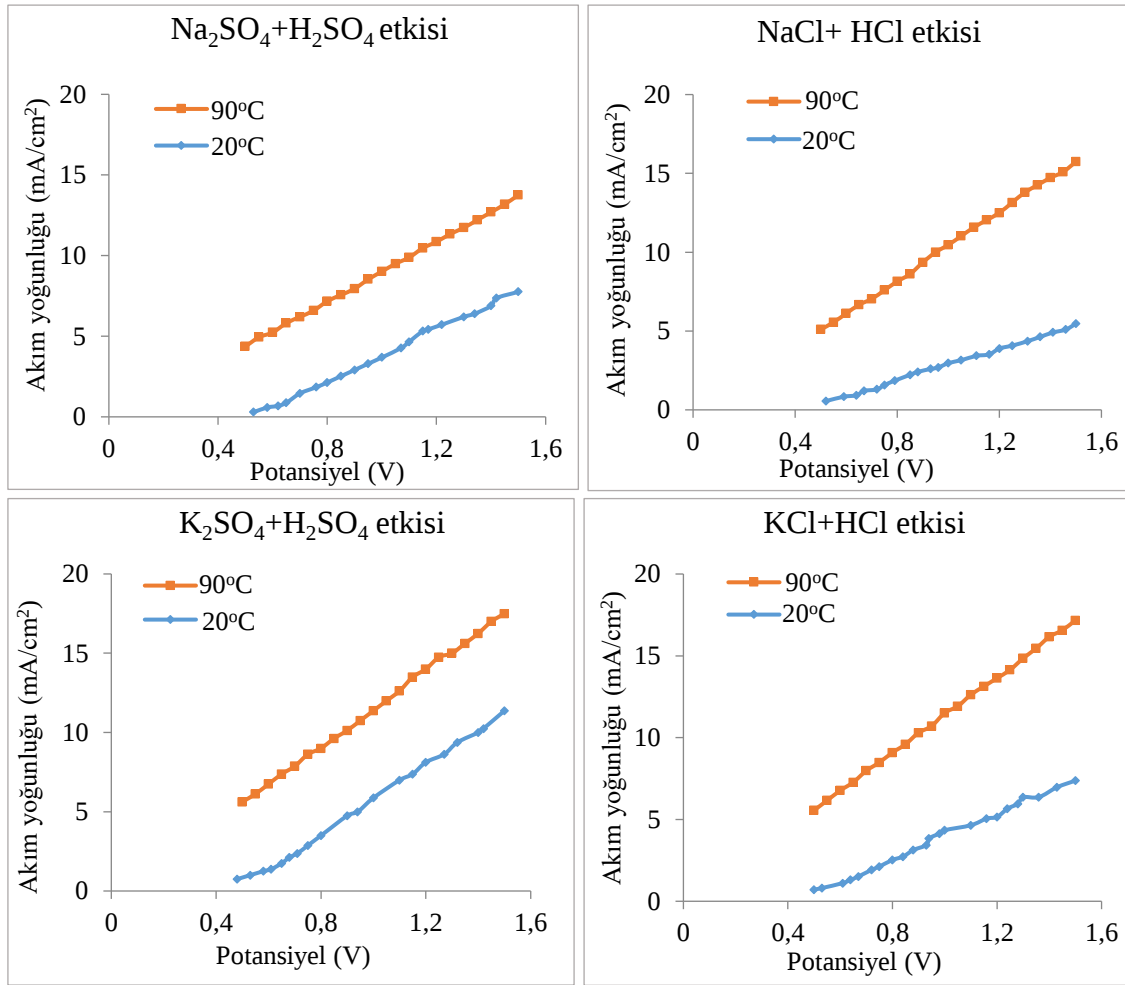
Kullanılan elektrolit	HCl	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	H ₃ PO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	K ₂ SO ₄	KCl
1 V'a karşılık elde edilen akım yoğunluğu değeri	19,54	17,71	5,94	5,11	5,59	5,52	4,55	5,68

Çizelge 5.1'de verilen akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde asidik ve nötr ortam şartları arasında en uygun elektrolit H₂SO₄ olarak belirlenmiştir.

5.1.5. Katkı malzemesi

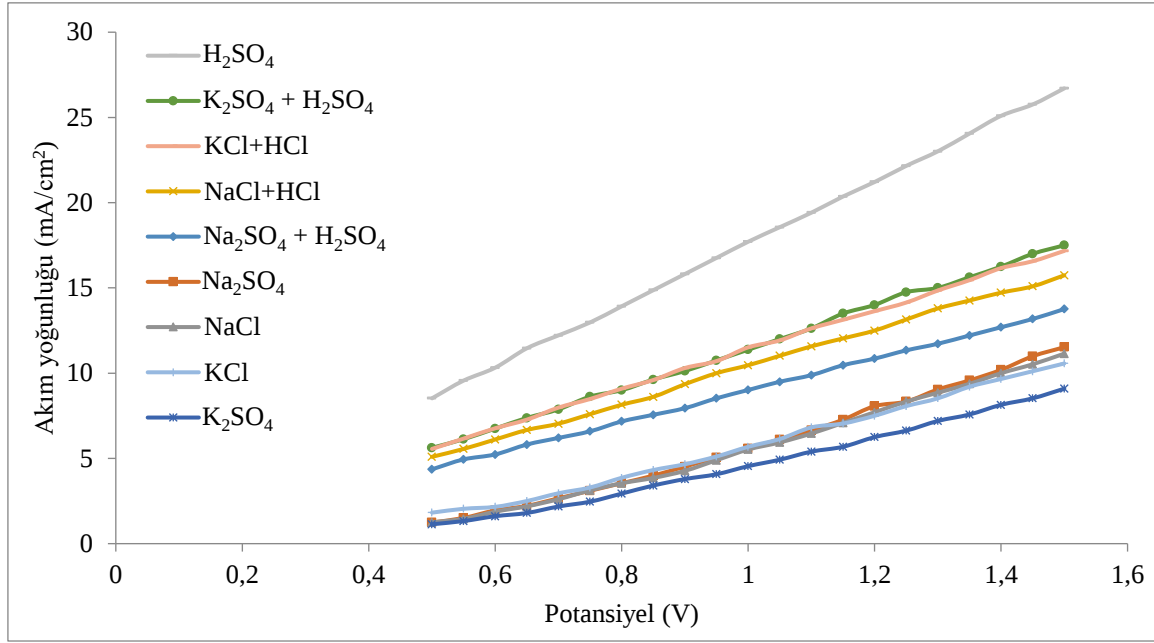
Asidik gliserin çözeltisine farklı katkı maddeleri ilavesiyle gerçekleşen elektrokimyasal yeniden yapılandırma incelenmiştir. Bu tür katkı malzemeleri ilavesiyle elektroforetik etkilerin gözlemlenmesi beklenmektedir. Bu sayede sistemde dış bir elektrik alanının etkisiyle

yüklü bir parçacığın çözelti içerisinde yönlendirilmesi söz konusu olacaktır. Molekül ağırlığı büyük olan sodyum ve potasyum iyonları katoda doğru ilerlerken beraberinde H^+ iyonlarını da sürükleyecek ve katotta daha fazla H_2 oluşumuna neden olması beklenmektedir. Deney iki farklı durumda gerçekleştirilmiştir. Birinci durumda toplam iyon miktarı sadece asit veya sadece tuz çözeltileri kullanıldığı durum ile aynı olacak şekildedir. 20 ve 90°C’de elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.10. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına farklı asit-tuz bileşimlerinin etkisi

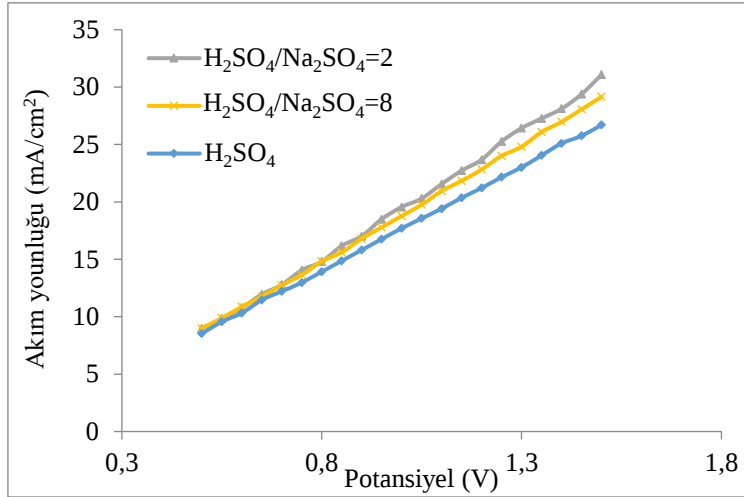
Ancak elde edilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde, seçilen katkı malzemelerinin ilavesinin akım yoğunluğu üzerindeki çok büyük bir olumlu etkisinin olmadığı görülmüştür. Şekil 5.11’de 90°C’de gerçekleşen gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında gliserin çözeltisine sadece asit, sadece tuz ve asit-tuz kombinasyonlarının ilave edilmesi sonucu elde edilen akım yoğunluğu değerleri görülmektedir.



Şekil 5.11. Farklı asit, asit-tuz ve tuz bileşimlerinin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında elektrolit veya katkı malzemesi olarak kullanılması sonucu elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiklerinin karşılaştırılması

En yüksek akım yoğunluğu değerlerine sadece asit, en düşük akım yoğunluğu değerlerine ise sadece tuz kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Asit-tuz kombinasyonlarında ise bu iki değer arasında yer almaktadır. Elektrolit olarak sadece tuz kullanılan durumlar ve elektrolit ve katkı malzemesi olarak asit-tuz bileşiminin kullanıldığı durumlar karşılaştırıldığında asit-tuz bileşimi kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Burada katkı malzemesinin olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Ancak bu sonuçlar elektrolit olarak sadece asit kullanıldığı durumda göre daha düşüktür. Bu nedenle ilerleyen deneylerde elektrolit olarak yalnızca H₂SO₄ kullanılmaya devam edilmiştir.

Deneyde ikinci durumda ise standart olarak belirlenen asit ilavesine ek olarak katkı malzemesi olarak eklenmiştir. 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄ içeren çözeltiye farklı konsantrasyonlarda (0,5 M ve 0,125 M) 10 mL Na₂SO₄ ilavesinin etkisi incelenmiştir. Böylece birinci durumda çözelti içindeki Na₂SO₄ konsantrasyonu 0,02 M, ikinci durumda ise 0,005 M olmuştur. Bu sayede 2 ve 8 olmak üzere iki farklı H₂SO₄/Na₂SO₄ oranında çalışılmıştır. Farklı asit-tuz oranlarının gliserinin elektrokimyasal oksidasyonundaki etkisi Şekil 5.12'de karşılaştırılmıştır.

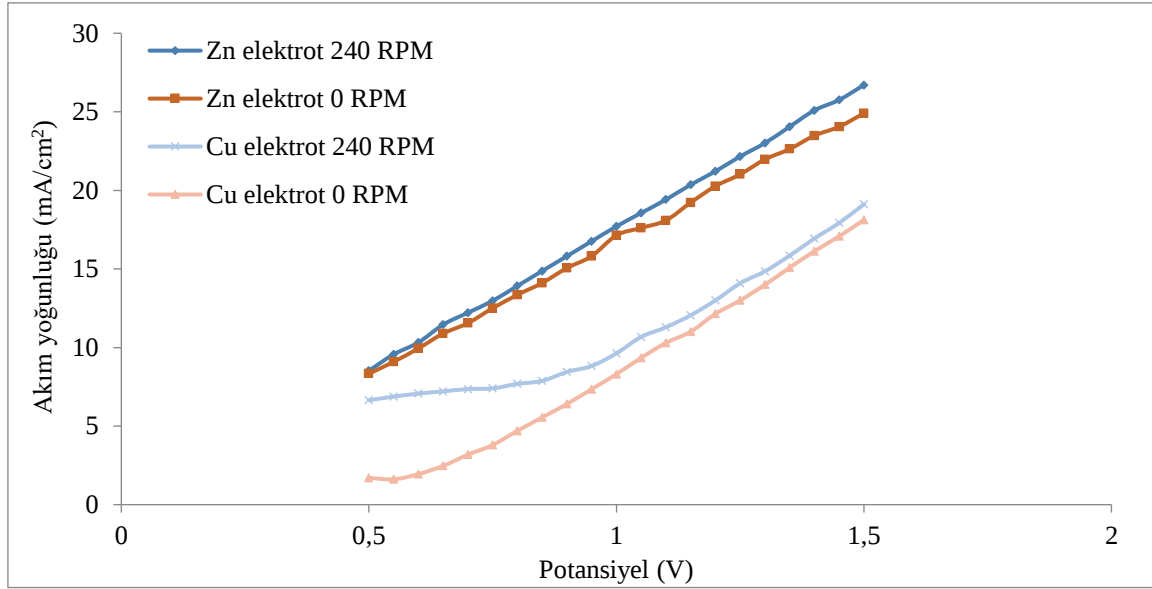


Şekil 5.12. Asidik gliserin çözeltisine farklı oranlarda eklenen Na₂SO₄'ün etkisi

Sisteme Na₂SO₄ ilaveleriyle biyodizel üretiminde gliserinin yanında oluşan Na₂SO₄'ün etkisi incelenmiştir. Beklendiği üzere ortamdaki iyon miktarının artmasına bağlı olarak akım yoğunluğu bir miktar artmıştır. Ancak çok belirgin bir artış kaydedilememiştir. Ayrıca çalışma kapsamında ortamda aşırı iyon oluşturarak akım değerlerine artırmak amaçlanmadığından çalışmanın devamında sisteme katkı malzemesi eklenmemiştir.

5.1.6. Karıştırma hızı

Deney aynı koşullarda karıştırma yapılmadan ve 240 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Zn/Zn ve Cu/Cu elektrot çiftiyle 0,4 M gliserin, 0,04 M H₂SO₄ ortamında gerçekleşen deneylerde elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiği Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.13. Karıştırmanın gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisi

Karıştırmasız sistemlerde ortamdaki çözelti difüzyonu ve elektrottan kaynaklı difüzyon birbirleriyle yarışmaktadır. Bu nedenle genellikle girdap oluşturmayacak hızlarda karıştırma yapılması tercih edilmektedir. Her iki elektrot çifti için de deney boyunca karıştırma yapılması durumunda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.

5.1.7. Elektrotlar arası mesafe

Elektrotlar arası mesafenin 2 ve 6 cm olduğu durumlarda oda sıcaklığında ve 90°C sıcaklıkta akım yoğunluğu-potansiyel değişimleri ve 1 V sabit potansiyel altında akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Elektrotlar arası mesafenin farklı koşullar altında incelenmesi

	Elektrotlar arası mesafe 2 cm	Elektrotlar arası mesafe 6 cm
Oda sıcaklığında potansiyel-akım yoğunluğu değişimi		
90°C'de potansiyel-akım yoğunluğu değişimi		
1 V potansiyel sabit yükleme altında sıcaklıkla akım yoğunluğu değişimi		

Çizelge 5.2’de verilen tüm durumlar için elektrotlar arası mesafenin artmasıyla sistemdeki dirençlere bağlı olarak akım yoğunluğu değerlerinde düşüş görülmüştür. Elektrotlar arası mesafe ve akım yoğunluğu ilişkisinden bir düzeltme faktörü elde edilmiştir. Daha fazla veriyle çalışmak daha sağlıklı sonuçlar elde etmemizi sağlayacağından elektrotlar arası mesafe 4 cm olacak şekilde de deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.3’te verilmiştir.

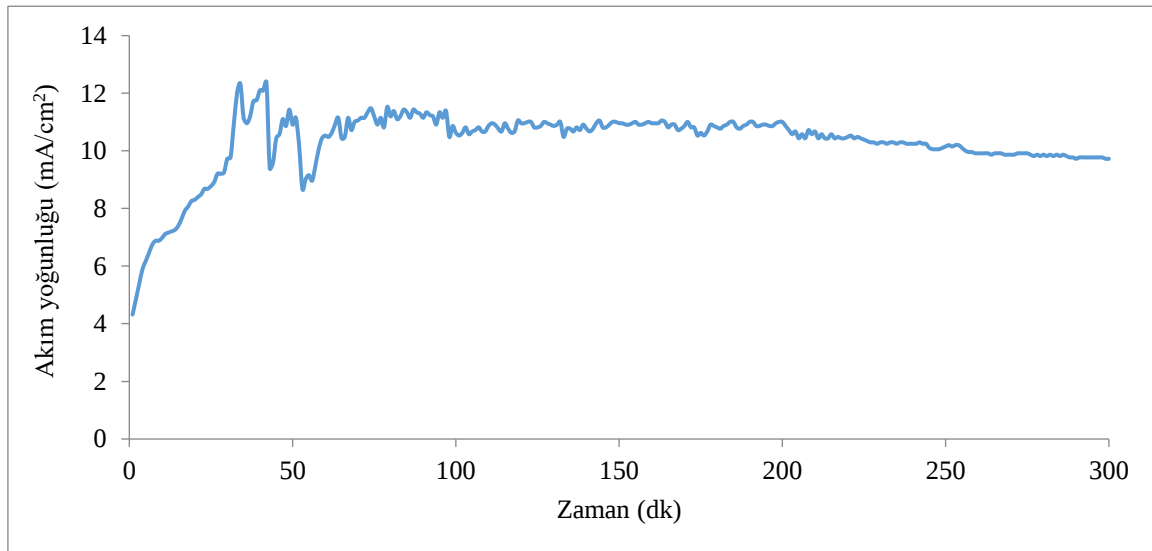
Çizelge 5.3. 90°C’de gerçekleşen deneyler için elektrotlar arası mesafe-akım yoğunluğu ilişkisi

No	Sistem	0,5 V	1 V	1,5 V
1	Elektrotlar arası mesafe 2 cm	8,52 mA/cm ²	17,71 mA/cm ²	26,70 mA/cm ²
2	Elektrotlar arası mesafe 4 cm	4,75 mA/cm ²	9,40 mA/cm ²	14,83 mA/cm ²
3	Elektrotlar arası mesafe 6 cm	3,63 mA/cm ²	7,50 mA/cm ²	11,88 mA/cm ²

Elektrotlar arasındaki mesafeyle elde edilen akım yoğunluğu arasında ters orantılı bir ilişki vardır. 1 V’da elde edilen değerler baz alındığında elektrotlar arasındaki mesafenin 2 cm’den 6 cm’ye çıkmasıyla %57’lik bir kayıp olmuştur. Elektrotlar arası 1 cm’lik değişiklik yaklaşık %14’lik verim düşmesine neden olmaktadır. Bu durum çalışmanın ileriki aşamalarında MET ile çalışılarak elektrotlar arası mesafenin minimuma indirilmesi gerekliliğini göstermektedir.

5.1.8. Performans deneyi

Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için basit elektroliz hücresinde belirlenen en uygun koşullarda sistemin uzun süreli tepkisi incelenmiştir. Deneyde akım yoğunluğu değerlerine göre belirgin bir performans düşüşü görülmemiştir. Deneye ait akım yoğunluğu-zaman eğrisi Şekil 5.14’te verilmiştir.

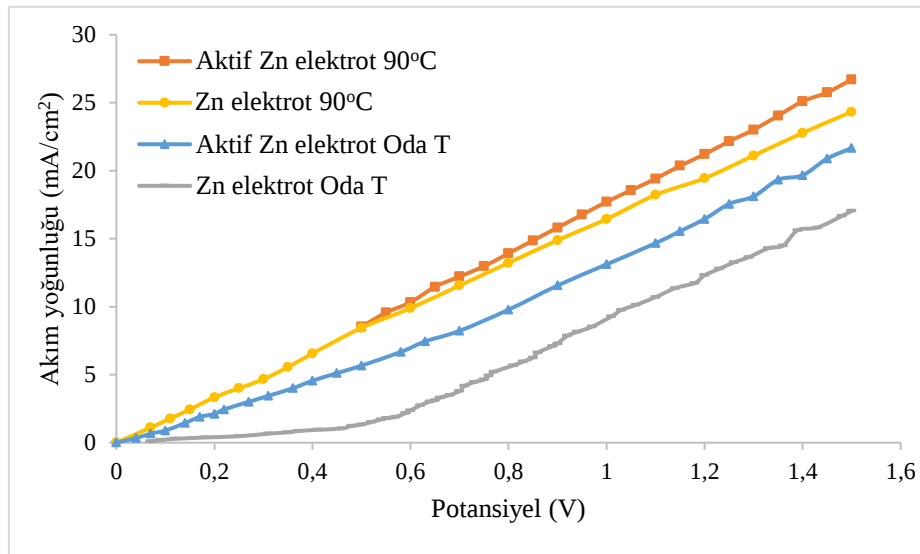


Şekil 5.14. Basit elektroliz hücresi performans deneyi

Grafiğin yaklaşık ilk 50 dakikalık kısmında sistem sıcaklığının 90°C'ye artmasından kaynaklı bir yükseliş görülmektedir. 1 saat sonrasında sistem stabil hale gelmiş ve deney sonuna kadar akım yoğunluğu değerlerinde yaklaşık 1 mA/cm²'lik bir düşüş görülmüştür. Bu düşüş elektrot yüzeyinin zamanla aşınarak aktif yüzey alanının azalmasından ve gliserinin ortamda zamanla harcanmasından dolayı olduğu sonucuna varılmıştır. Sistemin sürekli çalıştırılması başarı ile gerçekleştirilmiştir.

5.1.9. Elektrot aktifleştirme

Aktifleştirilmiş ve herhangi bir ön işlem uygulanmamış Zn elektrot basit elektroliz hücresinde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında kullanılmış, oda sıcaklığı ve 90°C sıcaklıkta elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri Şekil 5.15'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.15. Oda sıcaklığı ve 90°C sıcaklıkta aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş elektrodun karşılaştırılması

Hem oda sıcaklığında yapılan deneylerde hem de 90°C sıcaklıkta yapılan deneylerde aktif elektrot ile daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Özellikle oda sıcaklığında gerçekleşen deneylerde elektrot aktifleştirme işleminin olumlu etkisi net şekilde görülmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleşen deneyler karşılaştırıldığında 1 V potansiyel için aktif elektrodun kullanılmasıyla akım yoğunluğu değerlerinde yaklaşık %40'lık artış görülmüştür. Bundan dolayı çalışmanın ilerleyen kısımlarında aktifleştirilmiş Zn elektrot kullanılmıştır.

5.2. Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları

Hoffman elektroliz hücresinde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında oluşan gaz ürünlerin nicel ve nitel analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Elektrot malzemesinin etkisi ve gaz ürünlerin analizi

Hoffman elektroliz hücresinde Zn/Zn, Pt/Pt, Pd/Pt elektrot çiftleri kullanıldığı durumda gerçekleşen gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması sonucu anot ve katot bölmelerinden toplanan gaz ürünlerin GC analizi sonuçları EK-3'te verilmiştir. Deney sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Hoffman elektroliz hücresinde gerçekleşen deneyler sonucu elde edilen gaz analizi sonuçları

Elektrot	Deney süresince akım değerleri (mA)	Katot oluşan ürünler % bileşim	Anot oluşan ürünler % bileşim	Katot pik alıkonma süresi (dk)	Anot pik alıkonma süresi (dk)	Katot pik alanı	Anot pik alanı	Katotta oluşan gaz miktarı	Anotta oluşan gaz miktarı
Zn/Zn	4mA-6	H ₂	CO	1,8	3,2	4515	716	5,2 mL	1 mL
Pt/Pt	2	H ₂	CO	2,4	3,3	743	404	0,6 mL	0,2 mL
Pd/Pt	3	H ₂	CO	1,9	2,5	497	1434	0,4 mL	0,1 mL
			CO ₂		12,4		48		

Çizelge 5.4'e göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan deney sonunda Hoffman elektroliz hücresindeki çözelti ısıtılarak ısıtılarak (~90°C) oluşan buhar/gaz karışımı silika yataktan geçirilip su buharı kısmı tutularak gaz kısmı gaz numune poşetlerinde biriktirilip GC ile analizi yapılmıştır. H₂, CO ve CO₂ gazlarının sıcaklıkla sudaki çözünürlüklerinin azaldığından dolayı bu yöntemle çözeltide kalan gazların çözeltiden uzaklaştırılması sağlanmıştır.
- Tüm deneylerde katot bölgesinde H₂ oluşumu elde edildiği görülmüştür.
- GC analiz sonuçlarından elde edilen katot pik alanı değerlerine göre en yüksek hidrojen oluşumu Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumunda gerçekleşmiştir. Ayrıca nicel analiz ele alındığında katot bölgesinde en yüksek gaz çıkışı Zn/Zn elektrot çifti

kullanıldığı durumunda olmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre Zn elektrodun gliserin elektro-oksidasyonu için uygun olduğu belirlenmiştir.

5.2.2. Gaz ürünlerin miktarının belirlenmesi

Hidrojen oluşum miktarının teorik olarak belirlenmesi amacıyla aşağıda verilen hesaplama yapılmıştır. 90°C sıcaklıkta ve Ankara şartlarında 0,9 atm ortalama basınçta teorik olarak hidrojen oluşum hızı hesaplanmıştır (Eş. 5.1, Eş. 5.2, Eş. 5.3).

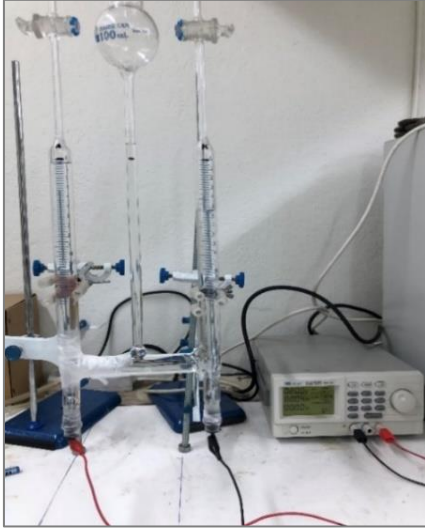
Hidrojen üretim hızı teorik olarak Faraday Yasasına göre akımla orantılıdır [94].

$$V_{H_2} \text{ (hidrojen üretim hızı)} = V_m * 10^3 * 60 * \frac{I}{n * F} \quad (5.1)$$

$$V_m \text{ (molar volume)} = \frac{R * (273 + T)}{P} = 33,1 \text{ L/mol} \quad (5.2)$$

$$V_{H_2} = 33,1 \text{ L/mol} * 10^3 \text{ ml/L} * 60 \text{ s/dk} * \frac{6 \text{ mA} * \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}}}{14 * 96487 \text{ C/mol}} = 0,009 \text{ ml/dk} \quad (5.3)$$

Sistemdeki anot ve katot kollarındaki vanalar kapalı konumda tutularak oluşan gazların kollarda oluşturduğu seviye farkından oluşan gaz ürünlerin miktarı belirlenmiştir. Kullanılan Hoffman elektroliz hücresi sistemi Resim 5.1’de verilmiştir. 2 V potansiyel uyguladığı anda teorik H₂ üretim hızı 0,009 mL/dk olarak hesaplanmıştır. Hoffman elektroliz sisteminde Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda deneysel olarak H₂ üretim hızı 0,014 mL/dk bulunmuştur.



Resim 5.1. Hoffman elektroliz hücresi sistemi

Sistem direnci, elektrotlar arası mesafe gibi var olan kısıtlar nedeniyle teorik ve deneysel olarak bulunan H_2 üretim hızları arasında farklar bulunmasına rağmen değerler büyüklük dereceleri bakımından uyumludur.

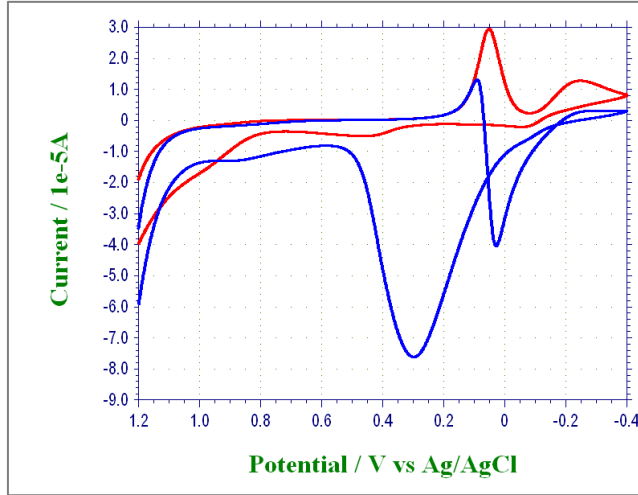
5.3. Üç Elektrotlu Sistem Çalışmaları

Farklı çalışma elektrodu ve elektrolitik ortam koşulları altında ve farklı tarama hızı ve potansiyel sınır gibi ölçüm koşulları altında sistemin voltametrik davranışları kaydedilmiştir. Ayrıca çalışmanın bu bölümünde, EK-1’de ayrıntılı şekilde anlatılan, elektrokimyasal reaksiyonlarda kinetiğin incelenmesi ile elde edilen eşitlikler kullanılarak gliserin elektro-oksidasyonu için reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir.

5.3.1. Çalışma elektrodu ve elektrolitik ortam etkisi

Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu ve elektrolitik ortamın etkisini incelemek amacıyla Pt ve Au elektrot ile NaOH ve H_2SO_4 ortamında çalışılmıştır. Bu sayede Pt ve Au’ın gliserin oksidasyonu üzerine katalitik etkisi incelenmiştir.

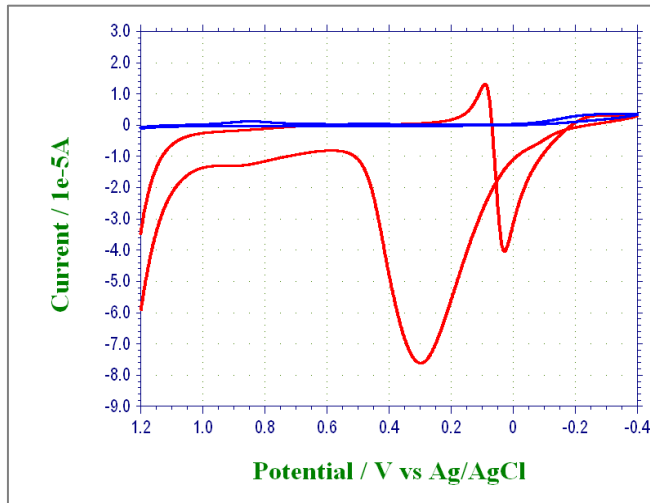
Şekil 5.16’da çalışma elektrodu olarak Au kullanıldığı durumda NaOH elektrolitik ortamında gliserinin ortamda bulunup bulunmadığı haller karşılaştırılıp gliserinin sisteme etkisi ve karakteristik pikleri incelenmiştir.



Şekil 5.16. Au çalışma elektrodunun NaOH ve NaOH+gliserin varlığında CV grafiği (kırmızı:0,04 M NaOH, mavi:0,4M gliserin+0,04 M NaOH)

Şekil 5.16'da ortama gliserin ilave edildiğinde gliserinin oksidasyonu nedeniyle oluşan belirgin anodik pikler görülmüştür.

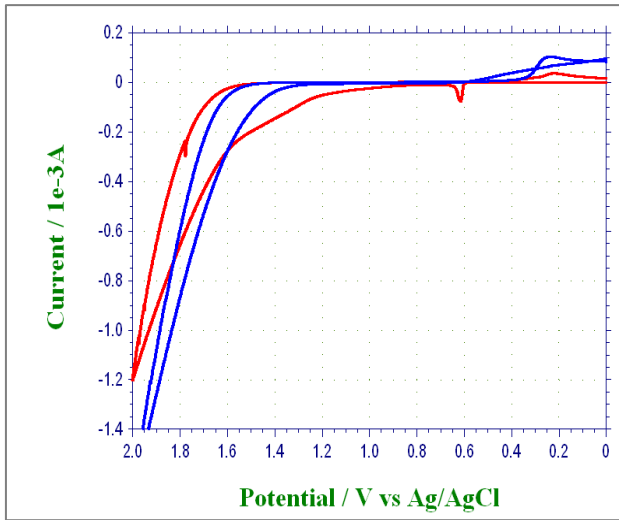
Au elektrot ile asidik ortamda H_2SO_4 ve gliserin varlığında (0,4 M gliserin + 0,04 M H_2SO_4) çalışıldığında belirgin pikler gözlenememiştir. Şekil 5.17'de asidik ve bazik elektrolitik ortamda gliserinin Au elektrot üzerinde CV grafiği karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.17. Au çalışma elektrodunun asidik gliserin ve bazik gliserin çözeltisi için CV grafiği (kırmızı: 0,4 M gliserin +0,04 M NaOH, mavi:0,4 M gliserin + 0,04 M H_2SO_4)

Au elektrot ile asidik ve bazik gliserin çözeltileriyle gerçekleşen CV deneylerine göre, Au elektrodun asidik koşullarda gliserinin elektrokimyasal oksidasyonu için uygun olmadığı görülmüştür.

Pt çalışma elektroduyla yapılan deneylerde ise gliserinin etkisini görebilmek için önce sadece asit ortamında ardından gliserin ilavesi yapılarak CV ölçümleri alınmıştır. Elde edilen CV ölçümleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.18’de verilmiştir.



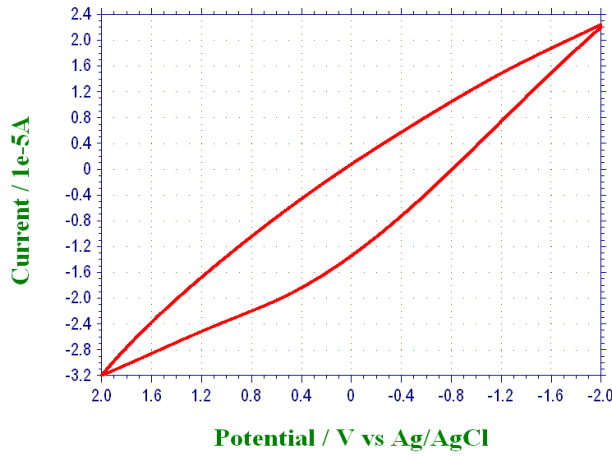
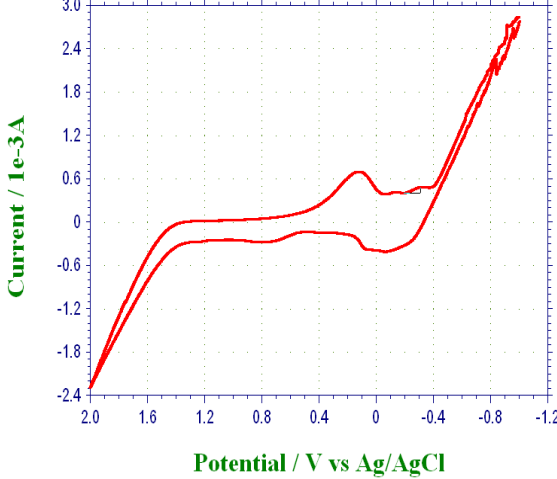
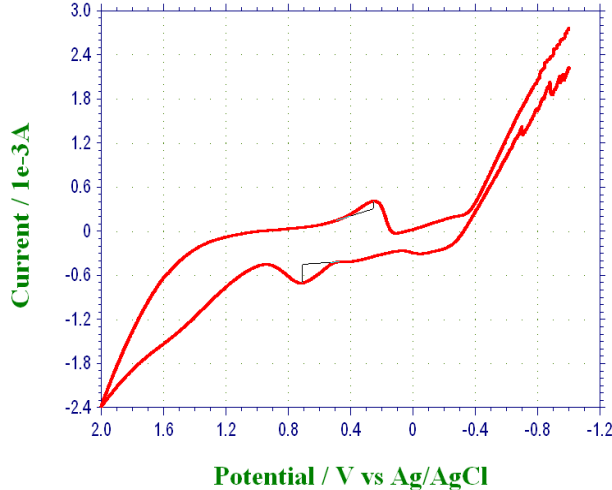
Şekil 5.18. Pt çalışma elektrodunun H_2SO_4 ve H_2SO_4 +gliserin varlığında CV grafiği (mavi:0,04 M H_2SO_4 , kırmızı:0,4M gliserin+0,04 M H_2SO_4)

Gliserinin oksidasyonu nedeniyle 0,6 V civarında belirgin bir anodik pik oluşmuştur. Bu değer literatürde de belirtilen gliserinin oksidasyon potansiyeli ile uyumludur [95, 96].

Farklı elektrotlar için yüzey oksidasyonuna ve yüzey oksidin indirgenmesine bağlı olarak farklı pik oluşumları gözlemlenmiştir. Gliserin elektro-oksidasyonunda asidik ve bazik koşullarda çalışıldığında Au'nun aktif olmadığı Pt elektrodun daha iyi sonuç verdiği bilgisi literatürle de uyumludur [44].

Çizelge 5.5'te saf su, saf su+0,04 M H_2SO_4 ve saf su+0,04 M H_2SO_4 + 0,4 M gliserin çözeltilerine ait karakteristik pikleri içeren CV eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.5'te verilen tüm deneylerde çalışma elektrodu olarak Pt elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

Çizelge 5.5. Pt elektrot kullanıldığı durumda farklı çözeltilerde elde edilen CV eğrileri

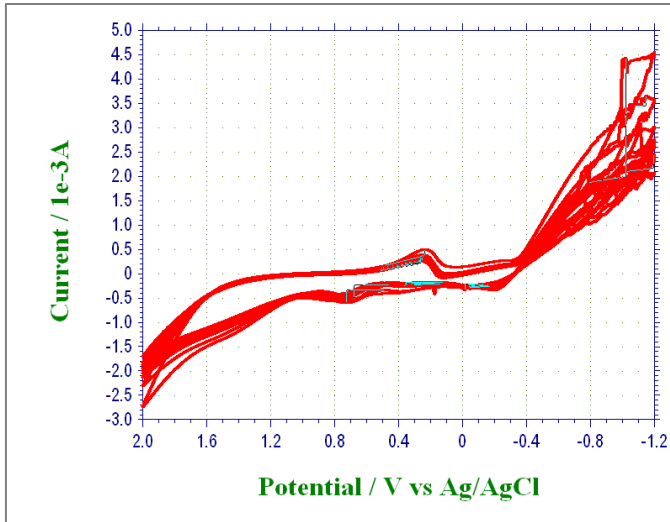
Ortamdaki çözelti	pH	CV eğrileri
Saf su	5,63	
Saf su + 0,04 M H ₂ SO ₄	1,42	
Saf su + 0,04 M H ₂ SO ₄ + 0,4 M gliserin	1,28	

Sadece saf su ile yapılan deney literatürde arka plan taraması olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda ortama hiçbir elektroaktif madde eklenmez ve voltogramda herhangi bir pik görülmez. Bu sayede sistemin tüm bileşenlerinin iyi durumda olup olmadığı test edilmiştir.

H₂SO₄ varlığında yaklaşık 0,2 V'da katodik pik oluşumu görülmüştür. Sadece H₂SO₄ bulunan durumda negatif potansiyeller adsorplanmış H₂'nin oluşumu ve oksidasyonu görülür, pozitif potansiyellerde absorplanmış oksidin oluşumu ve indirgenmesi görülür.

Ortama gliserin eklendiğinde yaklaşık 0,6 V'da gliserine özgü anodik pik oluşmuştur. Bu pik gliserinin adsorpsiyonu nedeniyle oluşan oksidasyona işaret etmektedir. Gözlenen bu pik daha sonra elektrot yüzeyinde oksijen adsorplanması nedeniyle azalmaktadır. Anodik bölgede -0,1 V civarında oluşan pikin gliserinin oksidasyonu veya bozunması sonucu oluşan türlerin adsorplanması ve yükseltgenmesi sonucu oluşabileceği düşünülmektedir.

Asidik gliserin çözeltiyle Pt çalışma elektrodu kullanılarak yapılan CV ölçümlerinde 10 döngü üst üste yapılmış ve deneyin tekrarlanabilirliği Şekil 5.19'da incelenmiştir.

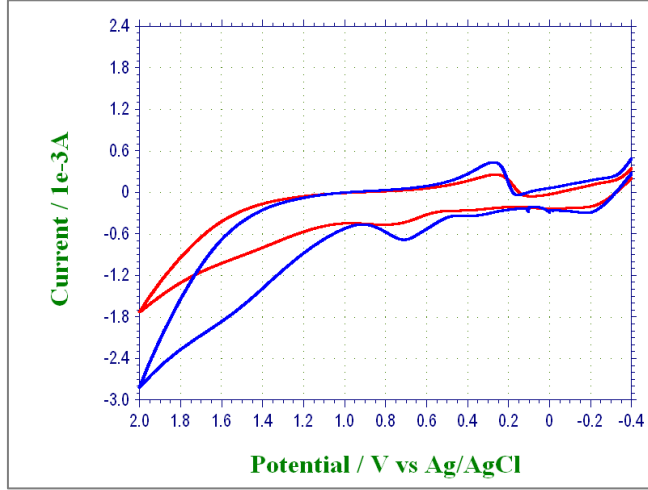


Şekil 5.19. Pt çalışma elektrodunun asidik gliserin ortamında 10 döngüden oluşan CV grafiği

Şekil 5.19'da görülen eğride 20 segment halinde çalışılmıştır. Elde edilen eğrilerin ve pik değerleri üst üste çakışık konumdadır. Bu durum deneyin tekrarlanabilir olduğunun göstergesidir.

Anodik bölgede yaklaşık 0,6 V'da ve katodik bölgede yaklaşık 0,2 V'da oluşan piklerin gliserine ait olduğunu gösterebilmek için iki ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisinde asidik ortamda (0,04 M H₂SO₄ varlığında) 0,4 M ve 0,8 M gliserin çözeltisi

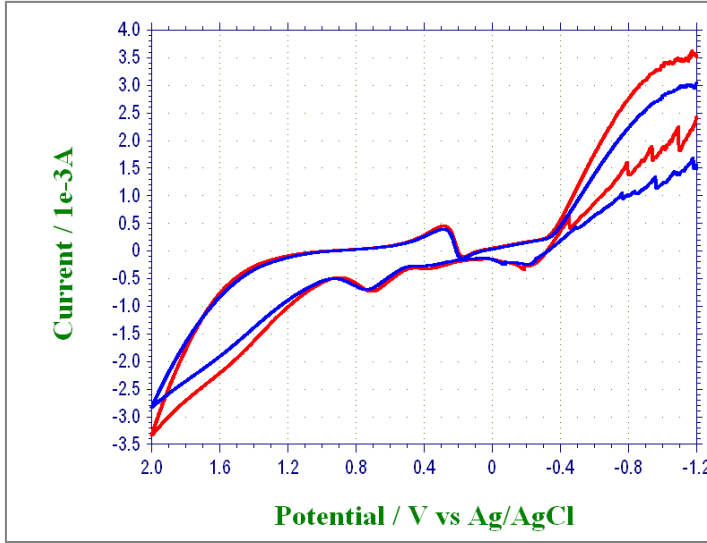
kullanılmıştır. Çalışma elektrodu Pt'dir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.20'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.20. 0,4 M ve 0,8 M gliserin çözeltilerinin CV grafiği (kırmızı: 0,4M gliserin+0,04 M H₂SO₄, mavi: 0,8M gliserin+0,04 M H₂SO₄)

Gliserin konsantrasyonunun 0,4 M'dan 0,8 M'a artırılmasıyla 0,6 V ve 0,2 V'da oluşan pikler belirginleşmiştir. Bu durum piklerin doğrudan gliserin etkisi ile oluştuğunun bir göstergesidir.

İkinci deneyde ise ortama fazladan asit ilavesi durumunda incelenen piklerde herhangi bir değişiklik olup olmadığı incelenmiştir. Ortama fazladan 1 M 2 mL H₂SO₄ ilavesi gerçekleştirilmesiyle çözeltideki asit konsantrasyonu 0,04 M'dan 0,06 M'a yükselmiştir. Elde edilen CV eğrileri Şekil 5.21'de verilmiştir.



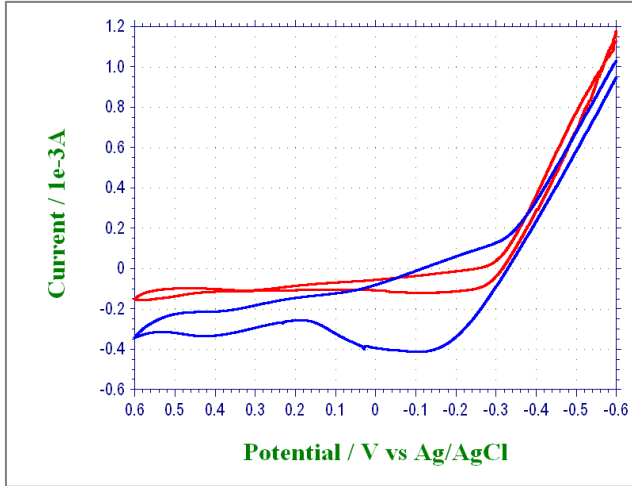
Şekil 5.21. 0,04 M ve 0,06 M H_2SO_4 içerin gliserin çözeltilerinin CV grafiği (mavi: 0,4M gliserin+0,04 M H_2SO_4 , kırmızı: 0,4M gliserin+0,06 M H_2SO_4)

Şekil 5.21’de görüldüğü gibi asit miktarındaki artışa rağmen piklerde bir değişiklik olmaması anodik bölgede yaklaşık 0,6 V’da ve katodik bölgede yaklaşık 0,2V’da elde edilen piklerin doğrudan gliserine özgü pikler olduğunu doğrulamıştır.

5.3.2. Tarama hızı ve potansiyel sınırların etkisi

Şekil 5.21’de de görüldüğü üzere CV deneylerinde negatif potansiyeller uygulandığında grafikte dalgalanma ve gürültü oluşmaktadır. Bunun nedeni çalışma elektrodunun aktif yüzeyinin kabarcıklar ile kapanmasıdır. Bu durum göz önüne alınarak potansiyel sınır değerleri sınırlandırılmıştır.

Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında asidik koşulda Pt elektrot kullanıldığı durumda tarama hızının etkisi incelenmiştir. Elde edilen CV grafiği Şekil 5.22’de verilmiştir.

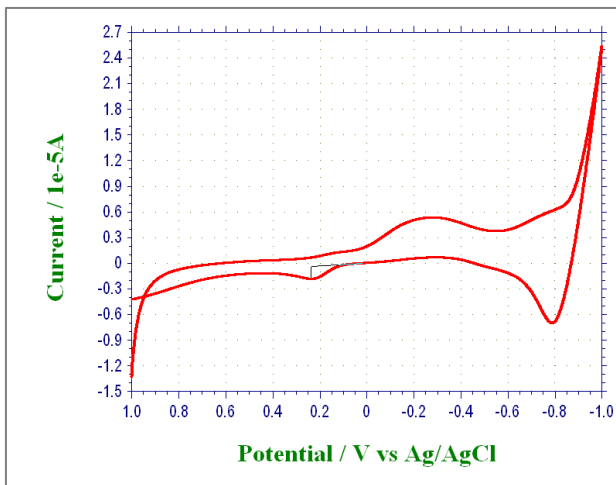


Şekil 5.22. Asidik gliserin çözeltisinde Pt elektrotta gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına tarama hızının etkisi (kırmızı:0,1 V/s, mavi:1 V/s)

Tarama hızının artmasıyla anodik yöndeki yükseltgenme pikinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Tarama hızı arttıkça, yavaş elektron transfer kinetiği gerçekleşmektedir. Yüksek tarama hızları difüzyon tabakasının boyutunda azalmaya yol açar bu nedenle daha yüksek akım gözlenmektedir.

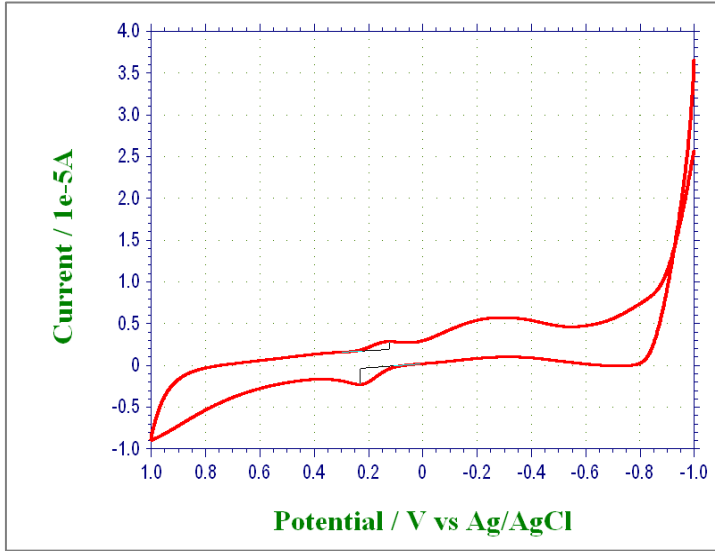
5.3.3. Çalışma elektrodunun temizlenmesi

Elektrotların temizliğini kontrol etmek amacıyla ferrisiyanür çözeltisi içinde CV analizine tabi tutulmuştur. Elektrot temizlenmeden önce alınan CV ölçümüne ait grafik Şekil 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.23. Pt elektrodun ferrisiyanür çözeltisi içindeki CV grafiği

Şekil 5.23'te katodik pikin yaklaşık -0,3 V'da anodik pikin 0,24 V'da oluştuğu görülmektedir. İki pik değeri arasında 0,54 V (540 mV) fark bulunmaktadır. Elektrot temizlendikten sonra alınan CV ölçümüne ait grafik Şekil 5.24'te verilmiştir.

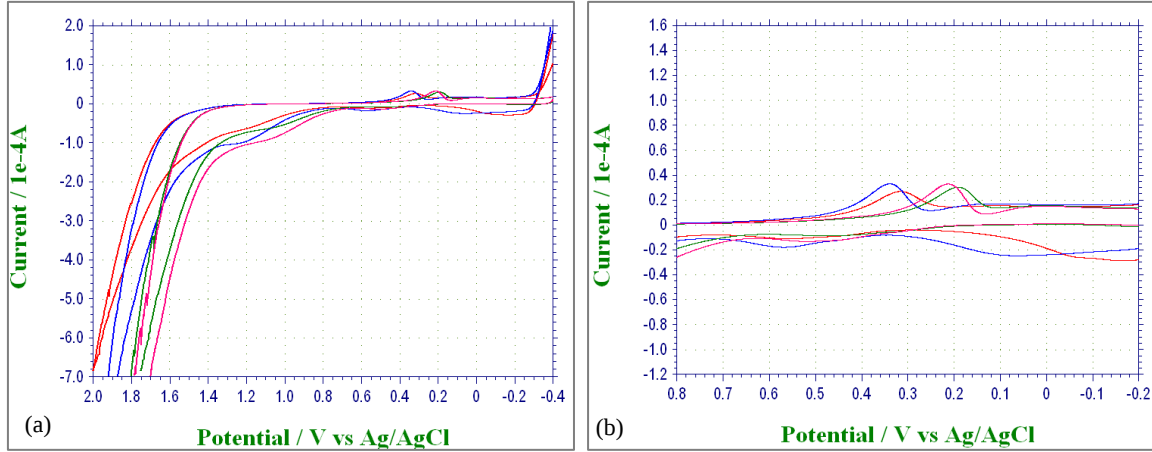


Şekil 5.24. Temizleme işlemi sonrası Pt elektrodun ferrisiyanür çözeltisi içindeki CV grafiği

Elektrot temizlendikten sonra katodik pik 0,23 V'da anodik pik 0,12 V'da oluşmuştur. Aradaki fark 0,11 V (110 mV)' düşmüştür. Bu durum elektrodun temizlenmesi gerektiğinin ve bu işlemle temizlemenin başarıyla gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

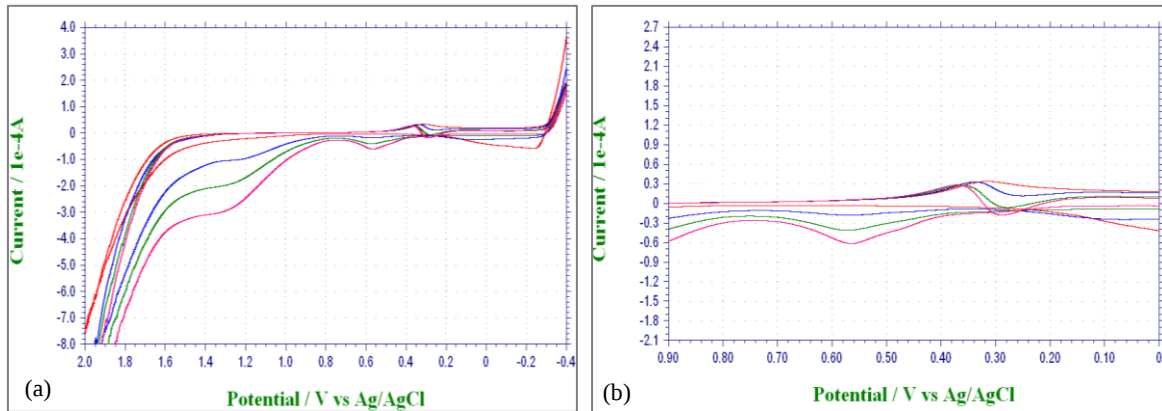
5.3.4. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Reaksiyon derecesinin belirlenmesi amacıyla farklı gliserin ve H_2SO_4 konsantrasyonlarında CV taramaları gerçekleştirilerek gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasının konsantrasyonlara bağlılığı incelenmiştir. Şekil 5.25'te 0,4 M gliserin varlığında farklı asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deney sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.25. CV analizi; a) kırmızı: 0,4 M gliserin+0,02 H₂SO₄, mavi: 0,4 M gliserin +0,04 M H₂SO₄, yeşil: 0,4 M gliserin +0,06 M H₂SO₄, pembe: 0,4 M gliserin +0,08 M H₂SO₄ b) piklerin yakından görünümü

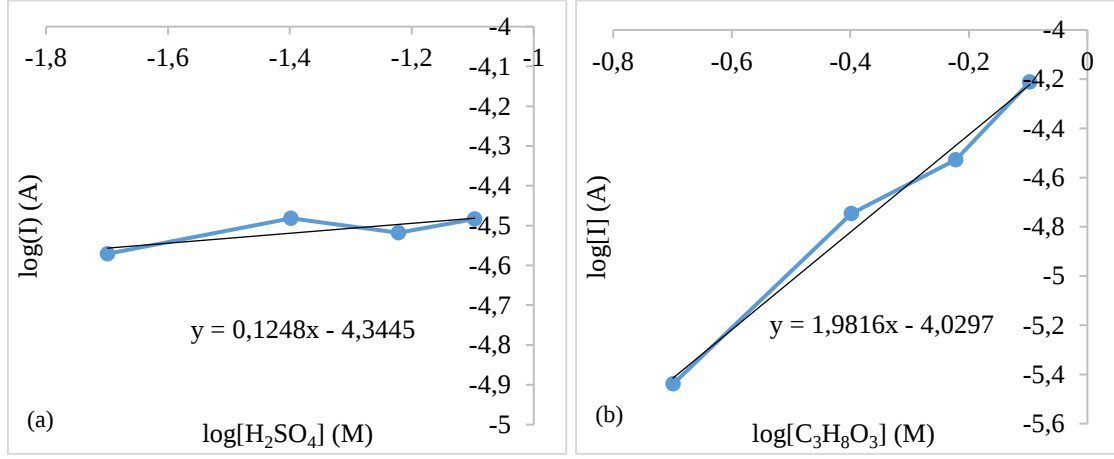
Şekil 5.25'e göre 0,3 V civarında oluşan katodik pikler incelendiğinde asit konsantrasyonunun artmasıyla oluşan pikler sağa ((-) yöne doğru) kaymıştır.



Şekil 5.26. CV analizi; a) kırmızı: 0,2 M gliserin +0,04 H₂SO₄, mavi: 0,4 M gliserin +0,04 M H₂SO₄, yeşil: 0,6 M gliserin +0,04 M H₂SO₄, pembe: 0,8 M gliserin +0,04 M H₂SO₄ b) piklerin yakından görünümü

Şekil 5.26'da 0,35 V civarında oluşan piklerde, doğrudan gliserin oksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Gliserinin oksidasyonu, platin yüzeyinde adsorbe edilen -OH gruplarının varlığını gerektirmektedir [97]. İleri anodik taramada -OH adsorpsiyonu ve Pt-OH oluşumu meydana gelmektedir. Daha sonra, Pt-OH'nin platin okside dönüştürülmesiyle yüzey oksidasyonu gerçekleşir. Maksimum anodik potansiyele ulaştıktan sonra potansiyel yönü tersine çevrilir ve çevrim tamamlanana kadar tarama yapılır. Platin oksit geri taramada 0,6 V civarında indirgenir. Yaklaşık 0,6 V'ta oluşan anodik pik, konsantrasyonun artmasıyla

belirgin şekilde artmıştır. CV analizinden elde edilen pik değerleri reaksiyon derecesinin bulunması amacıyla logaritmik olarak grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 5.27. Gliserin elektro-oksidasyonu için pik akımı ve konsantrasyon analizi a) H₂SO₄ için reaksiyon derecesi, b) C₃H₈O₃ için reaksiyon derecesi

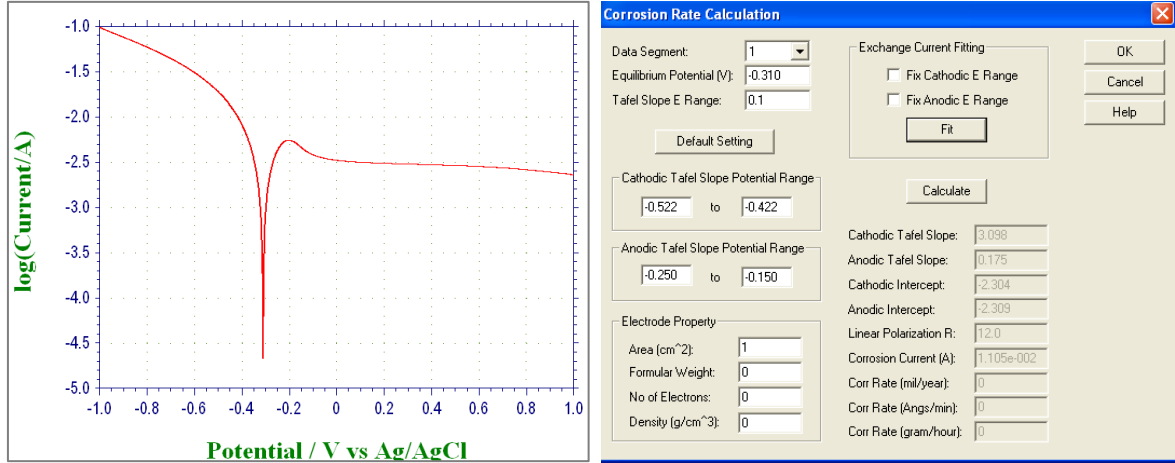
Şekil 5.27'ye göre H₂SO₄'e bağlı reaksiyon derecesi (m') 0,12, gliserine bağlı reaksiyon derecesi (m) 1,98 bulunmuştur. Elde edilen kesirli reaksiyon dereceleri, reaksiyon mekanizmasının karmaşıklığını ve hız belirleme adımının oksidasyon sırasında oluşan adsorbe edilmiş türleri içerdiğini göstermektedir [98]. Reaksiyon hızı ifadesinin gliserin konsantrasyonuna daha çok bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

5.3.5. Reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve Tafel eğrisinin oluşturulması

Reaksiyon hız ifadesi, reaksiyon derecelerinden faydalanarak basit şekliyle Eş. 5.4'te verildiği şekilde yazılmıştır.

$$j = k_0 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0,12} [\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]^{1,98} e^{\left(\frac{anF}{RT} \eta\right)} \quad (5.4)$$

Toplam reaksiyon hız ifadesinin tam olarak geliştirilmesi için kinetik ifadeler ve Şekil 5.28'de verilen Tafel eğrisinden faydalanarak reaksiyon hız sabiti bulunmuştur.



Şekil 5.28. Tafel eğrisi ve verileri

Şekil 5.28’de verilen Tafel eğiminin düşük olması elektrolizörler için istenen bir durumdur. Tafel eğrisi ve verilerine göre intercept ve slope verileri denklemin ilgili bölümlerine eşitlenerek işlem yapılmasıyla k_0 değeri elde edilmiştir. Buna göre yapılan işlemler sonucu k_0 88957 cm/s bulunmuştur.

$$\log j = \log j_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2,303RT} \eta \quad (5.5)$$

$$\log j = \log j_0 + \frac{\alpha nF}{2,303RT} \eta \quad (5.6)$$

Toplam reaksiyon hızı ifadesi Eş. 5.4 ve Eş. 5.7’deki şekilde geliştirilmiştir.

$$j = k_0 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0,12} [\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]^{1,98} e^{\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right)} \quad (5.4)$$

$$j = 88957 [0,04]^{0,12} [0,4]^{1,98} e^{\left(\frac{0,18F}{RT} \eta\right)} \quad (5.7)$$

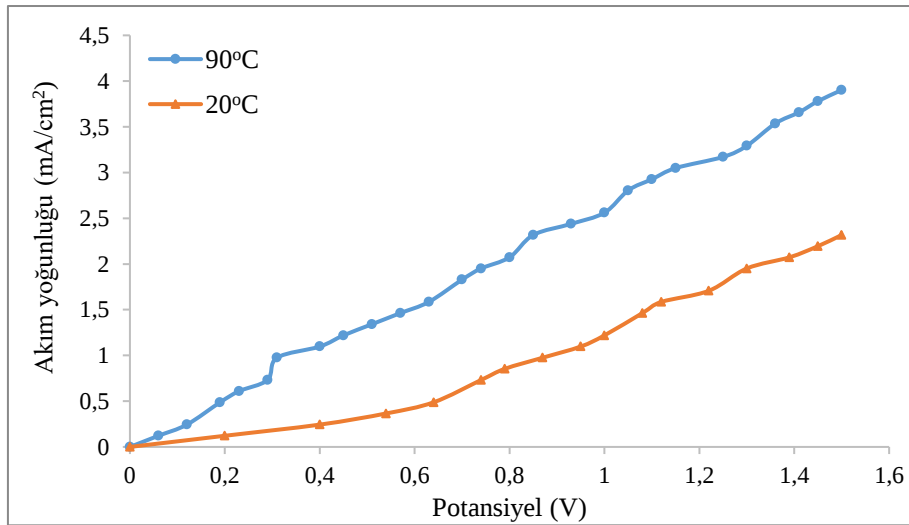
5.4. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi Çalışmaları

Deneyler Bölüm 4.7’de belirtilen özgün iki bölmeli elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Sistem membranlı ve membransız olarak çalışma olanağı sağlarken bu sayede farklı anot ve katot bileşenleriyle çalışılmıştır. Deneyler anlık akım yoğunluğu potansiyel ölçümleri, sabit potansiyel altında uzun süreli performans deneyleri ve gaz analizleri şeklinde yürütülmüştür.

5.4.1. Membranlı ve membransız sistem

Membransız sistem

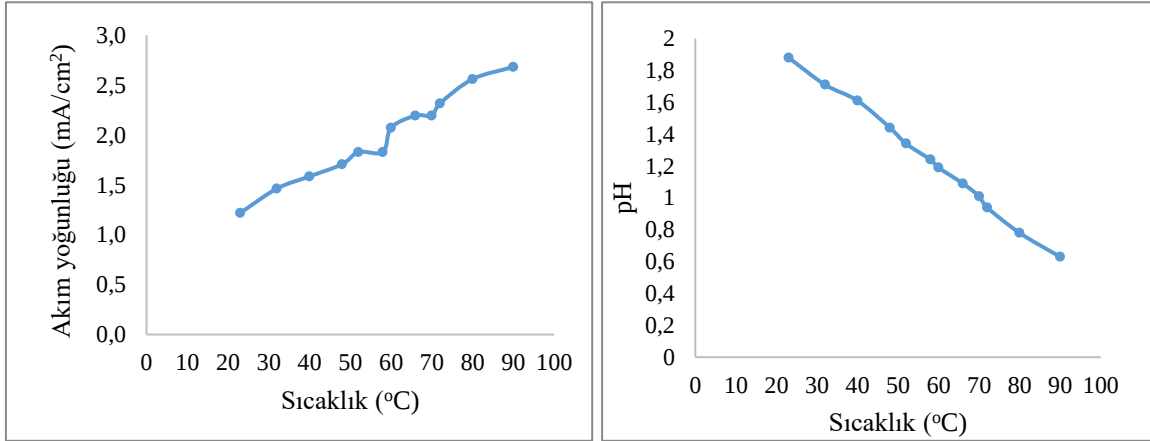
Sistemde anot ve katot bölmeleri arasında membran kullanılmadan sistem tek bir bölme gibi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen akım yoğunluğu potansiyel grafiği Şekil 5.29’da verilmiştir.



Şekil 5.29. İki bölmeli membransız sistemde 20°C ve 90°C’de akım yoğunluğu potansiyel değişimi

Oda sıcaklığında ve 90°C sabit sıcaklıkta gerçekleşen deneyler sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde akım yoğunluğu değerlerinin basit elektroliz hücresine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum doğrudan elektrotlar arası mesafenin artmasıyla ilişkilidir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde

edildiği açık şekilde görülmektedir. Deney boyunca sıcaklık ve pH etkisi incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 5.30'da verilmiştir.

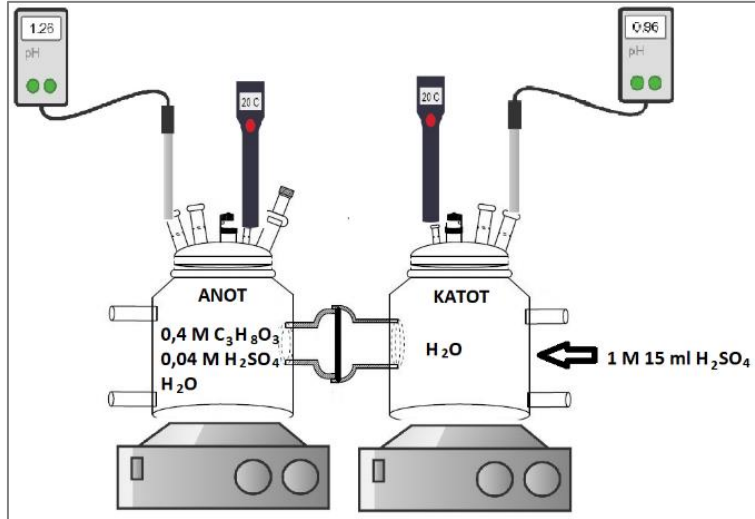


Şekil 5.30. İki bölmeli membransız sistemde sıcaklık ve pH değişimi

20°C-90°C aralığında sıcaklığın artmasıyla reaksiyon kinetiğine bağlı olarak akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmüştür. Deney ilerledikçe sıcaklığın artmasıyla birlikte pH değerlerinde düşüş olmuştur. Bu durum çözelti içindeki H⁺ konsantrasyonunun artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Membranlı sistem

İki bölmeli elektroliz hücresinde membran kullanılarak yapılan deneyler 20°C'de gerçekleştirilmiştir. Perfluoro sülfonik asit özellikli membran olan Nafion XL membran kullanılmıştır. Şekil 5.31'de ayrıntılı olarak gösterilen deney sisteminin basit hali ve kullanılan farklı çözelti bileşenleri Çizelge 5.6'da özetlenmiştir.



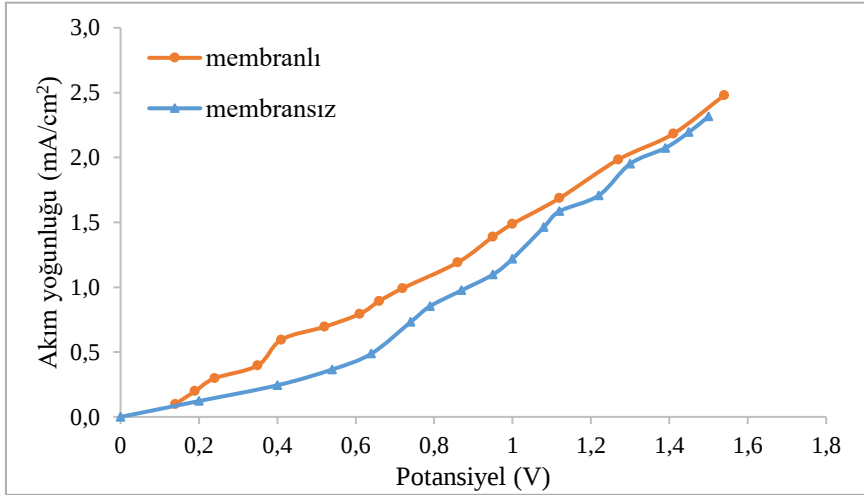
Şekil 5.31. İki bölmeli membranlı elektroliz hücresi görseli

Çizelge 5.6. İki bölmeli membranlı hücrede katoda ilave edilen asit miktarlarının polarizasyon grafiği üzerindeki etkisi

No	Deney Sistemi	Polarizasyon eğrisi
1	15 mL 1 M H_2SO_4 ANOT KATOT	Akım yoğunluğu (mA/cm^2) Potansiyel (V)
2	30 mL 1 M H_2SO_4 ANOT KATOT	Akım yoğunluğu (mA/cm^2) Potansiyel (V)

Çizelge 5.6’da verilen 1 numaralı deney sisteminde katot bölmesine 15 mL 1 M H_2SO_4 ilavesiyle 0,02 M’lık asidik çözelti elde edilmiştir. Katot bölmesi pH değeri 0,96’dır. 2 numaralı deney sisteminde ise katot bölmesine 30 mL 1 M H_2SO_4 ilavesiyle 0,04 M’lık

asidik çözelti elde edilmiştir. Katot bölgesi pH değeri 0,74'tür. Katot bölgesindeki asit konsantrasyonunun artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmüştür. İki bölmeli hücrede aynı şartlarda membranlı ve membransız sistem için karşılaştırması Şekil 5.32'de verilmiştir.



Şekil 5.32. İki bölmeli sistemde membranlı ve membransız durumda elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

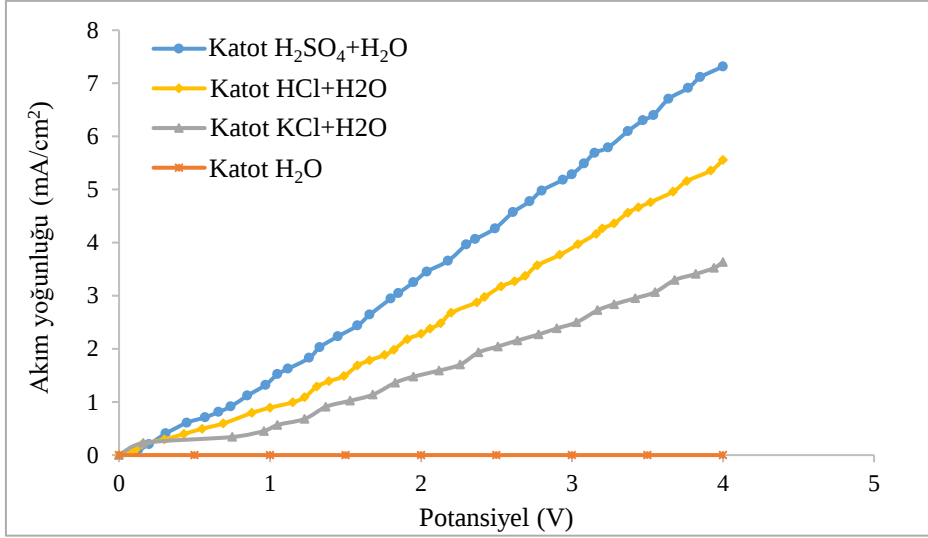
Membran kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Membran seçici geçirgen zar yapısında olduğundan H^+ iyonlarının katoda doğrudan yönelimine olumlu etki sağlanmıştır.

Katotta farklı tuz ve asit çözeltileriyle çalışılmış elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir. Anotta gliserin sülfürik asit ve su bulunduğu durumda katot bölgesine 1 M 30 mL KCl eklenmiştir. Burada katkı malzemesi olarak kullanılan tuzun seçiminde hiçbir ortak iyon ve H^+ içermeyen, iki bölme arasındaki itici gücü etkilemeyecek türde madde seçilmiştir. Çizelge 5.7'de verilen 4 numaralı deney sisteminde ise katoda doğrudan HCl eklenmiştir.

Çizelge 5.7. İki bölmeli membranlı hücrede katota ilave edilen farklı asit ve tuzun polarizasyon grafiği üzerindeki etkisi

No	Deney Sistemi	Polarizasyon eğrisi																																																																		
3	30 mL 1 M KCl 0,4 M C₃H₈O₃ 0,04 M H₂SO₄ H₂O H₂O ANOT KATOT	<table><caption>Data points for Experiment 3 Polarization Curve</caption><thead><tr><th>Potansiyel (V)</th><th>Akım yoğunluğu (mA/cm²)</th></tr></thead><tbody><tr><td>0</td><td>0,0</td></tr><tr><td>0,2</td><td>0,2</td></tr><tr><td>0,5</td><td>0,3</td></tr><tr><td>0,8</td><td>0,4</td></tr><tr><td>1,0</td><td>0,5</td></tr><tr><td>1,2</td><td>0,6</td></tr><tr><td>1,4</td><td>0,8</td></tr><tr><td>1,6</td><td>0,9</td></tr><tr><td>1,8</td><td>1,1</td></tr><tr><td>2,0</td><td>1,4</td></tr><tr><td>2,2</td><td>1,5</td></tr><tr><td>2,4</td><td>1,6</td></tr><tr><td>2,6</td><td>1,8</td></tr><tr><td>2,8</td><td>2,0</td></tr><tr><td>3,0</td><td>2,2</td></tr><tr><td>3,2</td><td>2,4</td></tr><tr><td>3,4</td><td>2,6</td></tr><tr><td>3,6</td><td>2,8</td></tr><tr><td>3,8</td><td>3,0</td></tr><tr><td>4,0</td><td>3,2</td></tr><tr><td>4,2</td><td>3,4</td></tr><tr><td>4,4</td><td>3,6</td></tr><tr><td>4,6</td><td>3,8</td></tr></tbody></table>	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	0	0,0	0,2	0,2	0,5	0,3	0,8	0,4	1,0	0,5	1,2	0,6	1,4	0,8	1,6	0,9	1,8	1,1	2,0	1,4	2,2	1,5	2,4	1,6	2,6	1,8	2,8	2,0	3,0	2,2	3,2	2,4	3,4	2,6	3,6	2,8	3,8	3,0	4,0	3,2	4,2	3,4	4,4	3,6	4,6	3,8																		
Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)																																																																			
0	0,0																																																																			
0,2	0,2																																																																			
0,5	0,3																																																																			
0,8	0,4																																																																			
1,0	0,5																																																																			
1,2	0,6																																																																			
1,4	0,8																																																																			
1,6	0,9																																																																			
1,8	1,1																																																																			
2,0	1,4																																																																			
2,2	1,5																																																																			
2,4	1,6																																																																			
2,6	1,8																																																																			
2,8	2,0																																																																			
3,0	2,2																																																																			
3,2	2,4																																																																			
3,4	2,6																																																																			
3,6	2,8																																																																			
3,8	3,0																																																																			
4,0	3,2																																																																			
4,2	3,4																																																																			
4,4	3,6																																																																			
4,6	3,8																																																																			
4	30 mL 1 M HCl 0,4 M C₃H₈O₃ 0,04 M H₂SO₄ H₂O H₂O ANOT KATOT	<table><caption>Data points for Experiment 4 Polarization Curve</caption><thead><tr><th>Potansiyel (V)</th><th>Akım yoğunluğu (mA/cm²)</th></tr></thead><tbody><tr><td>0</td><td>0,0</td></tr><tr><td>0,2</td><td>0,1</td></tr><tr><td>0,4</td><td>0,2</td></tr><tr><td>0,6</td><td>0,3</td></tr><tr><td>0,8</td><td>0,4</td></tr><tr><td>1,0</td><td>0,5</td></tr><tr><td>1,2</td><td>0,6</td></tr><tr><td>1,4</td><td>0,8</td></tr><tr><td>1,6</td><td>1,0</td></tr><tr><td>1,8</td><td>1,2</td></tr><tr><td>2,0</td><td>1,4</td></tr><tr><td>2,2</td><td>1,6</td></tr><tr><td>2,4</td><td>1,8</td></tr><tr><td>2,6</td><td>2,0</td></tr><tr><td>2,8</td><td>2,2</td></tr><tr><td>3,0</td><td>2,4</td></tr><tr><td>3,2</td><td>2,6</td></tr><tr><td>3,4</td><td>2,8</td></tr><tr><td>3,6</td><td>3,0</td></tr><tr><td>3,8</td><td>3,2</td></tr><tr><td>4,0</td><td>3,4</td></tr><tr><td>4,2</td><td>3,6</td></tr><tr><td>4,4</td><td>3,8</td></tr><tr><td>4,6</td><td>4,0</td></tr><tr><td>4,8</td><td>4,2</td></tr><tr><td>5,0</td><td>4,4</td></tr><tr><td>5,2</td><td>4,6</td></tr><tr><td>5,4</td><td>4,8</td></tr><tr><td>5,6</td><td>5,0</td></tr><tr><td>5,8</td><td>5,2</td></tr><tr><td>6,0</td><td>5,4</td></tr><tr><td>6,2</td><td>5,5</td></tr></tbody></table>	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	0	0,0	0,2	0,1	0,4	0,2	0,6	0,3	0,8	0,4	1,0	0,5	1,2	0,6	1,4	0,8	1,6	1,0	1,8	1,2	2,0	1,4	2,2	1,6	2,4	1,8	2,6	2,0	2,8	2,2	3,0	2,4	3,2	2,6	3,4	2,8	3,6	3,0	3,8	3,2	4,0	3,4	4,2	3,6	4,4	3,8	4,6	4,0	4,8	4,2	5,0	4,4	5,2	4,6	5,4	4,8	5,6	5,0	5,8	5,2	6,0	5,4	6,2	5,5
Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)																																																																			
0	0,0																																																																			
0,2	0,1																																																																			
0,4	0,2																																																																			
0,6	0,3																																																																			
0,8	0,4																																																																			
1,0	0,5																																																																			
1,2	0,6																																																																			
1,4	0,8																																																																			
1,6	1,0																																																																			
1,8	1,2																																																																			
2,0	1,4																																																																			
2,2	1,6																																																																			
2,4	1,8																																																																			
2,6	2,0																																																																			
2,8	2,2																																																																			
3,0	2,4																																																																			
3,2	2,6																																																																			
3,4	2,8																																																																			
3,6	3,0																																																																			
3,8	3,2																																																																			
4,0	3,4																																																																			
4,2	3,6																																																																			
4,4	3,8																																																																			
4,6	4,0																																																																			
4,8	4,2																																																																			
5,0	4,4																																																																			
5,2	4,6																																																																			
5,4	4,8																																																																			
5,6	5,0																																																																			
5,8	5,2																																																																			
6,0	5,4																																																																			
6,2	5,5																																																																			

Katota asit ilavesi yapıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Katot çözelti bileşeninin belirlenmesine yönelik yaptığımız diğer bir çalışmada anotta aynı çözelti bileşimi mevcut iken (0,4 M gliserin+ 0,04 M H_2SO_4) katottaki farklı bileşim durumları Şekil 5.33'te incelenmiştir.



Şekil 5.33. İki bölmeli membranlı sistemde farklı katot çözelti bileşimlerinin polarizasyon eğrisi üzerine etkisi

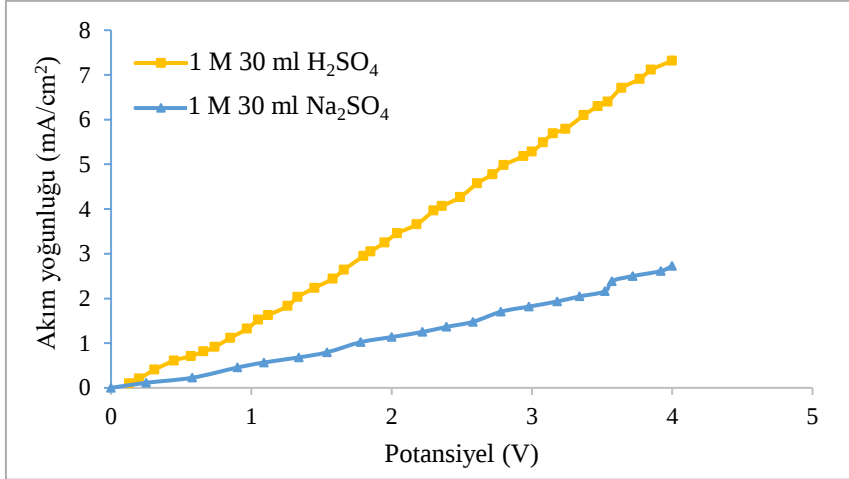
En yüksek akım değerleri katotta da H₂SO₄ varlığında elde edilmiştir. 2 V'da elde edilen akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında katotta HCl kullanıldığı duruma göre %50 daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Çalışmada farklı elektrolitik ortam elde etmek amacıyla asidik katyonik iyon değiştirme reçinesi olan Amberlyst-15 kullanılmıştır. Ortama eklenen Na₂SO₄'ün yapısındaki sodyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi sonucu ortamda H₂SO₄ oluşur. Reçine kullanıldığı ve kullanılmadığı durumda gerçekleşen deneylere ait akım yoğunluğu potansiyel grafikleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. İki bölmeli membranlı hücrede katoda ilave edilen tuz ve reçine-tuz bileşiminin polarizasyon grafiği üzerindeki etkisi

No	Deney Sistemi	Polarizasyon eğrisi
5	0,4 M $C_3H_8O_3$ 30 g Na_2SO_4 Amberlyst-15 H_2O ANOT 0,4 M $C_3H_8O_3$ 30 g Na_2SO_4 Amberlyst-15 H_2O KATOT	
6	0,4 M $C_3H_8O_3$ 30 g Na_2SO_4 H_2O ANOT 0,4 M $C_3H_8O_3$ 30 g Na_2SO_4 H_2O KATOT	

Reçine kullanılmayan durumda daha yüksek akım değerleri elde edilmiştir. Amberlyst-15 reçinesinin sistem üzerinde olumlu bir etkisi kaydedilmemiştir. Ayrıca reçine kullanılan deneyde onset potansiyeli yüksektir. 1 V sonrası akım elde edilmeye başlanmıştır. Ortama 30 gram Na_2SO_4 ilavesiyle anot ve katot bölmelerindeki tuz konsantrasyonu 0,28 M olmaktadır. Bu aşamaya kadar yapılan diğer çalışmalarda elektrolit konsantrasyonu 0,04 M olacak şekilde ayarlanmıştır. Anot ve katot bölmelerinde 0,04 M'lık Na_2SO_4 ve H_2SO_4 elde edecek şekilde yapılan eklemeler sonucu oluşturulan polarizasyon eğrileri Şekil 5.34'te karşılaştırılmıştır. Bu durumda da yine asit kullanımı daha avantajlı bulunmuştur.

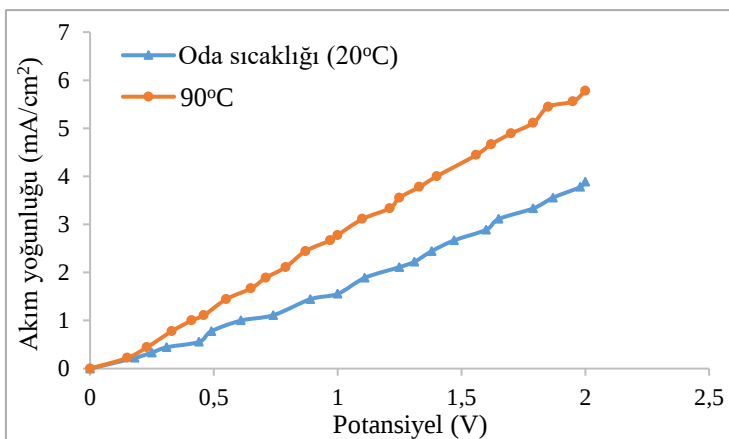


Şekil 5.34. İki bölmeli membranlı sistemde anot ve katot bölmesinde asit ve tuz ilavelerinin akım yoğunluğu potansiyel üzerine etkisi

5.4.2. Membran türünün incelenmesi

Nafion XL membran

Mevcut sistem için sızdırmazlık gibi bazı fiziksel/tasarımsal kısıtlar ve iyon değişim kapasitesi gibi bazı avantajları nedeniyle ilk olarak ince bir membran olan Nafion XL tercih edilmiştir. Oda sıcaklığı ve 90°C’de gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.35’te verilmiştir.

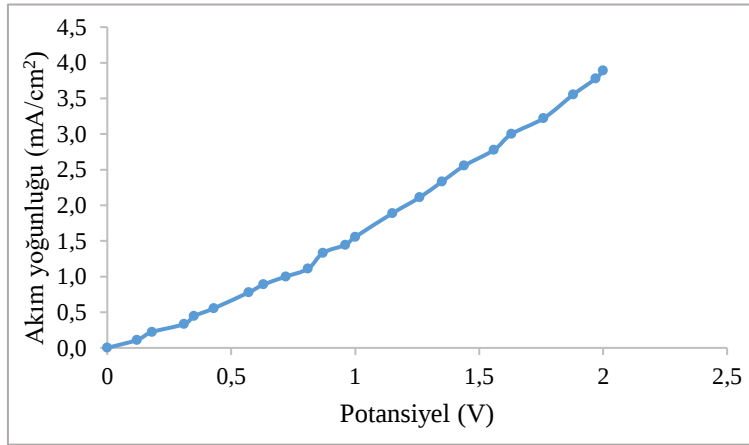


Şekil 5.35. Nafion XL membran kullanıldığı durumda oda sıcaklığı ve 90°C’de gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri

1 V potansiyelle karşılık gelen akım yoğunluğu değerlerine göre sıcaklığın 20°C’den 90°C’ye artmasıyla akım yoğunluğu değeri %78 artmıştır.

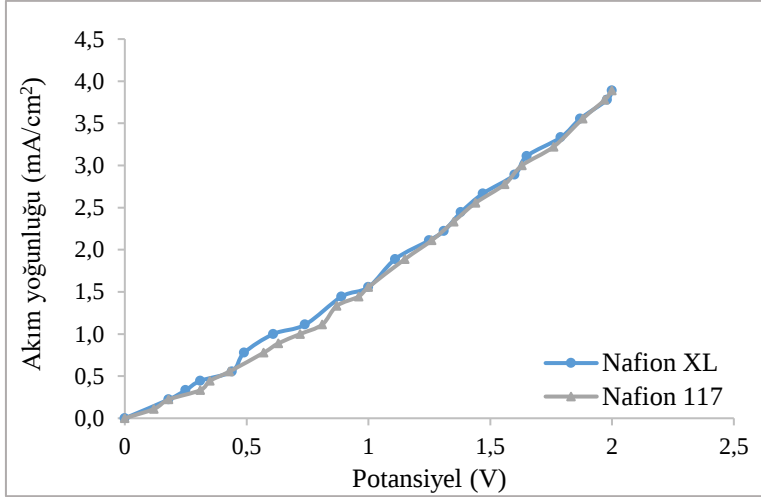
Nafion 117 membran

İleriki çalışmalar da göz önünde bulundurularak membran elektrot takımı (MET) oluşumu için daha elverişli, mekanik dayanıklılığı daha yüksek ve proton iletkenliği açısından avantajlı durumda olan bir membran olarak görülen Nafion117 ile de çalışılmıştır. Oda sıcaklığı gerçekleşen deney sonucu elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 5.36’te verilmiştir.



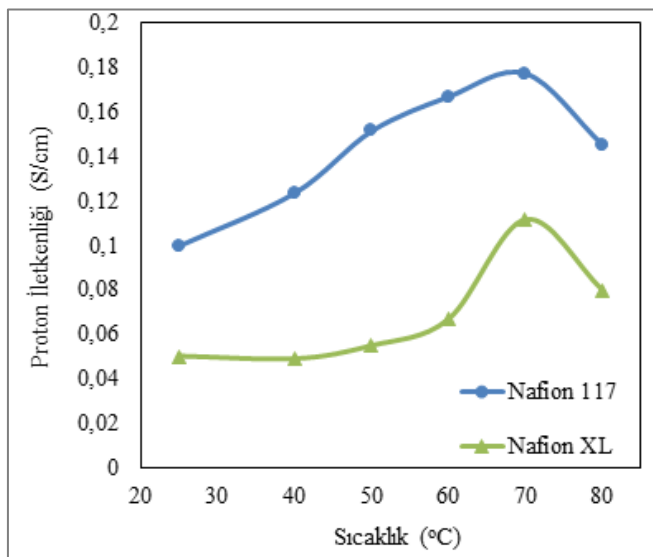
Şekil 5.36. Nafion 117 membran kullanıldığı durumda oda sıcaklığında gerçekleşen deney sonucu elde edilen polarizasyon eğrisi

Çalışmada, sıcaklığın 40°C’nin üstüne çıkarılmasıyla sistem tasarımı nedeniyle membran kalınlığından kaynaklı sistemin boyun kısmında çözelti kaçakları meydana gelmiştir. Anot ve katot bölmesi arasından çözelti akmıştır. Deney sistemi tekrar kurularak vazelin, kelepçe ve farklı sızdırmazlık elemanlarıyla kaçak önlenmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır. Bu nedenle mevcut sistemde Nafion 117 membran ile 90°C’de ölçüm alınamamıştır. Nafion XL ve Nafion 117 membran kullanıldığı durumda oda sıcaklığında sistem performansları Şekil 5.37’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.37. Oda sıcaklığında Nafion XL ve Nafion 117 membranının karşılaştırılması

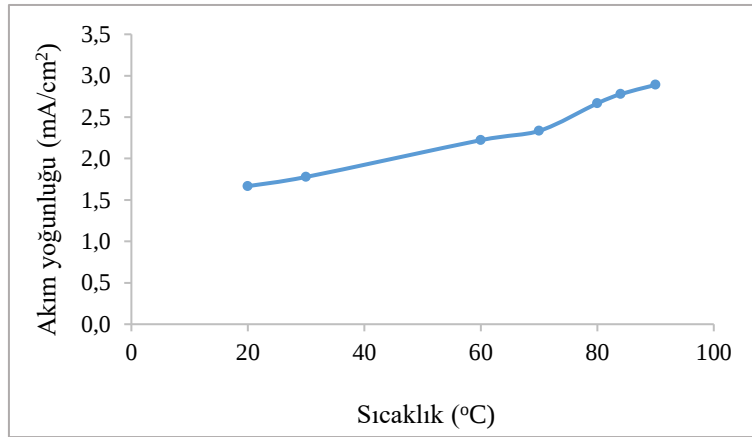
Elde edilen akım yoğunluğu değerleri her iki membran kullanıldığı durumda yaklaşık olarak aynıdır. Çalışmada kullanılan iki membran için empedans analizleri elektrokimyasal arayüz cihazında (Solartron marka 1260 FRA +1287 model) yapılmıştır. Membranlar deney öncesi 1 gün boyunca 2 M H_2SO_4 sulu çözeltisi içerisinde tutulmuştur. Daha sonra yüzeydeki fazla asitliğin giderilmesi için 1 gün boyunca deiyonize su içerisinde tutularak protonlama işlemi tamamlanmıştır. Ardından 0,05 M H_2SO_4 içerisinde empedans işlemi gerçekleştirilerek membranların proton iletkenlikleri incelenmiştir. Nafion XL ve Nafion 117 için proton iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.38’de verilmiştir.



Şekil 5.38. Farklı Nafion membranlar için empedans ölçüm sonuçları

Elde edilen sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir. Tüm sıcaklıklarda Nafion 117 membranın proton iletkenliği Nafion XL membrana göre daha yüksektir. Şekil 5.38’de görüldüğü gibi 70°C üstünde her iki membran için proton iletkenliği değerlerinde düşüş görülmüştür. Bu durum membran bünyesinde yer alan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumla ilişkili olarak Nafion membran kullanılan çalışmalarda 80°C ve daha yüksek sıcaklıklarda performansı düşmektedir.

Öte yandan sıcaklığın artması gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasını olumlu etkilemektedir. Şekil 5.39’da herhangi bir ön işlem uygulanmamış Nafion XL membranın 1 V sabit potansiyel altında gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında kullanılması sonucu elde edilen sıcaklık-akım yoğunluğu değişimi verilmiştir.

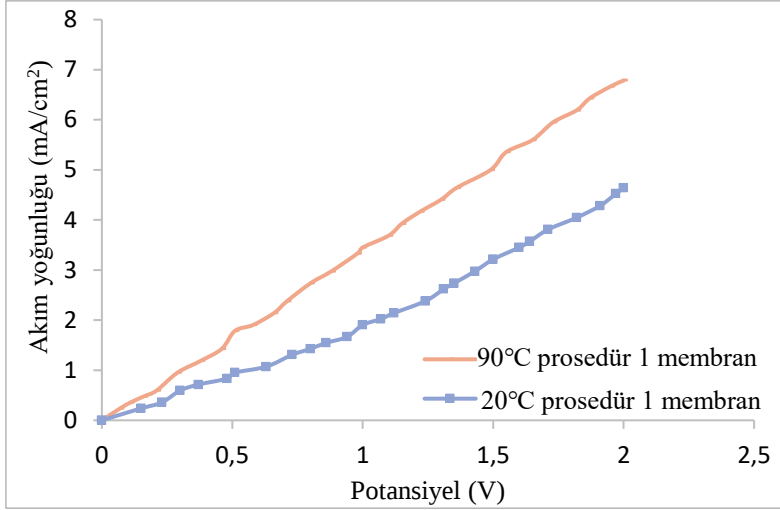


Şekil 5.39. Nafion XL membran kullanılan sistemde sıcaklık-akım yoğunluğu ilişkisi

70°C ve 90°C’de elde edilen akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında sıcaklığın artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinde yaklaşık %24’lük bir artış söz konudur. Tüm bu bilgiler ışığında mevcut sistem için var olan tasarımsal kısıtlar nedeniyle Nafion XL membran ile çalışılmaya devam edilmiştir.

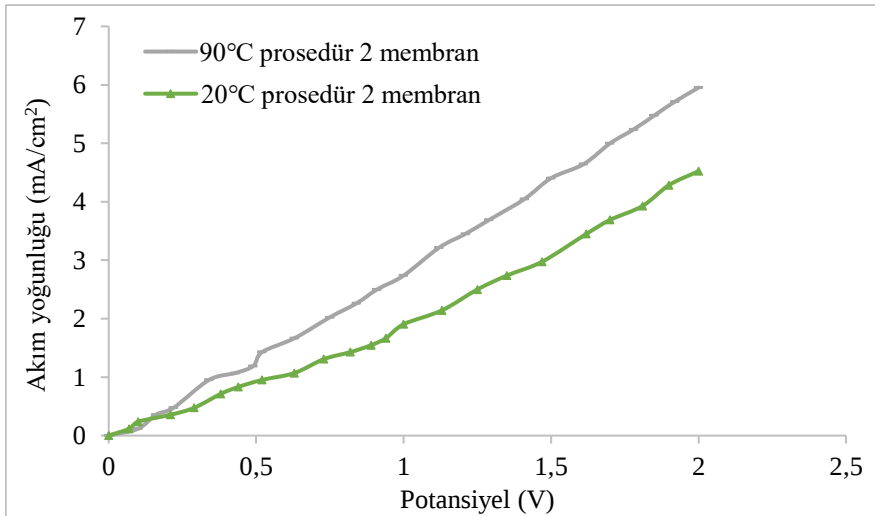
5.4.3. Membrana uygulanan ön işlem

Bölüm 4.7.3’te belirtilen işlem basamakları dahilinde Nafion XL membrana Prosedür 1’e göre ön işleme tabi tutulmuştur. Ön işlem görmüş membranın gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılanmasında kullanılması sonucu oda sıcaklığı (20°C) ve 90°C’de elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.40’ta verilmiştir.



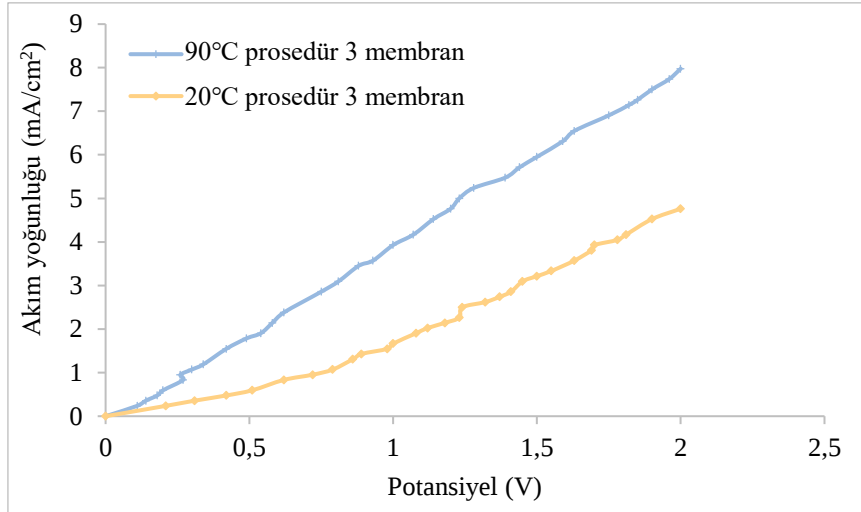
Şekil 5.40. Prosedür 1'e göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı deney sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri

Bölüm 4.7.3'te verilen Prosedür 2'ye göre ön işlem görmüş membranın kullanılmasıyla oda sıcaklığı (20°C) ve 90°C'de elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.41'de verilmiştir.



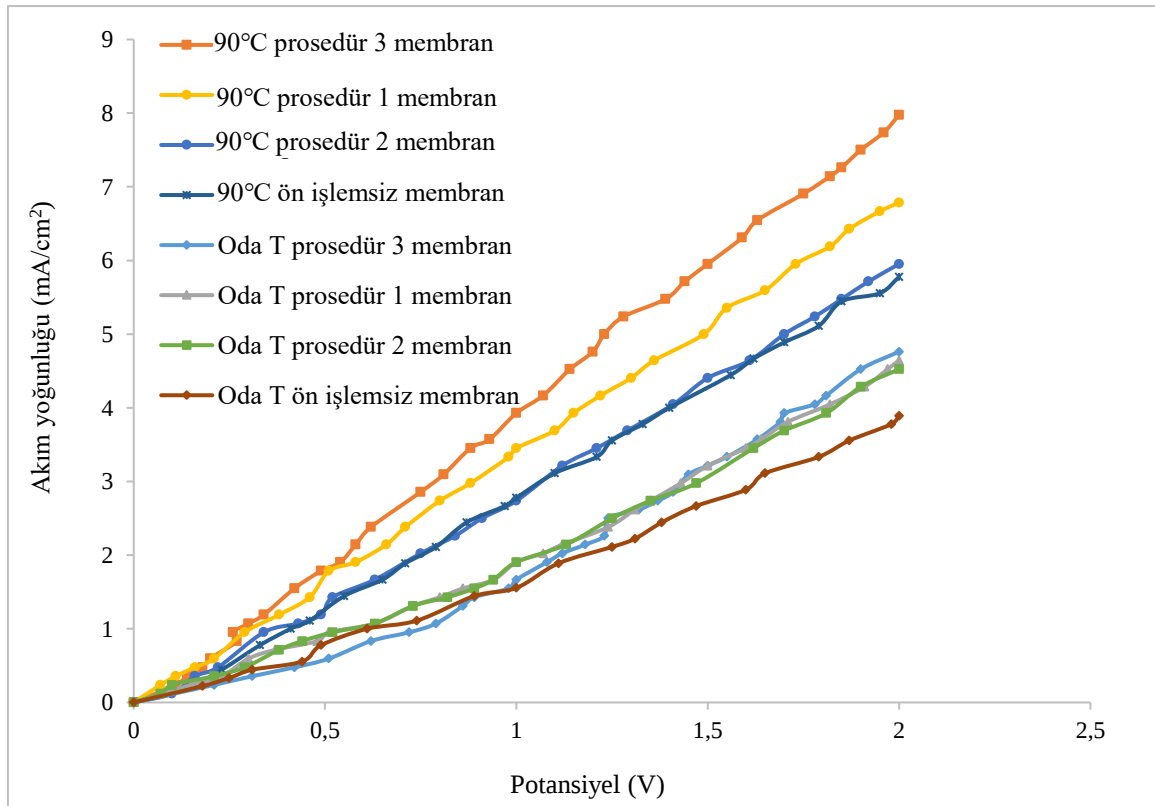
Şekil 5.41. Prosedür 2'ye göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı deney sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri

Bölüm 4.7.3'te verilen Prosedür 3'e göre ön işlem görmüş membranın kullanılmasıyla oda sıcaklığı (20°C) ve 90°C'de elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.42'de verilmiştir.



Şekil 5.42. Prosedür 3'e göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı deney sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri

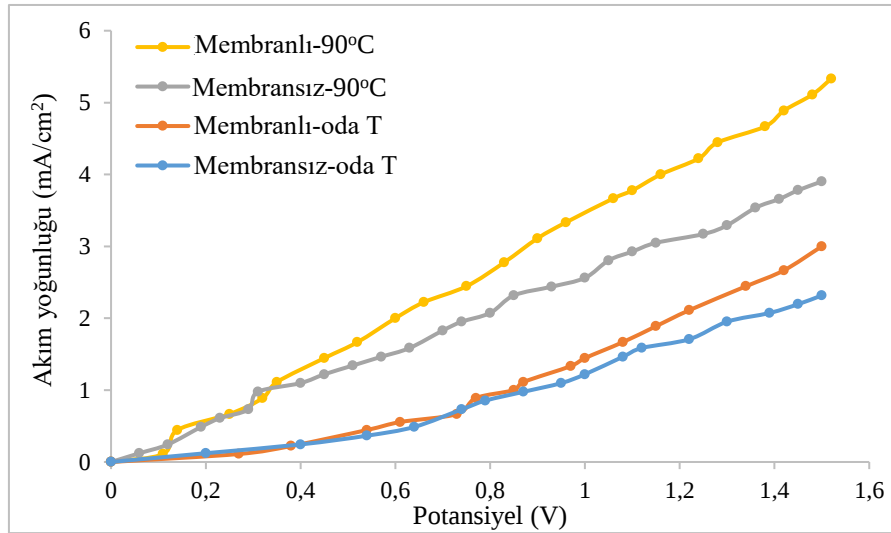
Çalışılan 3 ayrı prosedüre göre ön işleme tabi tutulmuş membranların kullanılmasıyla elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 5.43'te verilmiştir.



Şekil 5.43. Ön işlemsiz ve üç farklı prosedüre göre ön işleme tabi tutulmuş membranların kullanılmasıyla elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.43'te görüldüğü gibi gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında kullanılan Nafion XL membran için en etkin aktifleştirme ön işlemi prosedür 3'tür. Prosedür 3 yaklaşık olarak prosedür 1 ve 2'nin birleşimi olarak düşünülebilir. Uygulanan diğer prosedürlere göre daha uzun ve membran-çözelti temas süresinin en fazla olduğu ön işlemdir [99]. Özellikle 90°C'de gerçekleşen deneylerde uygulanan ön işlemler arasında prosedür 3'ün üstünlüğü net bir şekilde görülmüştür. 90°C sıcaklıkta 2 V sabit potansiyel uygulaması altında karşılaştırıldığında ön işlemsiz membrana göre, prosedür 3 göre ön işlem yapılan membran yaklaşık %38 daha verimli olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.44'te prosedür 3'e göre ön işlem yapılmış membranın kullanıldığı sistem ve membransız sistem akım yoğunluğu değerlerine göre karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.44. Membransız ve Prosedür 3'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede oda sıcaklığında ve 90°C'de elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

90°C sıcaklıkta 1 V potansiyele karşılık gelen değerler membransız ve prosedür 3'e göre ön işlem yapılan membranlı sistemde karşılaştırıldığında, membranlı sistem yaklaşık %30 daha verimlidir. Ayrıca anot ve katotta kullanılacak çözelti çeşitliliği açısından da membranlı sistem kullanımı daha işlevseldir. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda akım yoğunluğu değerlerine göre, mevcut sistem ve çalışma şartları için kullanılabilecek en uygun membran prosedür 3'e göre ön işleme tabi tutulmuş Nafion XL membran olarak belirlenmiştir.

Üç ayrı prosedüre göre ön işlem görmüş membranların kullanılmasıyla 2 V sabit potansiyel uygulamasıyla gerçekleştirilen deneyler sırasında bir saat süreyle anot ve katot bölmelerinde

oluşan gaz ürünler toplanarak GC’de gaz analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları EK-4’te verilmiştir. Analiz verileri Çizelge 5.9’da özetlenmiştir.

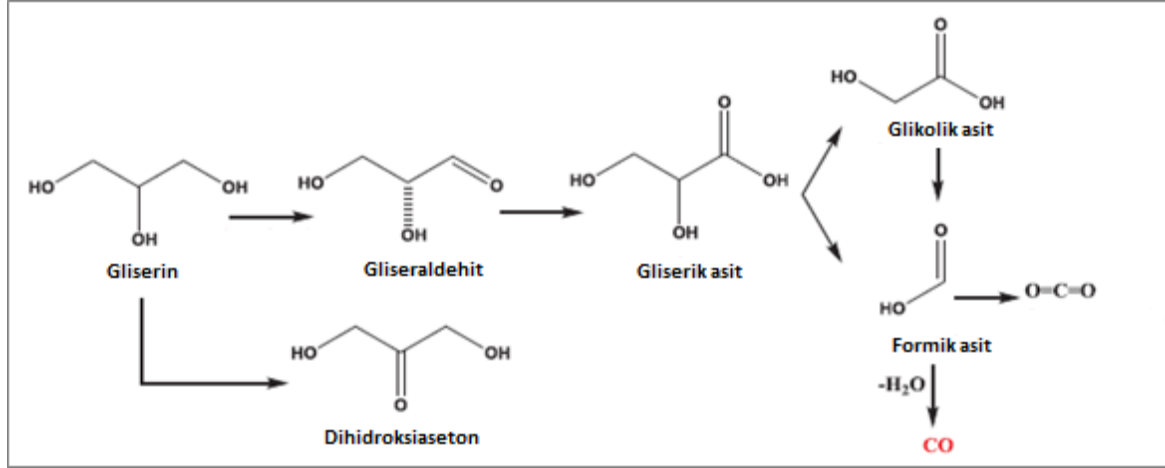
Çizelge 5.9. Gaz ürün analizlerinin karşılaştırılması

No	Sistem türü	Membran	Ön İşlem	Başlangıç akım	Bitiş akım	Katot oluşan ürünler %bileşim	Anot oluşan ürünler %bileşim	Katot pik alıkonma süresi	Anot pik alıkonma süresi	Katot pik alanı	Anot pik alanı
1	Membransız z-2V-Zn/Zn 90°C	-	-	32 mA (3,8 mA/cm ²)	32 mA (3,8 mA/cm ²)	H ₂ %3,2 CO ₂ %90,6 CO %6,1		H ₂ 2,3 CO ₂ 18,8 CO 3,8		H ₂ 788 CO ₂ 22278 CO 1509	
2	Membranlı- 2V-Zn/Zn- 90°C	Nafion XL-ön işlemsiz	-	52 mA (5,8 mA/cm ²)	45 mA (5mA/cm ²)	H ₂ %100	CO 100	H ₂ 1,9	CO 4	H ₂ 895	CO 78
3	Membranlı- 2V-Zn/Zn- 90°C	Nafion XL-ön işlemli	Prosedür 1	55 mA (6,6 mA/cm ²)	48 mA (5,7 mA/cm ²)	H ₂ %100	CO %100	H ₂ 2,4	CO 5,6	H ₂ 1006	CO 936
4	Membranlı- 2V-Zn/Zn- 90°C	Nafion XL-ön işlemli	Prosedür 2	50 mA (6 mA/cm ²)	48 mA (5,7 mA/cm ²)	H ₂ %100	CO %100	H ₂ 2,4	CO 3,2	H ₂ 1134	CO 2170
5	Membranlı- 2V-Zn/Zn- 90°C	Nafion XL-ön işlemli	Prosedür 3	58 mA (6,9 mA/cm ²)	52 mA (6,2 mA/cm ²)	H ₂ %100	CO %100	H ₂ 1,8	CO 3,3	H ₂ 1222	CO 2283

Membransız sistemde çalışıldığı durumda, analiz sonuçlarına göre gaz ürün olarak H₂-CO-CO₂’den oluşan bir gaz karışımı elde edilmiştir. Ancak amaç saf H₂ üretimi olduğu için elektroliz işlemi sonrası bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaktadır. Membranlı sistemde çalışıldığı durumda katot bölmesinde saf H₂ oluşumu kaydedilmiştir. Ayrıca anottan katota H⁺ iyonlarının geçişini yönlendirdiği ve anot ve katotta farklı çözelti bileşenleriyle çalışma olanağı sağladığı için membranlı sistem tercih edilmiştir. Uygulanan ön işlemler de ele alındığında deney sırasında oluşan H₂ miktarına göre prosedür 3’ün kullanıldığı deneylerde en iyi sonuca ulaşılmıştır.

Gerçekleşen temel reaksiyona göre anotta CO₂ oluşumu beklenmektedir. Ancak oluşan ara reaksiyonlar nedeniyle CO oluşumu da meydana gelmiştir. Şekil 5.45’te belirtilen mekanizmada gliseraldehit, gliserik asit, glikolik asit, formik asit gibi ara ürünlerin oluşumu sırasında CO ve CO₂ oluşumu görülmektedir [100]. Yavaş elektro-oksidasyon kinetiği ve C-C bağ ayrışması için yüksek enerji bariyeri nedeniyle, gliserinin tamamen CO₂’ye oksitlenmediği görülmektedir. Ayrıca CO’in sudaki çözünürlüğü (0,0028 g/100 g su 20°C ve 1 atm) CO₂’e (0,169 g/100 g su 20°C ve 1 atm) göre daha az olduğundan çözüldükten

uzaklaşmasının daha kolay olduğu düşünülmekte bu nedenle daha çok CO oluşumu gerçekleşmektedir [101].



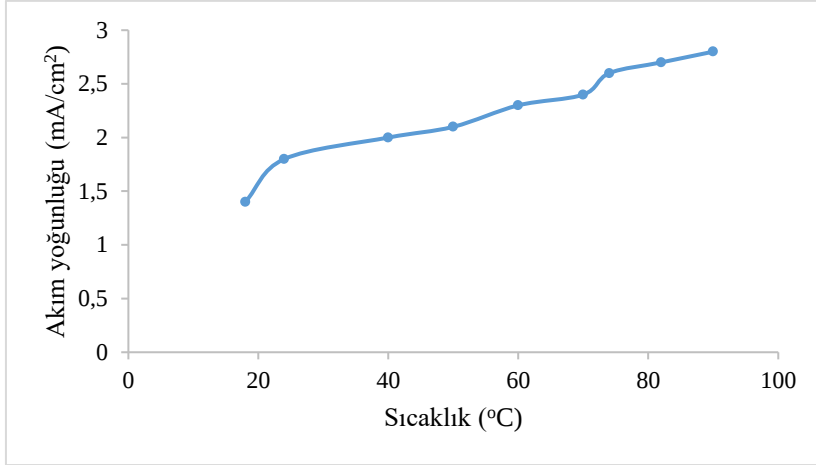
Şekil 5.45. Gliserinin elektro-oksidasyonu sırasında meydana gelen mekanizma ve ara ürünler

Birincil alkol oksidasyonu gliseraldehit ve gliserik asit oluşumuna yol açmakta, daha sonra glikolik asit ve formik aside oksitlenmektedir. Ardından formik asitten CO₂ oluşabilmektedir. Ayrıca formik asidin katalizör üzerinde dehidrasyonu ile CO elde edilebilmektedir.

5.4.4. Uzun süreli performans deneyleri

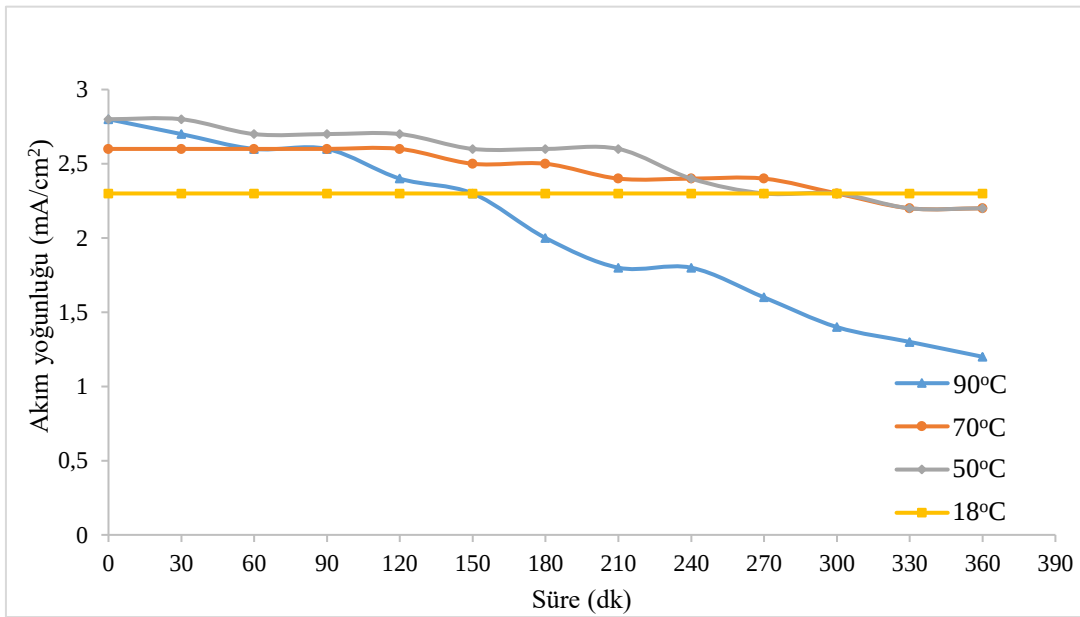
1 V sabit potansiyel altında gerçekleşen deneyler

Sıcaklığın, gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması üzerindeki olumlu etkisi bilinmektedir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon kinetiğine bağlı olarak akım yoğunluğu değerleri artmaktadır. 1 V sabit potansiyel altında akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi Şekil 5.46'da verilmiştir.



Şekil 5.46. 1 V sabit potansiyel altında sıcaklık-akım yoğunluğu değişimi

Sıcaklığın 18°C'den 90°C'ye çıkmasıyla akım yoğunluğu değerleri yaklaşık 2 katına çıkmıştır. Ancak yapılan anlık ölçümlerin yanı sıra uzun süreli performans testleri çalışma sıcaklığı açısından daha belirleyicidir. 1 V sabit potansiyel altında 90°C, 70°C, 50°C ve oda sıcaklığında gerçekleşen 6 saatlik performans testleri Şekil 5.47'de karşılaştırılmıştır.



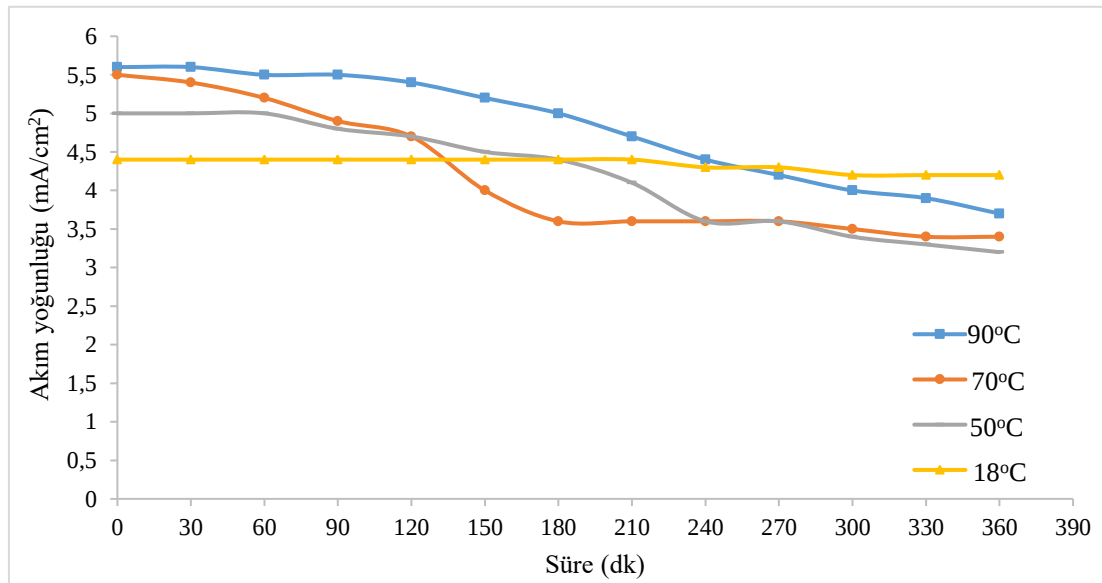
Şekil 5.47. 1 V sabit potansiyel altında dört farklı sıcaklık değerinde gerçekleşen performans deneylerinin karşılaştırılması

Oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde sabit akım yoğunluğu değeri kaydedilmiştir. Diğer tüm sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerde akım yoğunluğu değerlerinde deney süresince düşüş olmuştur. En belirgin düşüş en yüksek çalışma sıcaklığı 90°C'de kaydedilmiştir. Şekil

5.46’da görüldüğü üzere yüksek sıcaklıkta anlık akım ölçümlerinde yüksek akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Ancak performans deneylerinde ortamdaki gliserinin harcanması, yüksek sıcaklıkta membran bünyesinde yer alan suyun buharlaşması ve elektrot yüzeyinin bozunması kaynaklı performansı düşmektedir. Deney sonunda en yüksek akım yoğunluğu değeri oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde elde edilmiştir.

2 V sabit potansiyel altında gerçekleşen deneyler

Deneylerde çalışma sıcaklığının belirlenmesinin yanı sıra çalışılacak potansiyel değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle farklı sabit potansiyel değerlerinde çalışılarak hem sistem yanıtı hem de gaz analizleri karşılaştırılmıştır. Bu sayede sistem için uygun sıcaklık ve potansiyel belirlenmiştir. 2 V sabit potansiyel altında 90°C, 70°C, 50°C ve oda sıcaklığında gerçekleşen 6 saatlik performans testleri Şekil 5.48’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.48. 2 V sabit potansiyel altında dört farklı sıcaklık değerinde gerçekleşen performans deneylerinin karşılaştırılması

Oda sıcaklığında gerçekleşen deney dışında tüm deneylerde deney başlangıcından sonuna kadar akım yoğunluğu değerlerinde yaklaşık 2 mA/cm²'lik düşüş olmuştur. Ancak oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde, 1 V sabit potansiyelde gerçekleşen deneylerde de olduğu gibi, akım yoğunluğu deney süresi boyunca sabit kalmış kararlı akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.

Deneylerde başlangıç akım yoğunluğu değerleri sıcaklıkla orantılıdır. Ancak deney sonunda en yüksek akım yoğunluğu değeri oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde elde edilmiştir. Ayrıca oda sıcaklığında gerçekleşen deneyler dışındaki diğer tüm deneylerde; sistemin boyun kısmında kaçak, elektrotların boyutlarının küçülmesi ve deformasyonu gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Deney sırasında Zn anot ve katot elektrotları oksitlenerek çözeltiye karışmış ve elektrot aktif yüzey alanı azalmıştır. Bu durum, ortamda bulunan iyonlar da göz önünde tutularak sistemde $ZnSO_4$, $ZnCO_3$ gibi Zn tuzların varlığına yöneltilmektedir. Oda sıcaklığı dışında gerçekleşen tüm deneylerdeki akım yoğunluğu değerlerindeki düşüş, yüksek sıcaklık ve asidik ortam etkisiyle esterleşme reaksiyonlarını meydana gelmesinden de kaynaklanabilmektedir.

Gaz analizleri

1 V ve 2 V sabit potansiyel altında dört farklı sıcaklık değerinde elde edilen sonuçların karşılaştırılması, gaz ürün analiz sonuçları ve deney sırasındaki gözlemler Çizelge 5.10'da özetlenmiştir. Gaz kromatografi analizi sonucu elde edilen grafikler EK-5'te verilmiştir.

Çizelge 5.10. 1 V ve 2V sabit potansiyel altında farklı sıcaklıklarda gerçekleşen performans deneylerine ait gaz analizi sonuçları

No	Deney şartları	Başlangıç-Bitiş akım yoğunluğu (mA/cm^2)	%Akım yoğunluğu azalışı	Katot oluşan ürünler	Anot oluşan ürünler	Katot pik alıkonma süresi (dk)	Anot pik alıkonma süresi (dk)	Katot pik alanı	Anot pik alanı
1	2 V 90°C	5,6-3,7	%34	H ₂	CO	3,1	3,6	1535	376
2	2 V 70°C	5,5-3,4	%38	H ₂	CO H ₂	2,5	4,1 2,3	838	1300 878
3	2 V 50°C	5-3,2	%36	H ₂	CO	1,9	2,9	970	2739
4	2 V 18°C (oda T)	4,4-4,2	%5	H ₂	CO	1,8	3,3	1347	616
5	1 V 90°C	2,8-1,2	%57	H ₂	CO H ₂	2,7	2,9 2,0	1072	930 317
6	1 V 70°C	2,6-2,2	%15	H ₂	CO	1,9	3,0	921	1008
7	1 V 50°C	2,8-2,2	%21	H ₂	CO CO ₂	1,8	3,3 18	984	1086 1319
8	1 V 18°C (oda T)	2,3-2,3	%0	H ₂	CO	1,9	3,0	899	879

Tüm sıcaklık ve potansiyel değerlerinde katot bölmesinde hidrojen oluşumu belirlenmiştir. Katot pik alanlarına göre en yüksek hidrojen oluşumu 2 V sabit potansiyel altında 90°C’da gerçekleşen deney sırasında oluşan katot gaz ürünlerin analizinde elde edilmiştir. Ancak 90°C ve üstü sıcaklıklarda Nafion membranın iletkenliğini ve mekanik kararlılığının kaybolduğu bilinmektedir [102].

Ayrıca yüksek sıcaklıkta çalışmak sisteme ek maliyet ve ısı yalıtımı gibi ek işlemlere neden olmaktadır. Yapılan gaz analizi değerlendirmelerine göre oda sıcaklığı ve 2 V potansiyel çalışma şartı mevcut sistemde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için en uygun şart olarak belirlenmiştir.

AAS analizleri

Yapılan performans deneyleri ve gaz analizlerinde hem akım yoğunluğu değeri hem de oluşan hidrojen bakımından oda sıcaklığında ve 90°C’de 2 V sabit potansiyel altında gerçekleşen deneyler dikkat çekmektedir. Bu nedenle 6 saatlik performans testleri sonunda Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) analizi için bu çalışma koşulları seçilmiştir. Belirtilen çalışma koşullarında gerçekleşen deneyler sonunda anot ve katot bölmelerinden çözelti numuneleri alınmıştır. Sıvı numunelere, içeriğindeki Zn’nin belirlenmesi ve elektrodun deney sırasında çözünüp çözünmediğinin anlaşılması amacıyla AAS cihazında (Varian (Australia) Spectra marka AA240FS Zeeman zemin düzeltmeli) analiz yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11. AAS analiz sonuçları

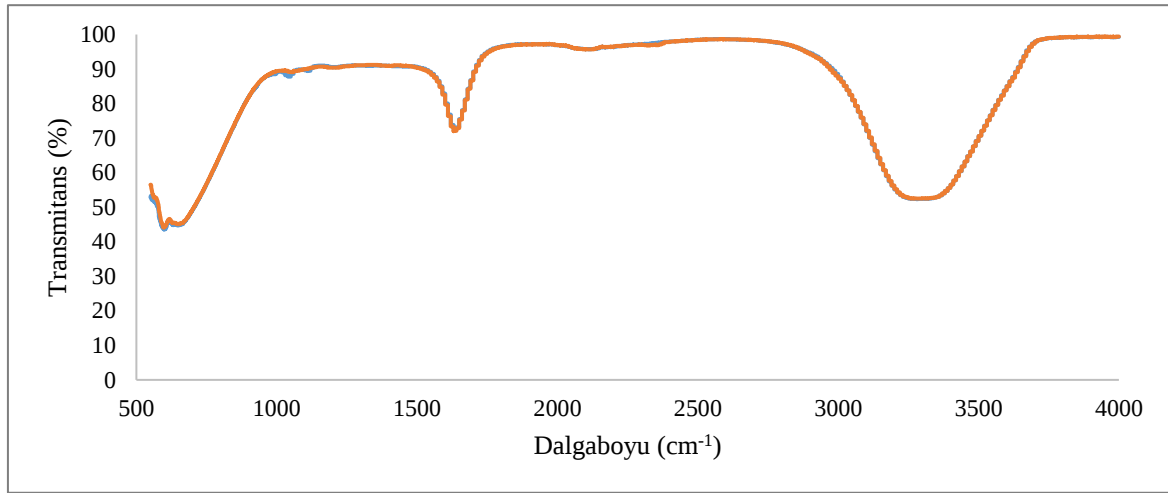
Numune Adı	Derişim Zn (ppm, mg/L)	Zn mg (750 ml hücre bölmesinde)
Oda sıcaklığında gerçekleşen deney anot çözeltisi	700±4	525
Oda sıcaklığında gerçekleşen deney katot çözeltisi	284±10	213
90°C’de gerçekleşen deney anot çözeltisi	1142±15	856
90°C’de gerçekleşen deney katot çözeltisi	475±4	356

Anot ve katot bölmelerinde Zn miktarları karşılaştırıldığında her iki sıcaklıkta da anot bölmesinde daha fazla Zn varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla anot ve katot bölmelerinde bulunan çözeltideki Zn miktarında artış görülmüştür. Bu nedenle, oda sıcaklığında çalışılması, minimum elektrot kaybı açısından uygun bulunmuştur. Oda

sıcaklığında anot ve katot bölmelerinde tespit edilen Zn miktarları ppm mertebesinde küçük miktarlardır ve deney performansını olumsuz etkilememektedir.

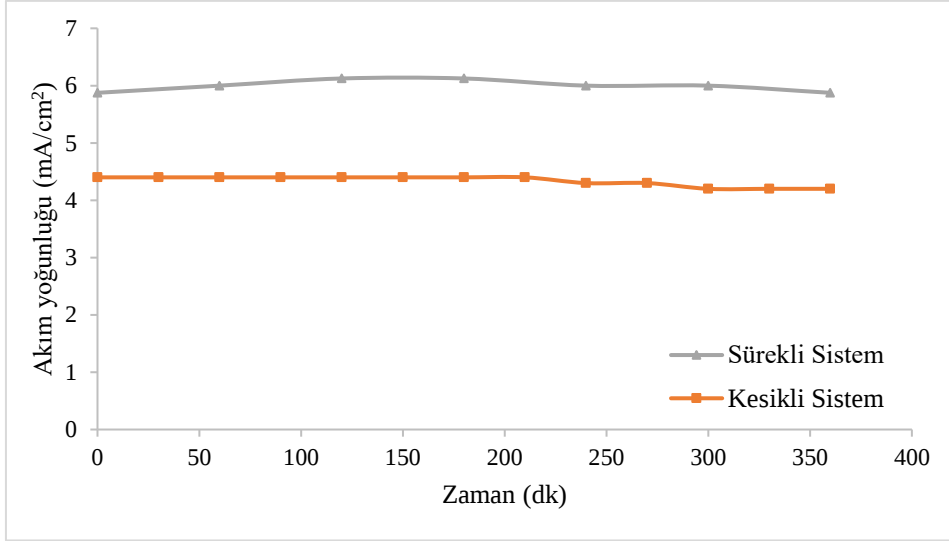
5.4.5. Sürekli sistem deneyleri

Uzun süreli performans deneylerine göre deney süresince ortamdaki gliserin harcanmaktadır. Bu durumu belirlemek amacıyla FTIR (Thermo Scientific marka Nicolet İS5 model Elmas mercekli ATR başlıklı) ile sıvı analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu analizde deney öncesi ve sonrası anot ve katot çözelti numuneleri alınmıştır. Gliserin elektrolizi öncesi ve sonrası anot sıvı numuneleri FTIR ile analizi Şekil 5.49’da verilmiştir.



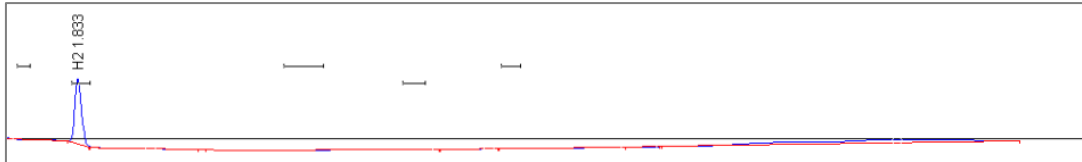
Şekil 5.49. Elektroliz öncesi ve sonrası FTIR analizi (mavi: Anot elektroliz öncesi çözelti, kırmızı: Anot elektroliz sonrası çözelti)

Oluşan transmittans eğrileri su eğrisiyle oldukça benzerlik göstermektedir. İki eğrideki oluşan pikler birbiriyle yaklaşık olarak aynıdır. Ancak 1000-1150 cm^{-1} civarında görülen pik elektroliz sonrası kaybolmuştur. Bu pikler birincil ve ikincil alkol grubunu ifade etmektedir. Elektroliz sonrası bu piklerin kaybolması gliserinin ortamda tükendiği anlamına gelmekte yani gliserinin elektroliz sırasında parçalandığını göstermektedir. Bu durum Şekil 5.48’de verilen performans testi sonrası gliserinin ortamda tükenmesi sonucu ile birbirini desteklemektedir. Bu nedenle sürekli sisteme geçilerek sistemde gliserin sirkülasyonunun sağlanması sistemi daha verimli hale getireceği sonucuna varılmıştır. Aynı şartlarda gerçekleşen deneylerde kesikli ve sürekli sistemde çalışılmış ve deney sonuçları Şekil 5.50’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.50. Kesikli ve sürekli sistem karşılaştırılması

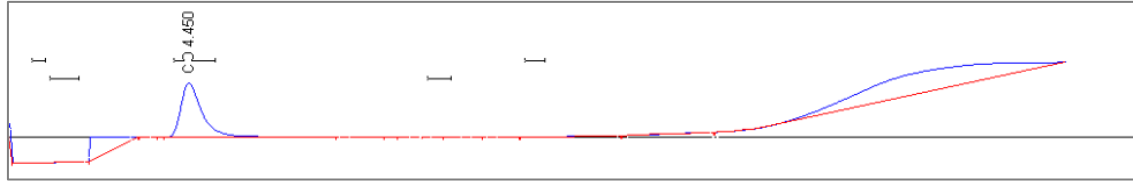
Sürekli sistem kullanılmasıyla kesikli sisteme göre akım yoğunluğu değerlerinde %35 artış görülmüştür. Sisteme sürekli taze çözelti beslemesi yapılarak sistem performansı artırılmıştır. Deneyin ilk 1 saatlik kısmında gaz numune toplama poşetlerine gaz ürünler biriktirilmiş ve GC analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen grafikler Şekil 5.51 ve 6.52’de verilmiştir. Analiz sırasında elde edilen pik değerleri Çizelge 5.12 ve 5.13’te görülmektedir.



Şekil 5.51. Sürekli sistem performans deneyi katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.12. Sürekli sistem performans deneyi sırasında katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,833	620,7420	55,108
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		620,7420	



Şekil 5.52. Sürekli sistem performans deneyi anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.13. Sürekli sistem performans deneyi sırasında anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	4,450	1584,6780	44,057
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		1584,6780	

Gaz analizi sonuçlarına göre katotta H₂, anotta CO oluşumu belirlenmiştir.

5.4.6. Hidrojen oluşum miktarının belirlenmesi

Deneyde anot bölgesinde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄, katot bölgesinde 0,04 M H₂SO₄ kullanılmıştır. Deneylerde prosedür 3'e göre ön işlem görmüş Nafion XL membran kullanılmıştır. Resim 5.2'de verilen sistem kurularak kütle akış ölçer ile ölçüm yapılmıştır.



Resim 5.2. Kütle akış hızı ölçümlerinin gerçekleştirildiği sistem

Deney sırasında katot bölmesinde 0,2 mL/dk H₂ oluşumu ölçülmüştür. Sistemin büyütülmesi nedeniyle Bölüm 5.2.2’de verilen H₂ üretim hızı sonuçlarına göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Eş. 5.8’den yararlanılarak verim hesabı yapılmıştır. V_{H2, deneysel} deneysel olarak ölçülen hidrojen hacmi, j akım yoğunluğu, A elektrot alanı, F Faraday sabiti, t ise gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırma deneyi süresidir. Eşitlikte 22 711, standart sıcaklık basınç (STP) koşullarında 1 mol hidrojenin mL cinsinden hacmi için kullanılan dönüşümdür [37].

$$\% \text{ Verim} = \frac{100 \times V_{H2, deneysel} (mL)}{\frac{j \left(\frac{mA}{cm^2} \right) \times A (cm) \times t (sn)}{2 F \left(\frac{C}{mol} \right)} \times 22,711 \left(\frac{mL}{mol} H_2 \right)} \quad (5.8)$$

Buna göre 2 V sabit potansiyel altında, oda sıcaklığında, 6 saat süreyle gerçekleşen deneyde 4,4 mA/cm² sabit akım yoğunluğu elde edildiği koşulda verim %64 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için tüketilen enerji miktarı (W_e) Eş. 5.9’da verilen denklemle hesaplanmıştır. Burada E uygulanan voltaj ve I deney için sabit akımdır.

$$W_e (kWh/kg H_2) = \frac{E (V) \times I (A) \times t (h) 0,001 \left(\frac{kWh}{Wh} \right)}{V_{H2, deneysel} (mL) \times 10^{-6} \left(\frac{m^3}{mL} \right) \frac{100000 (Pa) \times 0,002 \left(kg \frac{H_2}{mol} \right)}{8,314 \left(\frac{J}{mol K} \right) \times 293 K}} \quad (5.9)$$

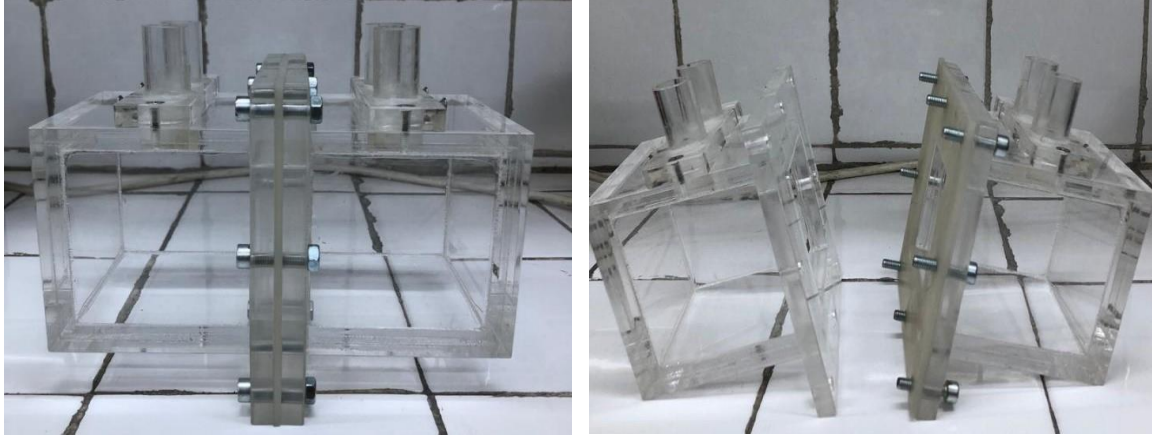
Buna göre gerçekleşen deneyde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için tüketilen enerji miktarı 89,3 kWh/kg H₂ bulunmuştur.

5.5. Kübik Elektroliz Hücresi Çalışmaları

Sisteme MET uygulanabilirliği amacıyla nihai sistem olan kübik elektroliz hücresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler farklı membran ve elektrot malzemesi varlığında anlık akım yoğunluğu potansiyel ölçümleri, uzun süreli performans deneyleri ve gaz analizleri şeklinde yürütülmüştür.

5.5.1. Hücre tasarımı

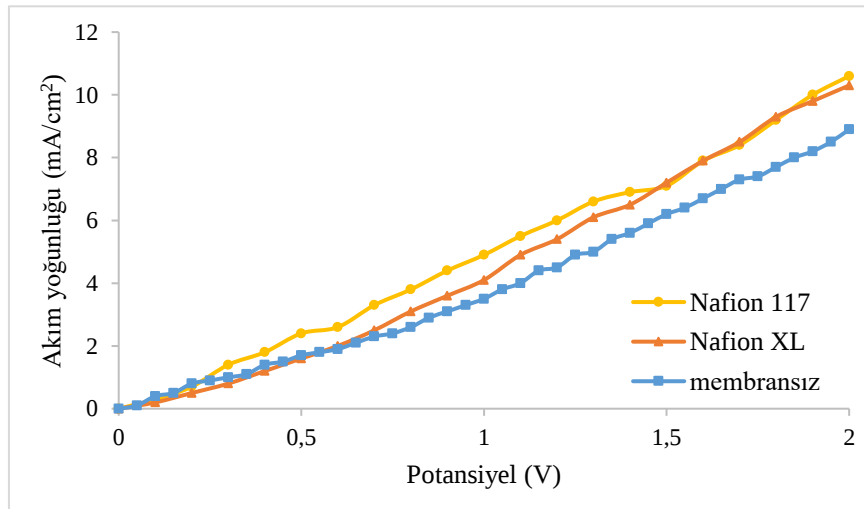
Kübik hücre tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Sistemin görseli Resim 5.3'te verilmiştir.



Resim 5.3. Kübik elektroliz hücresi sistem

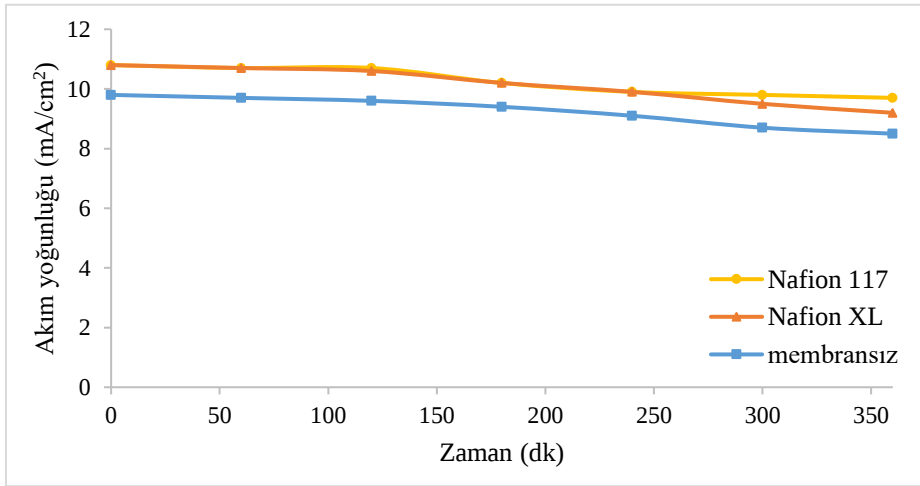
5.5.2. Membran etkisi

Membransız ve iki farklı membran kullanılarak gerçekleşen deneylerde elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafikleri karşılaştırmalı olarak şekil 5.53'te verilmiştir.



şekil 5.53. Kübik elektroliz hücresinde membran etkisinin akım yoğunluğu-potansiyel değişimine etkisi

En yüksek akım yoğunluğu değerlerine Nafion 117 membran kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. İki bölmeli elektroliz hücresinde Nafion 117 membran kullanıldığı durumda 1 V'a karşılık $1,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu elde edilirken, kübik elektroliz hücresinde aynı durumda $4,9 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu durum elektrotlar arası mesafenin azalmasından kaynaklanmıştır. Nafion 117 membranın proton iletkenliği daha yüksek olduğundan sistemde daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Uzun süreli performans testlerinde de benzer sonuca ulaşılmıştır. Zn/Zn elektrot çiftiyle 2V sabit potansiyel uygulaması altında gerçekleşen performans testi sonuçları Şekil 5.54'te sunulmuştur.



Şekil 5.54. Kübik elektroliz hücresinde membran etkisinin performansa etkisi

Nafion 117 membran proton iletkenliğinin yüksek olmasının yanı sıra daha kalın ve mekanik olarak daha dayanıklı bir membrandır. Bu nedenle MET uygulamalarında daha kolaylıkla kullanılacaktır.

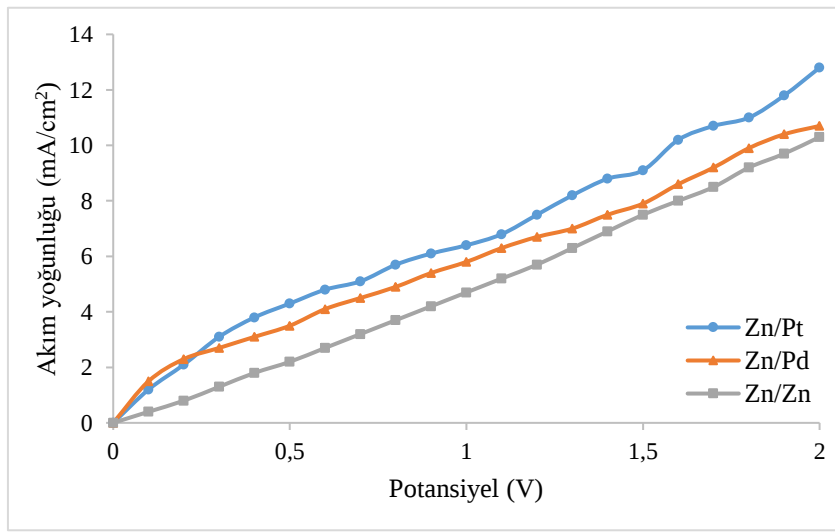
Performans testlerinde Nafion 117 kullanılan durum için deney boyunca %12'lik bir düşüş görülmüştür. Bu durum Zn elektrodun deney boyunca aşınmasından kaynaklanmıştır. Ancak özellikle performans deneyinin sonlarına doğru Nafion XL membran kullanıldığı durumda akım yoğunluğu değerlerindeki düşüş daha belirgin iken Nafion 117 kullanıldığı durumda daha stabil akım yoğunluğu elde edilmiştir.

İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V sabit potansiyel altında oda sıcaklığında prosedür 3'e göre ön işlem görmüş Nafion XL membran ile gerçekleşen deneylerde $4,5 \text{ mA/cm}^2$ sabit akım yoğunluğu değeri kaydedilmiştir. Yeni deney sistemine geçilmesi, sistem

iyileştirilmeleri ve elektrotlar arası mesafenin azalmasıyla aynı koşullarda elde edilen akım yoğunluğu değeri yaklaşık 2 katına ulaşmıştır.

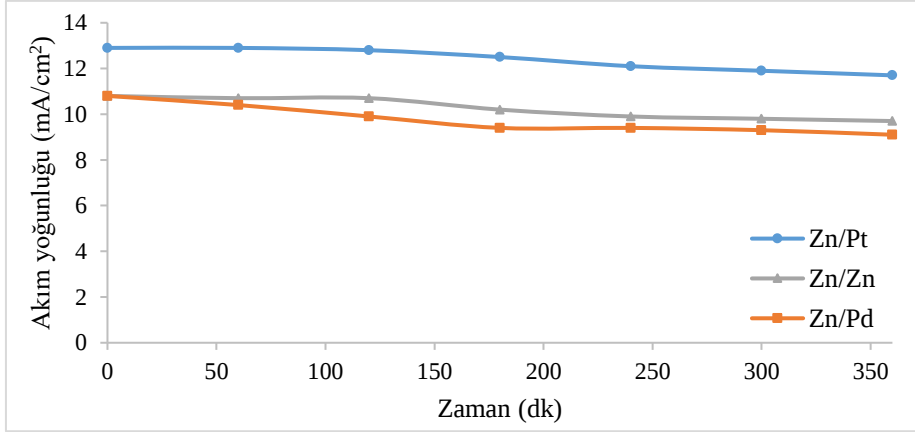
5.5.3. Elektrot malzemesinin etkisi

Farklı elektrot çiftleri kullanılarak anlık akım yoğunluğu potansiyel ölçümleri ve 6 saat süreli performans testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.55'te verilmiştir.



Şekil 5.55. Kübik elektroliz hücresinde elektrot malzemesinin akım yoğunluğu-potansiyel değişimine etkisi

En yüksek akım yoğunluğu değerlerine katotta Pt elektrot varlığında ulaşılmıştır. Anotta gliserinin oksidasyonu yine Zn elektrot üzerinde gerçekleşirken hidrojen oluşum reaksiyonu Pt elektrot üzerinde daha etkin şekilde gerçekleşmiştir. 1 V'da elde edilen akım yoğunluğu değerlerine göre katotta Zn yerine Pt elektrot kullanılmasıyla akım yoğunluğu değeri %24 artmıştır. 2V sabit potansiyel uygulaması altında gerçekleşen performans testi sonuçları Şekil 5.56'da verilmiştir.



Şekil 5.56. Kübik elektroliz hücresinde elektrot malzemesinin performansa etkisi

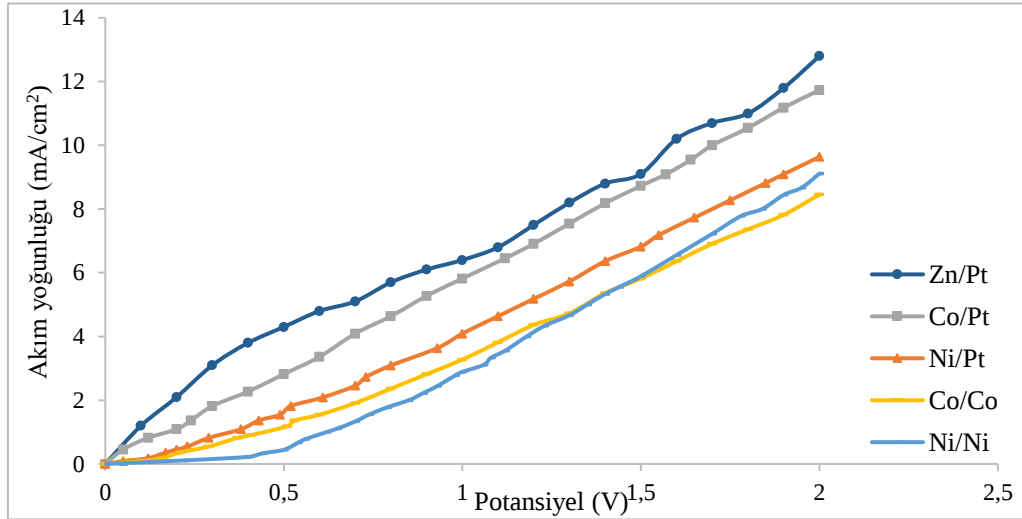
Performans deneylerinde de en yüksek sabit akım yoğunluğu değerleri Zn/Pt elektrot çifti kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Kübik elektroliz hücresinde gerçekleştirilen performans testleri sırasında toplanan gaz ürünlerin GC analizleri Çizelge 5.14'te verilmiştir. Oluşan kromatogram grafikleri ve yüzde bileşimler Ek-6'da yer almaktadır.

Çizelge 5.14. Kübik elektroliz hücresinde gerçekleşen deneylerde elde edilen gaz ürünlerin analizi

No	Deney şartları	Katotta oluşan ürünler	Anotta oluşan ürünler	Katot pik alıkonma süresi	Anot pik alıkonma süresi	Katot pik alanı	Anot pik alanı
1	Membransız Zn/Zn elektrot	H ₂ - CO		2,3 - 4,1		878 - 1300	
2	Nafion XL membran Zn/Zn elektrot	H ₂	CO	2,9	6,1	1009	632
3	Nafion 117 membran Zn/Zn elektrot	H ₂	CO	2,6	5,5	1072	2083
4	Nafion 117 membran Zn/Pt elektrot	H ₂	CO ₂	2,7	10,3	1152	1439
5	Nafion 117 membran Zn/Pd elektrot	H ₂	CO ₂	2,5	8,0	1026	831

Tüm deneylerde anotta H₂ oluşmuştur. Katotta Pt elektrot kullanıldığı durumda en yüksek H₂ oluşumu elde edilmiştir. Ardından en yüksek H₂ oluşumu Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumdadır. Bu durum performans testinde elde edilen akım yoğunluğu değerleriyle uyumludur. Katotta Pt ve Pd kullanıldığı durumlarda GC analizine göre CO₂ elde edilirken Zn kullanıldığı durumda CO elde edilmiştir.

MET uygulamalarına geçilmeden farklı elektrot çiftleri seçilen Zn/Pt elektrot çiftiyle karşılaştırılmıştır. Deney sırasında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel verilerinin karşılaştırılması Şekil 5.57’de verilmiştir.



Şekil 5.57. Kübik elektroliz hücresinde oda sıcaklığında farklı elektrot çiftleriyle gerçekleştirilen gliserin elektrolizi sırasında oluşan polarizasyon eğrisi

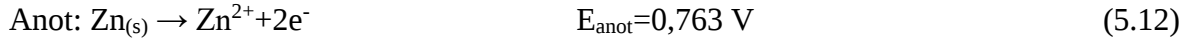
Çalışma kapsamında yeni incelenen Ni/Ni, Ni/Pt, Co/Co ve Co/Pt elektrot çiftleri ele alındığında, katotta Pt kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Çalışılan dört elektrot çifti arasından en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Co/Pt kullanıldığı durumda ulaşılmıştır.

1 V’a karşılık Ni/Ni, Co/Co, Ni/Pt, Co/Pt elektrotlar kullanıldığı durumda elde edilen akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 2,89 mA/cm², 3,27 mA/cm², 4,09 mA/cm², 5,82 mA/cm²’dir. Ancak Zn/Pt elektrot çifti ile karşılaştırıldığında elde edilen akım yoğunluğu değerleri düşüktür. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen aşamalarında ve membran elektrot takımı (MET) uygulamasında Zn/Pt elektrot çifti kullanılmasına karar verilmiştir.

Ayrıca kullanılan elektrotların Eş. 5.10 ve Eş. 5.11’de verilen indirgenme potansiyelleri incelendiğinde;



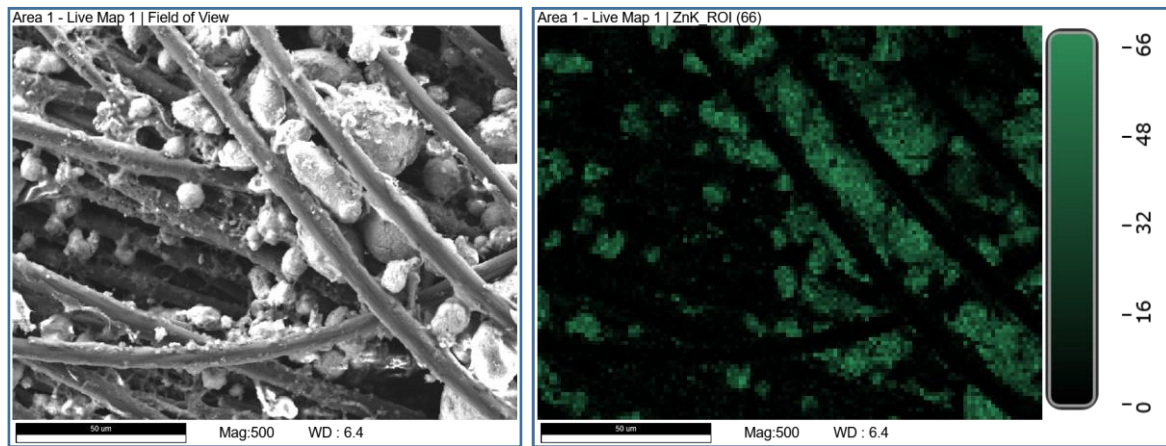
Pt'nin indirgenme potansiyeli daha pozitif olduğu için indirgenme isteği daha fazladır. Yani sistemde Pt'nin katot olarak kullanılması uygundur. Anotta Zn, katotta Pt kullanıldığı durumda gerçekleşen elektrot reaksiyonları Eş. 5.12, Eş. 5.13 ve Eş. 5.14'te verilmiştir.



Sistemdeki anot ve katot seçiminin doğru olduğu görülmüştür. Bu bilgi ışığında belirlenen anot ve katot katalizörleriyle MET uygulamasına geçilmiştir.

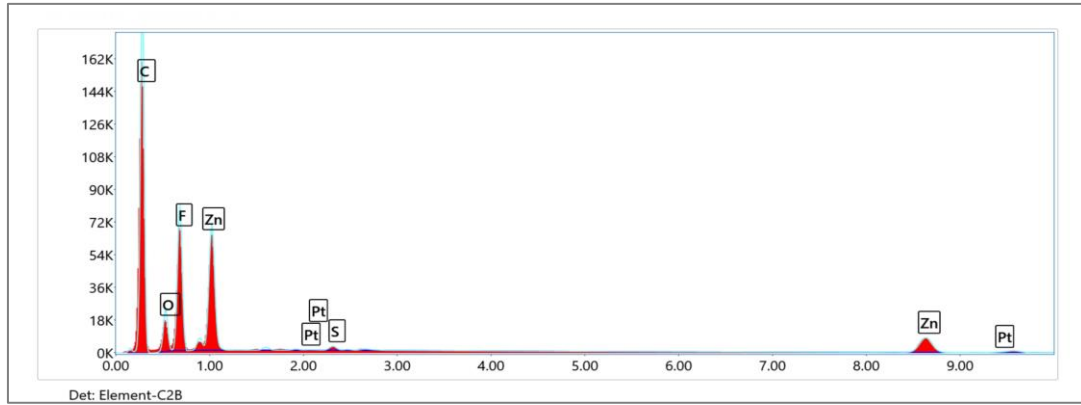
5.5.4. Membran elektrot takımı (MET) oluşturulması

Bölüm 4.8.4'te anlatıldığı şekilde karbon kumaş üzerine elektrokatalizörler yüklenmiştir. Elde edilen yapıların görüntüleri SEM cihazında (Carl Zeiss marka Sigma 300 VP model) elde edilmiştir. Anot için hazırlanan Zn yüklü karbon kumaşa ait sırasıyla görüntü ve haritalanması Resim 5.4'te verilmiştir.



Resim 5.4. Zn yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM görüntüsü ve haritalanması

Resim 5.4'te verilen görüntü 500 kat büyütülerek verilmiştir. Görüntüdeki iplikli yapılar karbon kumaşın fiber yapısından kaynaklanmaktadır. Haritalamada koyu yeşil renkte işaretlenmiş yerler Zn'yi göstermektedir. SEM-EDX verileri Şekil 5.58'de ve bu verilere ait sonuçlar Çizelge 5.15'te sunulmuştur.



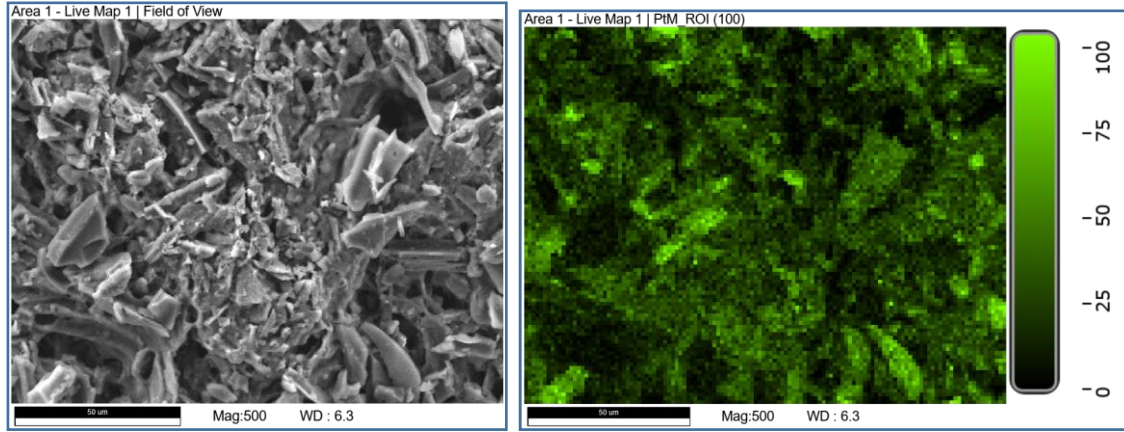
Şekil 5.58. Zn yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX sonucu

Çizelge 5.15. Zn yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX verileri

Element	Kütlece %	Atomik %
C	57,79	76,98
O	6,61	6,61
F	12,79	10,77
S	0,29	0,14
Zn	22,45	5,49
Pt	0,07	0,01

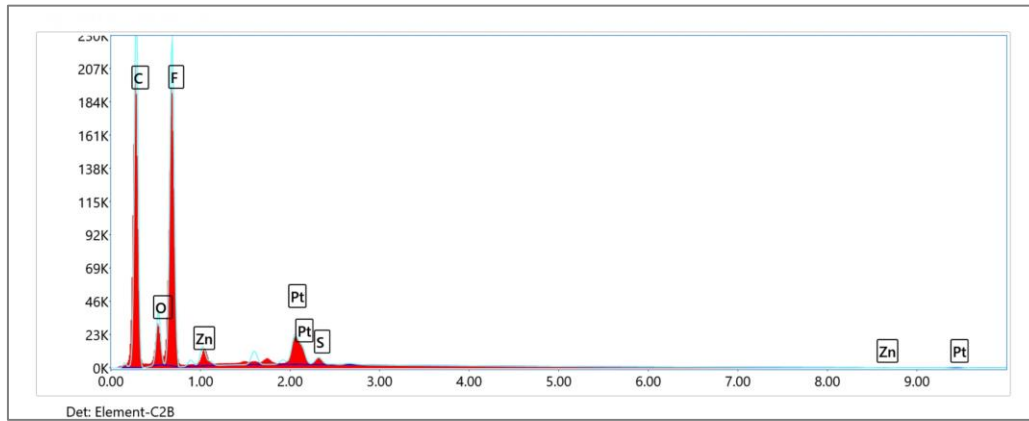
Yapıdaki kütlece ve atomik yüzdede verilen elementler incelendiğinde C karbon kumaş yapısından, O yapıdaki oksitlenmiş bileşiklerden, F ve S çözücü olarak kullanılan Nafion'un perflorosülfonik asit yapısının içeriğinden kaynaklanmaktadır. Az miktardaki Pt'nin katot bölmesine uygulama yapılırken bulaşma durumundan kaynaklanmıştır. Yapılan uygulama ile anot kısmı için kütlece %22,5'lik Zn yüklemesi gerçekleştirilmiştir.

Katot için hazırlanan Pt/C yüklü karbon kumaşa ait sırasıyla görüntü ve haritalanması Resim 5.5'te verilmiştir.



Resim 5.5. Pt/C yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM görüntüsü ve haritalanması

Resim 5.5'te verilen görüntü 500 kat büyütülerek verilmiştir. Anot ve katot numuneleri için farklı bölgelerden çekilmiş ve farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Ek-7'de yer almaktadır. Haritalamada açık yeşil renkte işaretlenmiş yerler Pt/C'yi göstermektedir. SEM-EDX verileri Şekil 5.59'da ve bu verilere ait sonuçlar Çizelge 5.16'da sunulmuştur.



Şekil 5.59. Pt/C yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX sonucu

Çizelge 5.16. Pt/C yüklemesi yapılan karbon kumaşa ait SEM-EDX verileri

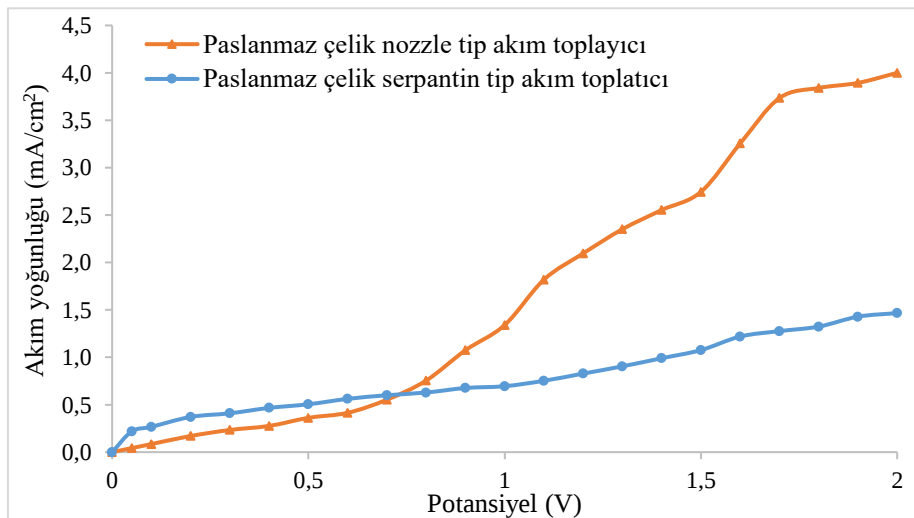
Element	Kütlece %	Atomik %
C	51,35	64,55
O	8,77	8,28
F	33,30	26,46
S	0,45	0,21
Zn	0,21	0,05
Pt	5,92	0,46

Anot bölgesindeki sonuçlara benzer olarak C karbon kumaş yapısından ve katalizör içeriğindeki karbon destekten, O yapıdaki oksitlenmiş bileşiklerden, F ve S çözücü olarak kullanılan Nafion'un perflorosülfonik asit yapısının içeriğinden kaynaklanmaktadır. Anot bölgesindeki sonuçlara göre yapıda daha fazla F ve S bulunması, istenen yükleme miktarına ulaşıncaya kadar daha fazla uygulama yapılmasıyla ilgilidir. Karbon kumaşa uygulama yapılırken kullanılan püskürtme tabancası gibi ekipmanların anot ve katot uygulamalarında ortak kullanılması kaynaklı katot bölgesinde de az miktar Zn varlığı tespit edilmiştir. Yapılan uygulama ile katot kısmı için kütlece %5,9'luk Pt yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yükleme işleminin başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.

Oluşturulan elektrokatalizör yüklü karbon kumaşlar Bölüm 4.8.4'te belirtildiği şekilde membran ile birleştirilerek MET oluşturulmuştur. 5 katmanlı 7 cm x 7 cm boyutundaki MET kübik elektroliz hücresi deneylerinde kullanılmıştır.

5.5.5. MET'li hücre deneyleri ve gaz analizleri

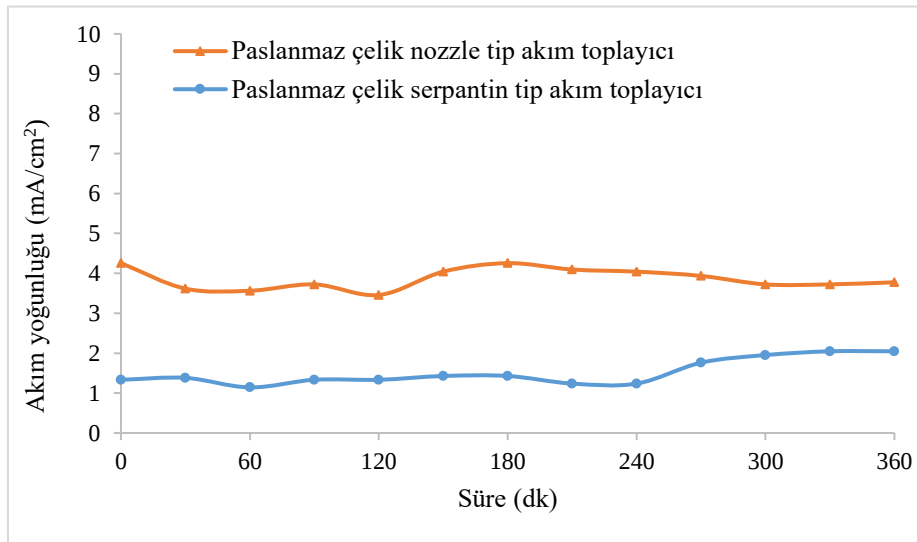
Kübik elektroliz hücresinde MET ile dört ayrı akım toplayıcı kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Burada hem akım toplayıcı materyalin etkisi hem de akım toplayıcının geometrisinin etkisi belirlenmiştir. Deneyler beş tekrarlı gerçekleştirilerek ortalaması alınmıştır. Serpantin ve nozzle tip paslanmaz çelik akım toplayıcı kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait akım yoğunluğu-potansiyel değişimi Şekil 5.60'ta verilmiştir.



Şekil 5.60. Farklı geometride paslanmaz çelik akım toplayıcıların kullanıldığı deney sistemleri için akım yoğunluğu-potansiyel değişimi

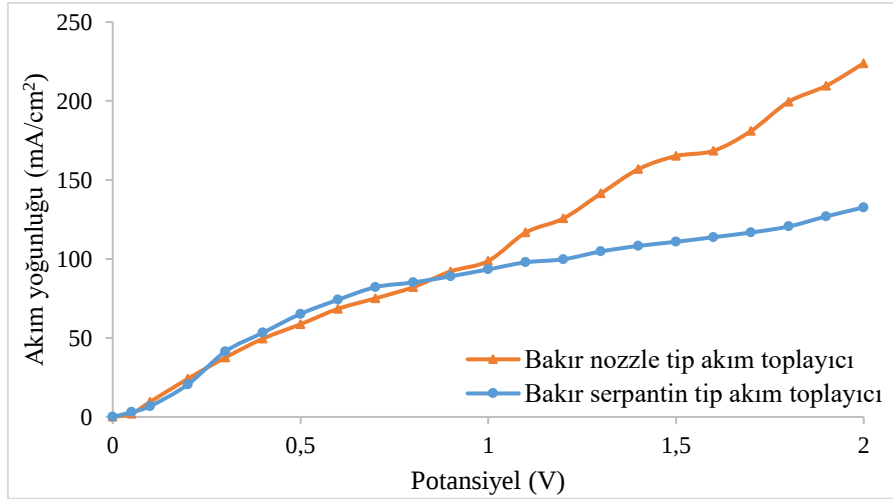
Nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Nozzle tip akım toplayıcı serpantin tip akım toplayıcıya göre daha düşük aktif alana ve diğer bir deyişle daha düşük açıklık oranına sahiptir. Nozzle tip akım toplayıcı MET'i destekleyen yüksek metalik alana sahiptir. Bu durum daha düşük omik direnç ve hücre temas direncine neden olmaktadır. Bu durum kaynaklı nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.

Paslanmaz çelik serpantin ve nozzle tip akım toplayıcıların kullanıldığı durumda 6 saatlik performans deneyleri sonuçları Şekil 5.61'de verilmiştir.



Şekil 5.61. Farklı geometride paslanmaz çelik akım toplayıcıların kullanıldığı deney sisteminde 2 V sabit potansiyelde 6 saatlik performans testi

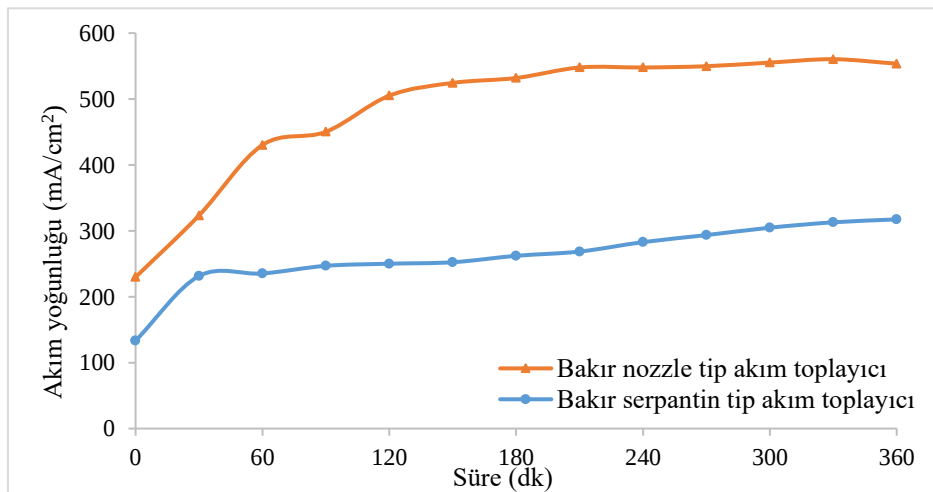
Şekil 5.61'deki sonuçlar anlık ölçülen akım yoğunluğu-potansiyel verileriyle uyumludur. 6 saatlik performans testi sonu ele alındığında nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda akım yoğunluğu değerleri %84 daha fazla bulunmuştur. Performans testi sonuçlarına göre nozzle tip akım toplayıcının kübik hücrede gerçekleşen gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında daha uygun olduğu görülmüştür. Aynı deneyler bakır akım toplayıcı kullanılarak tekrarlanmıştır. Serpantin ve nozzle tip bakır akım toplayıcı kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait akım yoğunluğu-potansiyel değişimi Şekil 5.62'de verilmiştir.



Şekil 5.62. Farklı geometride bakır akım toplayıcıların kullanıldığı deney sistemleri için akım yoğunluğu-potansiyel değişimi

Bakır akım toplayıcı kullanıldığı durumda paslanmaz çelik akım toplayıcı ile gerçekleştirilen deneye benzer olarak nozzle tip akım toplayıcı ile daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra bakır akım toplayıcı kullanıldığı durumda akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış görülmüştür. Akım yoğunluğu değerleri yaklaşık 100 kat artmıştır. Bu durumda doğrudan paslanmaz çelik ve bakırın elektriksel iletkenlikleri arasındaki yaklaşık 42 kat büyük farktan kaynaklanmaktadır.

Bakır serpantin ve nozzle tip akım toplayıcıların kullanıldığı durumda 6 saatlik performans deneyleri sonuçları Şekil 5.63'te verilmiştir.



Şekil 5.63. Farklı geometride bakır akım toplayıcıların kullanıldığı deney sisteminde 2 V sabit potansiyelde 6 saatlik performans testi

6 saatlik performans testi sonu ele alındığında nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda akım yoğunluğu değerleri %75 daha fazla bulunmuştur. Bu durumda incelenen akım toplayıcılar arasından bakır nozzle tip akım toplayıcı gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanması için en uygun akım toplayıcı olarak seçilmiştir.

Paslanmaz çelik ve bakır nozzle tip ve serpantin tip akım toplayıcıların kullanıldığı sistemde elde edilen gaz ürünlerin GC analiz sonuçları Çizelge 5.17’de verilmiştir. Oluşan kromatogram grafikleri ve yüzde bileşimler Ek-8’de yer almaktadır.

Çizelge 5.17. Paslanmaz çelik ve bakır malzemeden yapılan nozzle ve serpantin tip akım toplayıcı kullanılan sistemlerde elde edilen gaz ürünlerin GC sonuçlarının karşılaştırılması

No	Deney şartları	Katotta oluşan ürünler	Anotta oluşan ürünler	Katot pik alıkonma süresi	Anot pik alıkonma süresi	Katot pik alanı	Anot pik alanı
1	Paslanmaz çelik serpantin tip akım toplayıcı	H ₂	CO	1,90	3,73	1019	567
2	Paslanmaz çelik nozzle tip akım toplayıcı	H ₂	CO	1,98	3,08	1204	1110
3	Bakır serpantin tip akım toplayıcı	H ₂	CO	1,88	3,68	1477	1367
4	Bakır nozzle tip akım toplayıcı	H ₂	CO	2,18	3,58	2505	1385

Her iki durumda da katotta H₂, anotta CO oluşumu görülmüştür. MET kullanımıyla %100 H₂ oluşumu gerçekleşmiştir. Ana reaksiyon incelendiğinde anotta CO₂ oluşması beklenmektedir. Ancak 0,5 V civarında CO oluşmaktadır. Ortamda CO varlığı gliserin yapısındaki C-C bağının kırıldığı ve C3 ürünlerinde (gliseraldehit, dihidroksiaseton, gliserik asit vb.) düşük seçicilik olduğu anlamına gelmektedir [103].

Gaz analizleri incelendiğinde hem paslanmaz çelik hem de bakır akım toplayıcılar için nozzle tip kullanıldığı durumda daha çok H₂ oluşumu belirlenmiştir. Nozzle tip akım toplayıcılar ele alındığında bakır akım toplayıcı ile en yüksek akım yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Sonuçlar, deney sırasında elde edilen akım yoğunluğu değerleriyle uyumludur. Anot ve katot gaz ürünlerin pik alanlarına göre bakır malzemeden yapılmış nozzle tip akım toplayıcının gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırması için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın amacı, suyun elektrolizine alternatif olarak gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasıyla hidrojen üretimi gerçekleştirmektir. Bu amaç dahilinde çalışılan beş ayrı sistemde elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş, sistemde hidrojen üretimi incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan parametre çalışmalarıyla farklı çalışma koşulları altında sistemin performansı değerlendirilerek, gliserin elektro-oksidasyonu için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler ve bunların değerlendirilmesi sırasıyla deney sistem bazlı olarak aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;

1. İlk deney sistemi olan basit elektroliz hücresinde sistem olabilirliği incelenmiştir. Gliserin çözelti konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı, elektrot malzemesi, elektrolitik ortam, katkı malzemesi, karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe olmak üzere yedi parametre üzerinde çalışılmıştır. Basit ve çabuk sonuç veren bir sistem olması nedeniyle elde edilen sonuçlar çalışmanın ilerleyişi için önem taşımıştır. Çalışmada farklı koşullarda altında potansiyel uygulamalarıyla sistemden alınan akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri hidrojen oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. En yüksek akım yoğunluğu 0,4 M gliserin çözeltisi varlığında elde edilmiştir. Düşük konsantrasyonda çalışılması hem maliyet hem de çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılan Nafion membranın iletkenliğinin olumsuz etkilenmemesi açısından önemlidir. Çalışmada sıcaklığın artmasıyla anodun elektrokatalitik aktivitesinden kaynaklı akım yoğunluğu değerleri artmıştır. 80°C sabit sıcaklıkta gerçekleşen deneyde akım yoğunluğu değerleri deney sonunda yaklaşık %70 artmıştır. Basit elektroliz hücresinde, Zn/Zn elektrot çifti ve 0,04 M H₂SO₄ elektrolitik ortamı gliserin elektro-oksidasyonu için seçilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında farklı asit, asit-tuz ve tuz bileşimleri sistemde katkı malzemesi olarak kullanılmış ancak belirgin bir olumlu etki kaydedilememiştir. Sistemde elektrotlar farklı mesafelerde konumlandırılarak çalışılmıştır. 1 V'da elde edilen değerler baz alındığında elektrotlar arasındaki mesafenin 2 cm'den 6 cm'ye çıkmasıyla akım yoğunluğu değerlerinde %57'lik bir kayıp olmuştur. Bu nedenle çalışmanın ilerleyen aşamalarında MET ile çalışılarak elektrokatalizörlerin birbirine en yakın konumda olması sağlanmıştır.
2. İkinci sistem olan Hoffman elektroliz hücresinde gaz ürünler incelenmeye başlanmıştır. Basit elektroliz hücresi deneylerinden elde edilen sonuçlar ışığında gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasında oluşan gaz ürünlerin nicel ve nitel analizi

gerçekleştirilmiştir. GC analiz sonuçlarından elde edilen katot pik alanı değerlerine göre en yüksek hidrojen oluşumu Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumunda gerçekleşmiştir. 2 V potansiyel uygulandığı anda teorik H₂ üretim hızı 0,009 mL/dk olarak hesaplanmıştır. Hoffman elektroliz sisteminde Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda deneysel olarak H₂ üretim hızı 0,014 mL/dk bulunmuştur.

3. Üç elektrotlu sistem çalışmalarında voltametrik davranışlar kaydedilmiş ve sistem için gerekli voltaj tespiti yapılmıştır. Çalışmada CV yöntemi kullanılarak çalışma elektrodu ve elektrolitik ortam, tarama hızı ve potansiyel sınırların etkisi belirlenmiştir. Anodik bölgede yaklaşık 0,6 V'da ve katodik bölgede yaklaşık 0,2V'da elde edilen piklerin doğrudan gliserine özgü pikler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tarama hızının artmasıyla yavaş elektron transferi nedeniyle anodik yöndeki yükseltgenme pikinin şiddeti arttığı görülmüştür. 0,6 V'ta oluşan anodik pik, gliserin konsantrasyonunun artmasıyla belirgin şekilde artmıştır. Konsantrasyon ve pik akım değerleri analiziyle H₂SO₄'e bağlı reaksiyon derecesi 0,12, gliserine bağlı reaksiyon derecesi 1,98 bulunmuştur. Bu sonuçtan reaksiyon hızı ifadesinin gliserin konsantrasyonuna daha çok bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan faydalananarak Tafel eğrisi yardımıyla Toplam reaksiyon hız ifadesi,

$$j=88957[H_2SO_4]^{0,12} [C_3H_8O_3]^{1,98} e^{(\frac{0,18F}{RT}-n)} \text{ olarak geliştirilmiştir.}$$

4. Mevcut basit elektroliz hücresindeki kısıtlar nedeniyle farklı türlerde çözelti besleme çeşitliliğine sahip ve membran ile anot katot bölmeleri birbirinden ayrılabilir sistemde iki bölmeli elektroliz hücresi geliştirilmiştir. İki bölmeli hücrede membranlı ve membransız olarak çalışılmıştır. Membran kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Membran seçici geçirgen zar yapısında olduğundan H⁺ iyonlarının katoda doğrudan yönelimine olumlu etki sağlanmıştır. Anot ve katot bölmelerinde farklı katkı malzemelerinin etkisi incelenmiş bu kapsamda asidik katyonik iyon değiştirme reçinesi olan Amberlyst-15 ve biyodizel üretiminde gliserin ile birlikte oluşan Na₂SO₄ ortama eklenmiştir. Ancak H₂SO₄'e kıyasla istenen sonuçlar elde edilememiştir. Membranlı sistemde Nafion XL ve 117 membran ile çalışılmış, empedans ölçümleriyle membranların proton iletkenlikleri incelenmiştir. Membranın H⁺ transferi kolaylaştırıp performansını artırmak amacıyla şartlandırma işleminin etkisi incelenmiştir. En uygun ön işlemin Prosedür 3 olduğuna karar verilmiştir. 90°C

sıcaklıkta 1 V potansiyele karşılık gelen değerler membransız ve prosedür 3'e göre ön işlem yapılan membranlı sistemde karşılaştırıldığında, membranlı sistem yaklaşık %30 daha verimli bulunmuştur. Yapılan gaz analizleri de bu durumu destekler niteliktedir. Membransız sistemde çalışıldığı durumda, analiz sonuçlarına göre gaz ürün olarak H₂-CO-CO₂'den oluşan bir gaz karışımı elde edilirken membranlı sistemde katotta saf hidrojen oluşumu kaydedilmiştir. Yapılan performans testlerine göre oda sıcaklığı ve 2 V potansiyel çalışma şartı mevcut sistemde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için en uygun şart olarak belirlenmiştir. Yapılan AAS analizleri bu sonucu destekler nitelikte bulunmuştur. Uzun süreli performans deneylerine göre deney süresince ortamdaki gliserin harcanmasına bağlı olarak performans düşüşü görülmüştür. Yapılan FTIR analizi bu sonucu doğrulamaktadır. Elektroliz sonrası transmittansta oluşan birincil ve ikincil alkol grubuna ait piklerin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu durumdan kaynaklı sistem sürekli çözelti beslemeli hale getirilerek akım yoğunluğu değerlerinde %35 artış sağlanmıştır. Anot bölmesinde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H₂SO₄, katot bölmesinde 0,04 M H₂SO₄ varlığında prosedür 3'e göre ön işlem görmüş Nafion XL membran kullanıldığı durumda kütle akış ölçer ile yapılan ölçümde katotta 0,2 mL/dk H₂ oluşumu ölçülmüştür. Bu koşullarda verim %64 olarak hesaplanmıştır.

5. İki bölmeli elektroliz hücresinde MET kullanılamaması gibi kısıtlardan dolayı nihai deney sistemi olan kübik elektroliz hücresine geçilmiştir. İki bölmeli elektroliz hücresinde Nafion 117 membran kullanıldığı durumda 1 V'a karşılık 1,5 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilirken, kübik elektroliz hücresinde aynı durumda 4,9 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu durum da doğrudan elektrotlar arası mesafe ile ilişkilendirilmiştir. Sistem membransız ve Nafion 117, Nafion XL kullanıldığı durumda çalıştırılmış, Nafion 117 membran kullanıldığı durumda proton iletkenliğinden kaynaklı daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiğinden MET uygulaması için Nafion 117 membran seçilmiştir. MET uygulamasına geçilmeden farklı elektrot çiftleri gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasında çalışılmış 1 V'da elde edilen akım yoğunluğu değerleri Zn/Pt elektrot çiftinin kullanılması durumunda Zn/Zn çiftinin kullanılması durumuna göre %24 artmıştır. GC analizi sonuçlarına göre MET kullanımıyla %100 H₂ oluşumu gerçekleşmiştir. Ayrıca katotta Pt elektrot kullanıldığı durumda en yüksek H₂ oluşumu elde edilmiştir. Bu doğrultuda MET oluşturulması amacıyla katot için 5,7 mg/cm² %10 Pt/C (0,57 mg/cm² Pt), anot için 5 mg/cm² Zn yüklemesi gerçekleştirilmiştir. SEM analizi sonuçlarına göre yükleme işleminin başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Oluşturulan MET ile farklı akım toplayıcılar kullanılarak

hem akım toplayıcı materyalin etkisi hem de akım toplayıcının geometrisinin etkisi incelenmiştir. Nozzle tip akım toplayıcı serpantin tip akım toplayıcıya göre paslanmaz çelikte ve bakırda sırasıyla %84 ve %75 daha yüksek akım yoğunluğu değeri vermiştir. Ayrıca genel olarak bakır akım toplayıcı kullanıldığı durumda akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış görülmüştür. Bu durumda doğrudan paslanmaz çelik ve bakırın elektriksel iletkenlikleri arasındaki yaklaşık 42 kat büyük farktan kaynaklanmaktadır.

Çalışma boyunca tüm sistemlerde gerçekleştirilen deneyler karşılaştırıldığında ve elde edilen sonuçlar ele alındığında, kübik elektroliz hücresinde anotta 0,4 M gliserin, 0,04 M H_2SO_4 ve katotta 0,04 M H_2SO_4 varlığında, prosedür 3'e göre ön işlem uygulanmış Nafion XL membran içeren katot için 5,7 mg/cm² %10 Pt/C (0,57 mg/cm² Pt), anot için 5 mg/cm² Zn yüklü MET ile nozzle tip bakır akım toplayıcı kullanılmasıyla oda sıcaklığında 240 rpm karıştırma hızında gerçekleşen deney en uygun koşul olarak belirlenmiştir. Özellikle kübik elektroliz hücresi deneylerinde bakır tip akım toplayıcı kullanılmasıyla akım yoğunluğu değerlerinde belirgin artış kaydedilmiştir. Sistemde MET kullanımıyla %100 H_2 oluşumu gerçekleşmiştir. Buharla yeniden yapılandırma gibi gliserinden hidrojen üretimi yöntemleriyle karşılaştırıldığında saf H_2 eldesiyle elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen oluşumu oldukça avantajlı konumdadır.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar hem hidrojen teknolojisine katkı sağlarken hem de atık konumundaki gliserinin değerlendirilmesi anlamında atık yönetimi açısından katkı sağlamıştır. Çalışma ile gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanması ile hidrojen üretimi için sistem iyileştirmesi yapılarak en uygun ve en çok hidrojen üretiminin gerçekleştiği koşullar belirlenmiştir.

Çalışmada MET uygulamasının avantajı görülmüştür. Katotta kullanılan Pt/C elektrokatalizörün pahalı olması ve maddi kısıtlar nedeniyle %10'luk Pt içerikli bileşim kullanılmıştır. MET'de farklı ve daha yüksek metal içerikli elektrokatalizörlerle çalışılarak hidrojen üretiminin artırılması önerilmektedir. Ayrıca akım toplayıcı materyalinin sistemden elde edilen akım yoğunluğu değerlerine büyük etkisi olduğu görülmüştür. Bu nedenle yüksek elektriksel iletkenliğe sahip farklı metallerin akım toplayıcıları olarak bu tarz sistemlerde incelenmesi önerilmektedir. Çalışmada membranlı ve membransız, küçük ve

büyük hacimde farklı deney sistemlerinde çalışılmış ve deney sisteminin, elektrotlar arası mesafenin gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanmasına önemli etkisi görülmüştür. İleriki çalışmalarda özellikle deney sistemi tasarımına önem verilerek ve deney sisteminde ölü alanlardan kaçınarak çalışılması önerilmektedir. Sistem tasarımında çözelti akış kanalları içeren PEM elektrolizör tipi bir tasarım ile çalışılarak sistem veriminin artırılması ve H₂'nin basınçlandırılması sağlanabilir. Ayrıca sürekli çözelti beslemesinin sistem üzerinde olumlu etkisi kaydedilmiştir. Bu nedenle endüstriyel boyutlu çalışmalarda sistemin sürekli besleme olarak çalıştırılması önerilmektedir. Tez çalışması kapsamında çalışılan gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılanması ile hidrojen üretimi, işletme koşullarının seçiciliği ve verimliliği açısından alternatif kaynaklardan yenilikçi yöntemlerle hidrojen üretimini ticarileştirmek amacıyla gelecek için umut verici bir seçenek olarak sunulmaktadır.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Global biofuel production in 2019 and forecast to 2025. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-biofuel-production-in-2019-and-forecast-to-2025>, Son Erişim Tarihi: 23.11.2022.
2. Vigier, F., Coutanceau, C., Perrard, A., Belgsir, E., and Lamy, C. (2004). Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(4), 439-446.
3. Etesami, M., and Mohamed, N. (2011). Catalytic application of gold nanoparticles electrodeposited by fast scan cyclic voltammetry to glycerol electrooxidation in alkaline electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 4676-4689.
4. Körner, A., Tam, C., Bennett, S., and Gagné, J. (2015). Technology roadmap-hydrogen and fuel cells. *International Energy Agency (IEA): Paris, France*.
5. Chen, Y., Lavacchi, A., Miller, H., Bevilacqua, M., Filippi, J., and Innocenti, M., (2014). Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. *Nature Communications*, 5(1), 1-6.
6. Şahin, M. (2006). *Hidrojen enerjisi teknolojileri*. (UHK 2006 Özel Baskısı). Ankara: Anıl Yayınları, 1-3.
7. Ellabban, O., Abu-Rub, H., and Blaabjerg, F. (2014). Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748-764.
8. Uysal, B. Z. (2022). Karbon vergisi-adil yaklaşım ile. *Yenienerji*, 15(87), 30-38.
9. Ünalın, S. (2002). Alternatif enerji kaynakları ders notları. Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.
10. Erdener, H., Gür N., Erkan, S., Şengül, E., Eroğlu, E., Baç, N. (2013). *Sürdürülebilir enerji ve hidrojen* (Üçüncü Baskı). Ankara: ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, 24.
11. Midilli, A., Dincer, I., and Ay, M. (2006). Green energy strategies for sustainable development. *Energy Policy*, 34(18), 3623-3633.
12. Penner, S. (2006). Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, 31(1), 33-43.
13. Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M., and Vellone, R. (2001). Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 171-187.
14. Özcan, B. (2008). Sürdürülebilir kalkınma ve hidrojen enerjisi. *Humanities Sciences*, 3(2), 152-160.
15. Jaecker-Voirol, A., Durand, I., Hillion, G., Delfort, B., and Montagne, X. (2008). Glycerin for new biodiesel formulation. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 63(4), 395-404.

16. Morrison, L. (1994). *Glycerol. Encyclopedia of chemical technology*. New York, US: Wiley, 921-932.
17. Uysal, B. Z. (2006). Biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırılması ve değerlendirilmesi. *Biyoyakıt Dünyası*, 2, 22-24.
18. Bolat, P., and Thiel, C. (2014). Hydrogen supply chain architecture for bottom-up energy systems models. Part 2: Techno-economic inputs for hydrogen production pathways. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(17), 8898-8925.
19. Lehnert, K., and Claus, P. (2008). Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*, 9(15), 2543-2546.
20. Özgür D. (2008). *Gliserinden sıvı faz katalitik reforming yöntemi ile hidrojen üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 63.
21. Bowker, M., Davies, P. R., and Al-Mazroai, L. S. (2009). Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. *Catalysis Letters*, 128(3), 253-255.
22. Avasthi, K. S., Reddy, R. N., and Patel, S. (2013). Challenges in the production of hydrogen from glycerol—a biodiesel byproduct via steam reforming process. *Procedia Engineering*, 51, 423-429.
23. Adhikari, S., Fernando, S. D., and Haryanto, A. (2008). Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. *Renewable Energy*, 33(5), 1097-1100.
24. Sánchez, E. A., D'Angelo, M. A., and Comelli, R. A. (2010). Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5902-5907.
25. Dou, B., Wang, C., Song, Y., Chen, H., and Xu, Y. (2014). Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol. *Energy Conversion and Management*, 78, 253-259.
26. Iriondo, A., Cambra, J., Güemez, M., Barrio, V., Requies, J., Sánchez-Sánchez, M., and Navarro, R. (2012). Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 7084-7093.
27. Lin, Y.-C. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(6), 2678-2700.
28. Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., Da Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., and Ferracin, R. J. (2016). Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 259-266.
29. Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Paengjuntuek, W., and Assabumrungrat, S. (2010). Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *International Journal of hydrogen energy*, 35(13), 6617-6623.

30. Caravaca, A., Sapountzi, F., de Lucas-Consuegra, A., Molina-Mora, C., Dorado, F., and Valverde, J. (2012). Electrochemical reforming of ethanol–water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(12), 9504-9513.
31. Marshall, A., and Haverkamp, R. (2008). Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4649-4654.
32. Sasikumar, G., Muthumeenal, A., Pethaiah, S. S., Nachiappan, N., and Balaji, R. (2008). Aqueous methanol eletrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21), 5905-5910.
33. Smith, J. M., Ness Van, H. C. and Abbott, M. M. (1950). *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (Seventh Edition). New York:McGraw-Hill, 716.
34. Tuleushova, N., Holade, Y., Cornu, D., and Tingry, S. (2022). Glycerol electro-reforming in alkaline electrolysis cells for the simultaneous production of value-added chemicals and pure hydrogen–Mini-review. *Electrochemical Science Advances*, e2100174.
35. Gonçalves, R., Triaca, W., and Rabockai, T. (1985). The potentiodynamic electrooxidation of glycerol on platinized platinum electrodes. *Analytical Letters*, 18(8), 957-973.
36. Bambagioni, V., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Filippi, J., Lavacchi, A., and Marchionni, A. (2010). Self-sustainable production of hydrogen, chemicals, and energy from renewable alcohols by electrocatalysis. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 3(7), 851-855.
37. de Paula, J., Nascimento, D., and Linares, J. J. (2015). Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(7), 689-700.
38. Gomes, J. F., and Tremiliosi-Filho, G. (2011). Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. *Electrocatalysis*, 2(2), 96-105.
39. Muneeb, O., Estrada, J., Tran, L., Nguyen, K., Flores, J., Hu, S., . . . Haan, J. L. (2016). Electrochemical oxidation of polyalcohols in alkaline media on palladium catalysts promoted by the addition of copper. *Electrochimica Acta*, 218, 133-139.
40. Marchionni, A., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Chen, Y. X., Filippi, J., and Fornasiero, P. (2013). Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C anodes in direct alcohol fuel cells. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 6(3), 518-528.
41. Yahiro, H., Matsunaga, Y., Asamoto, M., and Yamaji, T. (2009). Low Potential Electrolysis of Aqueous Glycerin Using Polymer Electrolyte Membrane. *Electrochemical Society Transactions*, 25(1), 1943.

42. Pulido, D. Q., Kortenaar, M., Hurink, J., and Smit, G. (2017). A practical approach in glycerol oxidation for the development of a glycerol fuel cell. *Trends in Green Chemistry*, 3(1), 5.
43. Han, B., Steen III, S. M., Mo, J., and Zhang, F.-Y. (2015). Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(22), 7006-7016.
44. Kwon, Y., Schouten, K. J. P., and Koper, M. T. (2011). Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. *ChemCatChem*, 3(7), 1176-1185.
45. Binder, H., Köhling, A., Krupp, H., Richter, K., and Sandstede, G. (1965). Fuel Cell Systems. *Advances in Chemistry Series*, 47, 269.
46. Gomes, J., Garcia, A., Gasparotto, L., De Souza, N., Ferreira, E., Pires, C., and Tremiliosi-Filho, G. (2014). Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. *Electrochimica Acta*, 144, 361-368.
47. Selembo, P. A., Perez, J. M., Lloyd, W. A., and Logan, B. E. (2009). High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(13), 5373-5381.
48. Kondo, T. Kamikawa, M., Oka, K., Matsuo, T., Tanto, M. (2013). U.S. Patent No. 2014/0114095. Tokyo, Hitachi, Ltd.,
49. Mabbott, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697.
50. Doña Rodríguez, J. M., Herrera Melián, J. A., and Pérez Peña, J. (2000). Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 77(9), 1195.
51. Rand, D., and Woods, R. (1972). A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 35(1), 209-218.
52. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., and Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
53. Çekirdek P. (2005). *Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35.
54. Beltrán-Prieto, J. C., Slavík, R., and Kolomazník, K. (2014). Electrooxidation of glycerin by potential sweep technique and controlled potential electrolysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(12), 6910-6923.

55. Bard, A. J., Faulkner, L. R., and White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons, 87-107.
56. Sönmez Y. (2011). *Fülvik asit prosesinin geliştirilmesi ve tasarımı*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 76.
57. Lee C. S. (2016). *Study of glycerol electrochemical conversion into added-value compounds*. Doktora Tezi, Université de Toulouse, Fransa, 17.
58. İnternet: ANafion XL Properties. (2022). URL: <https://www.fuelcellsetc.com/store/DS/Nafion-XL-properties.pdf> ; BNafion 115-117 Properties. (2022). from <https://www.fuelcellsetc.com/store/DS/n115-n117-properties.pdf>, Son Erişim Tarihi: 23.11.2022.
59. Liu, Y., Wang, H., Xiang, Y., and Lu, S. (2018). The effect of Nafion membrane thickness on performance of all tungsten-cobalt heteropoly acid redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 392, 260-264.
60. Lin, Q., Sun, X., Chen, X., and Shi, S. (2019). Effect of pretreatment on microstructure and mechanical properties of Nafion™ XL composite membrane. *Fuel Cells*, 19(5), 530-538.
61. Yuan, X.-Z., Zhang, S., Wang, H., Wu, J., Sun, J. C., and Hiesgen, R. (2010). Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses: Part I. In situ diagnosis. *Journal of Power Sources*, 195(22), 7594-7599.
62. Pujiastuti, S., and Onggo, H. (2016). Effect of various concentration of sulfuric acid for Nafion membrane activation on the performance of fuel cell. *AIP Conference Proceedings*, 1711(1), 1-6.
63. Kusoglu, A., Savagatrup, S., Clark, K. T., and Weber, A. Z. (2012). Role of mechanical factors in controlling the structure–function relationship of pfsa ionomers. *Macromolecules*, 45(18), 7467-7476.
64. Napoli, L., Lavorante, M., Franco, J., Sanguinetti, A., and Fasoli, H. (2013). Effects on nafion® 117 membrane using different strong acids in various concentrations. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 16(3), 151-156.
65. Cloutier, C. R., and Wilkinson, D. P. (2010). Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 3967-3984.
66. Kuwertz, R., Kirstein, C., Turek, T., and Kunz, U. (2016). Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science*, 500, 225-235.
67. Zhang, J., Shangguan, L., Shuang, S., and Dong, C. (2013). Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and methanol on Ni (OH)₂/Ni electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 49(9), 888-894.

68. Liu, C., Hirohara, M., Maekawa, T., Chang, R., Hayashi, T., and Chiang, C.-Y. (2020). Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst–CuO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118543.
69. Oliveira, V., Morais, C., Servat, K., Napporn, T., Tremiliosi-Filho, G., and Kokoh, K. B. (2013). Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium–Identification of the reaction products. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703, 56-62.
70. Lin, Q., Wei, Y., Liu, W., Yu, Y., and Hu, J. (2017). Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 1403-1411.
71. Oliveira, V., Morais, C., Servat, K., Napporn, T., Tremiliosi-Filho, G., and Kokoh, K. (2014). Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 117, 255-262.
72. Habibi, B., and Delnavaz, N. (2016). Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni–Cu and Ni–Co) nanoparticles in alkaline media. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(38), 31797-31806.
73. Jung, C. Y., Kim, W. J., and Yi, S. C. (2012). Optimization of catalyst ink composition for the preparation of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell using the decal transfer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 18446-18454.
74. Bladergroen, B., Su, H., Pasupathi, S., and Linkov, V. (2012). *Overview of membrane electrode assembly preparation methods for solid polymer electrolyte electrolyzer*, (First Edition). Croatia: InTech, 45-60.
75. Jalani, N. H., and Datta, R. (2005). The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion®. *Journal of Membrane Science*, 264(1-2), 167-175.
76. Elias, K., and Kurek, H. (2014). Principles of high performance membrane electrode assembly fabrication. *Worcester Polytechnic Institute*, 188, 317-326.
77. Devrim, Y., Erkan, S., Bac, N., and Eroglu, I. (2012). Improvement of PEMFC performance with Nafion/inorganic nanocomposite membrane electrode assembly prepared by ultrasonic coating technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16748-16758.
78. Kocha S. (2003). Principles of MEA preparation. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, pp. 2770-2789.
79. Jung, H. Y., and Kim, J. W. (2012). Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12580-12585.

80. Larouche, N., Chenitz, R., Lefèvre, M., Proietti, E., and Dodelet, J. P. (2014). Activity and stability in proton exchange membrane fuel cells of iron-based cathode catalysts synthesized with addition of carbon fibers. *Electrochimica Acta*, 115, 170-182.
81. Durmuş, G. N. B., Colpan, C. O., and Devrim, Y. (2022). Investigation of the performance of high-temperature electrochemical hydrogen purification from reformat gases. *International Journal of Energy Research*, 46(8), 11443-11455.
82. Yuan, W., Tang, Y., Yang, X., and Wan, Z. (2012). Toward using porous metal-fiber sintered plate as anodic methanol barrier in a passive direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13510-13521.
83. Kuan, Y.-D., Chang, J.-Y., and Lee, S. M. (2011). Experimental investigation of the effect of free openings of current collectors on a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(2), 717-728.
84. Zhang, F., Merrill, M. D., Tokash, J. C., Saito, T., Cheng, S., and Hickner, M. A. (2011). Mesh optimization for microbial fuel cell cathodes constructed around stainless steel mesh current collectors. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1097-1102.
85. Mallick, R. K., Thombre, S. B., and Shrivastava, N. K. (2015). A critical review of the current collector for passive direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 285, 510-529.
86. Ralls, K., Courtney, T. H., and Wulff, J. (1976). *Introduction to materials science and engineering*: John Wiley & Sons, Inc, 893-895.
87. Shrivastava, N. K., Thombre, S. B., and Motghare, R. V. (2014). Wire mesh current collectors for passive direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 272, 629-638.
88. Tawfik, H., Hung, Y., and Mahajan, D. (2007). Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review. *Journal of Power Sources*, 163(2), 755-767.
89. Tang, Y., Yuan, W., Pan, M., Tang, B., Li, Z., and Wan, Z. (2010). Effects of structural aspects on the performance of a passive air-breathing direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5628-5636.
90. Braz, B., Moreira, C., Oliveira, V., and Pinto, A. (2019). Effect of the current collector design on the performance of a passive direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 300, 306-315.
91. Yuan, W., Tang, Y., Wan, Z., and Pan, M. (2011). Operational characteristics of a passive air-breathing direct methanol fuel cell under various structural conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), 2237-2249.
92. Song, S., Wang, G., Zhou, W., Zhao, X., Sun, G., and Xin, Q. (2005). The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *Journal of Power Sources*, 140(1), 103-110.

93. Gördesel, M., Zıraman, D. U., Doğan, M., ve Uysal, B. Z. (2020). Gliserinden Elektrokimyasal Yeniden Yapılandırma Yöntemiyle Hidrojen Üretimine Farklı Parametrelerin Etkisi. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 8(2), 439-450.
94. Borah, D., Müller, M., and Lehnert, W. (2017, March). *PEM Water Electrolysis Modeling and Simulation: A Comprehensive Review. Paper presented at the 14th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation*, Karlsruhe, Germany.
95. Garcia, A. C., Birdja, Y. Y., Tremiliosi-Filho, G., and Koper, M. T. (2017). Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. *Journal of Catalysis*, 346, 117-124.
96. Yıldız G. (1993). *Gliserolün elektrooksidasyonunda Pd ve Pd bazlı elektrotların katalitik özelliklerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 71.
97. Roquet, L., Belgsir, E., Léger, J.-M., and Lamy, C. (1994). Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. *Electrochimica Acta*, 39(16), 2387-2394.
98. Velázquez-Palenzuela, A., Centellas, F., Garrido, J. A., Arias, C., Rodríguez, R. M., Brillas, E., and Cabot, P. L. (2011). Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt–Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(7), 3503-3512.
99. Yıldız, M. G., Yörük, Ö., Uysal, D., Doğan, Ö. M., and Uysal, B. Z. (2022). Parametric study on electrochemical reforming of glycerol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40196-40203.
100. Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P., and Koper, M. T. (2012). Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. *American Chemical Society Catalysis*, 2(5), 759-764.
101. Ishiyama, K., Kosaka, F., Shimada, I., Oshima, Y., and Otomo, J. (2013). Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 225, 141-149.
102. Avramov, S., Lefterova, E., Penchev, H., Sinigersky, V., and Slavcheva, E. (2016). Comparative study on the proton conductivity of perfluorosulfonic and polybenzimidazole based polymer electrolyte membranes. *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 43-50.
103. Coutanceau, C., Baranton, S., and Kouamé, R. S. B. (2019). Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: a short overview. *Frontiers in Chemistry*, 7, 100.

EKLER

EK-1. Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Bir hücreye uygulanan Faradaik akım ve elektroliz hızı arasındaki ilişki Eş. 1.1 ve 1.2’de verilmiştir.

$$i \text{ (amper)} = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{\text{coulombs}}{s} \right) \quad (1.1)$$

$$\frac{Q}{nF} \left(\frac{\text{coulombs}}{\text{mol}} \right) = N \quad (1.2)$$

n elektrot reaksiyonunda harcanan stokiometrik elektron sayısı, F Faraday sabiti olarak gösterilmiştir. Elektroliz hız ifadesi Eş. 1.3’te verilmiştir.

$$\boxed{\text{Hız} \left(\frac{\text{mol}}{s} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF}} \quad (1.3)$$

Bir elektrot reaksiyonunu yorumlamak, genellikle çözelti veya gaz fazında meydana gelen bir reaksiyonu yorumlamaktan daha karmaşıktır. Çözelti veya gaz fazında meydana gelen reaksiyon, tüm ortam içerisinde uniform bir şekilde meydana geldiği için homojen reaksiyondur. Fakat, elektrot prosesi, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleştiğinden heterojen bir reaksiyondur. Heterojen reaksiyonda hız, elektroda ve çeşitli yüzey etkilerine gerçekleşen kütle transferine ve genel kinetik değişkenlerine bağlıdır.

Elektrot reaksiyonları heterojen olduğundan dolayı, bunların reaksiyon hızları genellikle mol/s-birim yüzey alanı olarak ifade edilir.

$$\boxed{\text{Hız} \left(\frac{\text{mol}}{s \cdot \text{cm}^2} \right) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}} \quad (1.4)$$

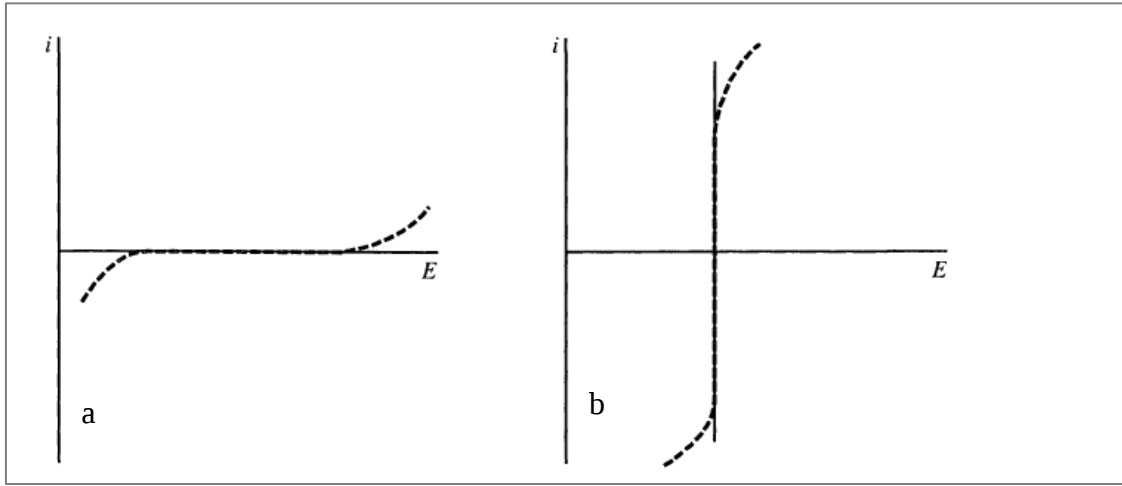
Eş. 1.4’te i akım, j akım yoğunluğu olarak gösterilmektedir. Elektrot reaksiyonu hakkında bilgi genellikle potansiyel cinsinden akım verileri (i-E eğrileri) ile elde edilir.

Eğer bir hücrede belirli bir denge potansiyeli varsa, bu potansiyel sistem için önemli bir referanstır. Elektrot potansiyelinin (yani hücre potansiyelinin) faradaik akım değerine bağlı olarak denge potansiyelinden uzaklığı polarizasyon olarak tanımlanır. Polarizasyonun büyüklüğü overpotential (aşırı gerilim) (η) ile ölçülür. Overpotansiyel eşitliği Eş. 1.5’te verilmiştir.

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.5)$$

Yatışkın durumda elde edilen potansiyel-akım eğrileri polarizasyon eğrileri olarak adlandırılır. İdeal polarize elektrot, çok çok küçük bir akım değişiminde, çok büyük bir potansiyel farkı gösterir (Şekil 1.1.a). Dolayısıyla, ideal polarize olabilirlik (polarizability), i - E eğrisinde yatay bölgeyle karakterize edilir. Elektrodun yükseltgenmesi veya indirgenmesiyle elde edilen potansiyel değerinin, denge potansiyel değerine yakın olmasını sağlayabilen bir maddeye depolizer adı verilir.



Şekil 1.1. (a) İdeal polarize olabilen, (b) ideal polarize olamayan elektrot için akım-potansiyel eğrileri

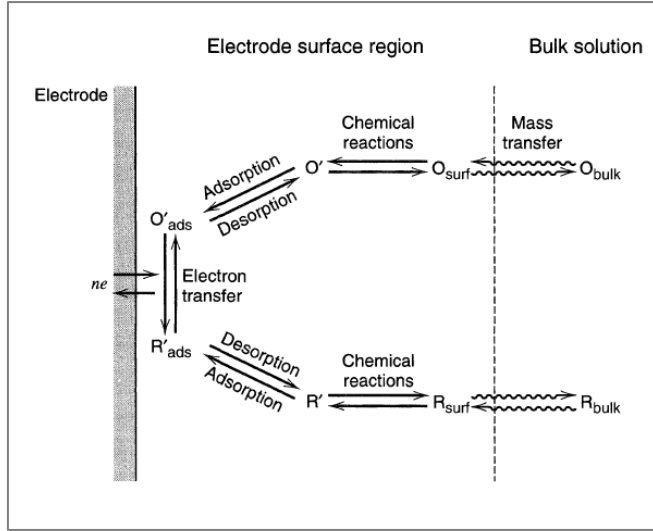
İdeal nonpolarize olabilir (nonpolarizable) elektrot (ya da ideal depolarized electrode- ideal depolarize elektrot) ise, büyük akım değişimine karşılık potansiyel değişimi göstermeyen elektrot tipidir (Şekil 1.1.b). Apolarizebilite (nonpolarizability), i - E eğrilerinde düşey bölge ile tanımlanır.

1. Elektrot Reaksiyon Hızını ve Akımı Etkileyen Faktörler

Eş. 1.6'da verilen gibi bir toplu elektrot reaksiyonu değerlendirildiğinde, Şekil 1.2'deki mekanizma üzerinden reaksiyon yürümektedir.



EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi



Şekil 1.2. Genel elektrot reaksiyon mekanizması

Burada reaksiyon, çözülmüş okside türlerin (O) indirgenmiş forma (R) dönüşümüne neden olan bir seri adımlardan oluşmaktadır. Genel olarak, akım (veya elektrot reaksiyon hızı), aşağıda verilen proseslerin hızları tarafından yönetilmektedir:

1. Kütle transferi (örneğin, O türlerinin yığın çözeltiden elektrot yüzeyine transferi)
2. Elektrot yüzeyinde elektron transferi
3. Meydana gelen reaksiyonlar veya bunu takip eden elektron transferi. (bunlar homojen prosesler –protonlama veya dimerleşme gibi, veya elektrot yüzeyinde heterojen prosesler (katalitik bozunma gibi))
4. Diğer yüzey reaksiyonları – adsorpsiyon, desorpsiyon, kristalleşme (electrodeposition)

Bu proseslerden bazılarının hız sabitleri (elektrot yüzeyine elektron transferi veya adsorpsiyon gibi) potansiyele bağlıdır.

2. Elektrot Reaksiyon Kinetiği

Daha önceden de belirtildiği gibi, bir elektrotun net reaksiyon hızı (v), Eş. 1.7'de görüldüğü üzere akımla doğrudan orantılıdır.

$$v = i/nFA$$

(1.7)

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Reaksiyon hızı, özellikle potansiyelin bir fonksiyonudur. Dolayısıyla, arayüzey yük-transfer dinamiğinin anlaşılması için potansiyele bağlı hız sabitlerinin elde edilmesi gerekmektedir.

Eş. 1.8’de verilen gibi bir elementer homojen reaksiyonda;



İleri yönlü reaksiyon hızı v_f (M/s);

$$v_f = k_f C_A \quad (1.9)$$

Geri yönlü reaksiyon hızı;

$$v_b = k_b C_B \quad (1.10)$$

Hız sabitleri olan k_f ve k_b s^{-1} birimine sahiptir. A ve B’nin net dönüşüm hızı Eş. 1.11’deki gibi ifade edilir.

$$v_{net} = k_f C_A - k_b C_B \quad (1.11)$$

Dengede, net dönüşüm hızı 0 olacağından;

$$\frac{k_f}{k_b} = K = \frac{C_B}{C_A} \quad (1.12)$$

Kinetik teorisi, termodinamiğe uygun olarak belirli bir konsantrasyon oranında bir dengenin varlığını göstermektedir. Kinetik, dengeye yaklaşma ve dengedeki dinamik korunmayı içermekte olup sistemdeki kütle akışındaki evrilmeyi tanımlamaktadır. Termodinamik ise sadece dengeyi tanımlamaktadır ve dengenin korunması için gerekli olan mekanizmayı açıklamaz. Yukarıdaki reaksiyonda dengeyi sağlama koşulu A’nın B’ye veya B’nin A’ya 0’a eşit olmayan dönüşüm oranlarıdır. Reaksiyonun değişim hızı (v_0) Eş.1.13’te verilmiştir. Reaksiyon değişim hızı, elektrot kinetiğinde önemli bir rol oynar.

$$v_0 = k_f(C_A)_{eq} = k_b(C_B)_{eq} \quad (1.13)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Çoğu çözelti-faz reaksiyonlarında hız sabiti sıcaklıkta değişim göstermektedir; genellikle $\ln k$ değerleri $1/T$ ile doğrusal değişim gösterir ve bu ilişki Eş. 1.14'te verilen Arrhenius denklemi ile gösterilir.

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (1.14)$$

Burada, E_A aktivasyon enerjisi (reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji bariyeri), A ise frekans faktörüdür.

Elektrot reaksiyonlarda ise, denge Nernst denklemi ile ifade edilir. Bu denklem, elektrot potansiyeli ve yığın konsantrasyonları arasında ilişkiyi sağlar. Eş. 1.15'te verilen genel bir reaksiyon denklemi için,



Nernst denklemi Eş. 1.16'daki gibi yazılır.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (1.16)$$

Burada, C_O^* ve C_R^* yığın konsantrasyonları, $E^{0'}$ ise formal potansiyeldir. Burada E^0 (standart potansiyel) yerine formal potansiyel kullanılmıştır. Formal potansiyel, standart potansiyelin aktivite katsayıları ve ortamdaki bazı kimyasal etkilerin dikkate alınarak düzenlenmiş formudur.

Akımın potansiyel üzerindeki etkisi daha önce de açıklandığı gibi birtakım ortam koşullarına bağlıdır. Genellikle elektrotların elektrot yüzeyine transfer hızının, akıma tamamen veya kısmen sınırlayıcı etkisi vardır. Bu tip sınırlamalar, arayüzey kinetiğinin kapsamında değildir. Bu noktada bahsedilen sınırlamalar, düşük akım değerleri ve kütle transferinin belirleyici bir faktör olmadığı etkin karıştırma durumlarıdır. Burada, arayüzey dinamiği kontrolünde sistem söz konusudur. Yapılan çalışmalarda, akım, overpotential'ın (η) üssel fonksiyonuyla ilişkilidir.

$$\eta = a + b \log (i) \quad (1.17)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Burada a ve b Tafel sabitleridir ve denklemleri Eş. 1.18'de verilmiştir.

$$a = \frac{2.303 RT}{\alpha F} \log(i_0) \quad \text{ve} \quad b = \frac{-2.303 RT}{\alpha F} \quad (1.18)$$

Bu ilişki, Tafel denklemi olarak bilinmektedir.

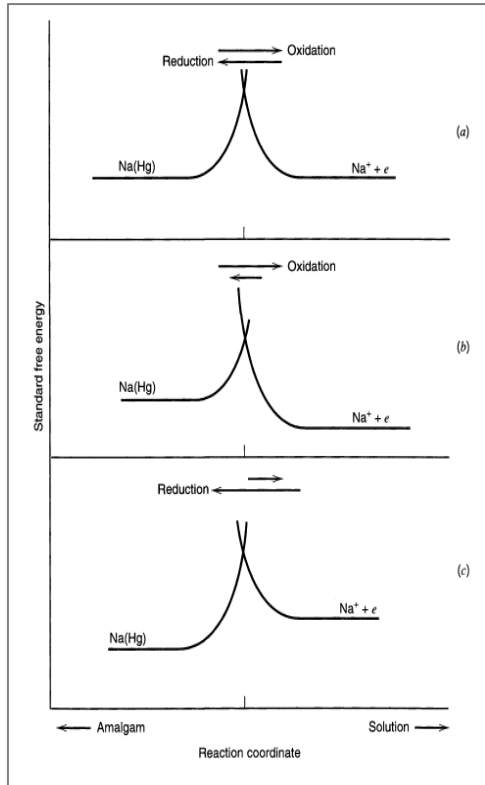
Yukarıda verilen reaksiyonda ileri yönlü hız (v_f), O'nun yüzey konsantrasyonunun fonksiyonudur. Elektrot yüzeyinden uzaklık x ile gösterilecekse, herhangi bir t zamanında konsantrasyon $C_O(x,t)=C_O(0,t)$ olarak ifade edilebilir. Reaksiyon hız ifadesi bu durumda Eş. 1.19'deki gibi olmaktadır.

$$v_f = k_f C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (1.19)$$

İleri yönlü reaksiyon, indirgenme reaksiyonu olduğu için katodik akım i_c , v_f ile doğru orantılıdır. Benzer şekilde, geri yönlü reaksiyon için ifade Eş. 1.20'deki gibidir. Burada, i_a , anodik akımdır.

$$v_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (1.20)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi



Şekil 1.3. Faradaik proseslerde standart serbest enerji değişiminin şekilsel gösterimi (a) dengeye denk gelen potansiyelde (b) dengeden daha pozitif bir potansiyelde (c) dengeden daha negatif bir potansiyelde

Dolayısıyla, net reaksiyon hız ifadesi Eş. 1.21’de verildiği şekilde oluşturulur.

$$v_{\text{net}} = v_f - v_b = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (1.21)$$

Ve sonuç olarak;

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t)] \quad (1.22)$$

Heterojen reaksiyon hızları, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ birimindedir. Dolayısıyla heterojen reaksiyonların hız sabitleri cm/s biriminde olmak zorundadır (eğer konsantrasyonlar mol/cm^3 cinsinden ifade edilirse). Reaksiyon yalnızca elektrot-ortam arayüzeyinde meydana geldiği için, bu noktadaki konsantrasyonlar, yığın konsantrasyondan farklıdır.

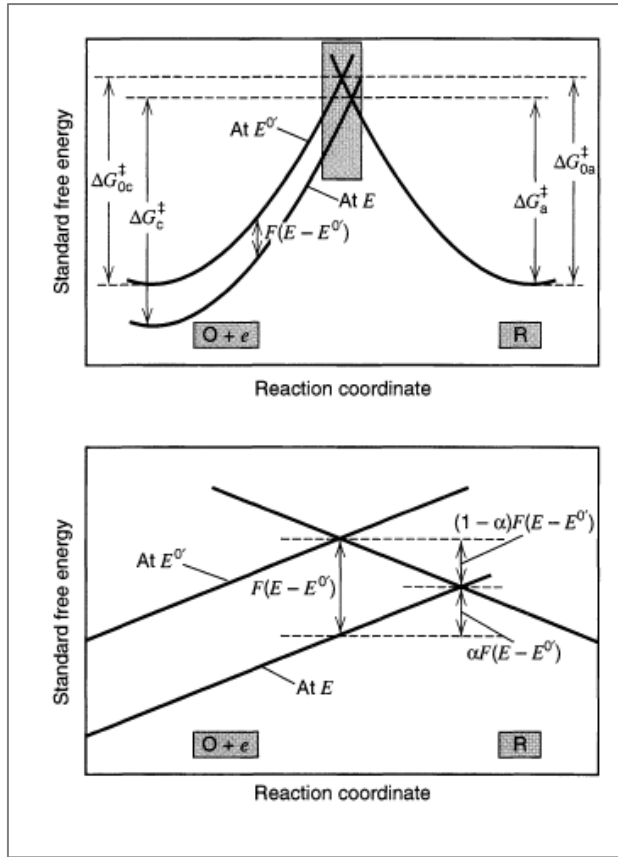
EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

3. Elektron Kinetiğinde Butler Volmer Modeli

Elektrot potansiyelinin, elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonunun kinetiği üzerinde büyük bir etkisi vardır. Bazı potansiyelerde hidrojen oluşumu çok hızlı olurken, bunun dışında kalan potansiyelerde hidrojen oluşumu gözlenmez. Bakır, net, belirli bir potansiyel aralığında metalik numuneden çözünürken bunun dışında kalan potansiyel değerlerinde metal kararlılık gösterir. Bu bütün faradaik prosesler için geçerlidir. Arayüzey potansiyel farkı, reaktiviteyi kontrol etmekte kullanıldığından, k_f 'nin ve k_b 'nin potansiyel bağıllığını kesin bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir.

Potansiyelin enerji bariyerleri üzerindeki etkisini tartışmak gerekirse, denge durumundaki serbest enerji değişimi önemlidir. Şekil 1.3.a denge potansiyeli halini göstermektedir. Burada, indirgenme ve yükseltgenme standart serbest enerjileri birbirine eşittir. Bu denge halinden, yani dengedeki standart serbest potansiyelden daha pozitif bir potansiyel uygulandığında, bu reaktant elektronun enerjisi düşürür. Yükseltgenme eğrisi, denge haliyle karşılaştırdığında aşağıya kayar (Şekil 1.3.b). Buna bağlı olarak indirgenme bariyeri yükselirken, yükseltgenme bariyeri (aktivasyon enerjisi) düşer. Dolayısıyla sistemde yükseltgenme meydana gelir. Yükseltgenme ve indirgenme için aktivasyon standart serbest enerjiye potansiyel değişiminin etkisi Şekil 1.4'te verilmiştir.

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi



Şekil 1.4. Yükseltgenme ve indirgenme için aktivasyon standart serbest enerjiye potansiyel değişiminin etkisi

Buna benzer olarak, denge potansiyelinden (serbest enerjisinin elde edildiği potansiyelden) daha negatif bir potansiyel uygulandığında, yükseltgenme reaksiyonu serbest enerjisi yükselmekte (bariyeri artmakta), indirgenme reaksiyonu serbest enerjisi düşmekte (bariyerin aşılması için gerekli enerji miktarı düşmekte); dolayısıyla indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir (Şekil 1.3.c).

Bu durumlar, uygulanan potansiyelin net reaksiyon hızları ve yönleri konusunda bilgi vermektedir. Sonuç olarak, sistemde yükseltgenme için denge enerjisinden daha yüksek bir enerjiye gereklilik vardır. İndirgenme enerjisi ise, denge enerjisinden daha düşük bir değerde gerçekleşir.

Örneğin, tek adımlı, tek elektron transferli bir proses için Eş. 1.23'te verilen reaksiyon dikkate alınır;

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi



Bu sistemlerde iki referans noktası vardır: denge potansiyeli ve standart (veya formal) potansiyel. Genellikle kullanılan referans noktası formal potansiyeldir ($E^{0'}$).

Şekil 1.4 incelendiğinde, üstteki grafik formal potansiyelin elektrot potansiyeline eşit olduğu durumda geçerlidir. Burada, $\Delta G_{0c}^\ddagger$ katodik aktivasyon enerjisini, $\Delta G_{0a}^\ddagger$ ise anodik aktivasyon enerjisini göstermektedir.

Eğer potansiyel ΔE kadar değiştirilirse, elektrot üzerinde elektronun göreceli enerjisi $-F\Delta E = -F(E - E^{0'})$ kadar değişir. Dolayısıyla, $O+e^-$ eğrisi, bu miktar kadar yukarıya çıkar veya aşağıya iner.

Şekil 1.4'te verilen grafik pozitif ΔE 'nin etkisini göstermektedir. Açıkça görülmektedir ki, yükseltgenme bariyeri, $\Delta G_a^\ddagger$, toplam enerji değişiminin belirli bir oranında $\Delta G_{0a}^\ddagger$ 'dan daha düşük bir değerdedir. Bu oran $(1-\alpha)$ olarak adlandırılır.

Burada, α , transfer katsayısı olarak adlandırılır ve değeri 0-1 arasında değişebilir. Bu değer, kesişim bölgesinin şekline bağlıdır. Anot için Eş. 1.24'te verilen eşitlik yazılır.

$$\boxed{\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E^{0'})} \quad (1.24)$$

Katot için ise, E potansiyelinde katodik bariyer, $\Delta G_c^\ddagger$, $\Delta G_{0c}^\ddagger$ 'dan $\alpha F(E - E^{0'})$ kadar yüksektir. Katot için Eş. 1.25'te verilen eşitlik yazılır.

$$\boxed{\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0c}^\ddagger + \alpha F(E - E^{0'})} \quad (1.25)$$

Arrhenius denkleminde hız sabitleri olan k_f ve k_b Eş. 1.26 ve 1.27'deki gibi ifade edilebilir.

$$k_f = A_f \exp \left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT} \right) \quad (1.26)$$

$$k_b = A_b \exp \left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT} \right) \quad (1.27)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Aktivasyon enerjileri, bu denklemler içerisinde düzenlendiğinde Eş. 1.28 ve 1.29 elde edilir.

$$k_f = A_f \exp \left(-\frac{\Delta G_{oc}^\ddagger}{RT} \right) \exp(-\alpha f(E - E^{0'})) \quad (1.28)$$

$$k_b = A_b \exp \left(-\frac{\Delta G_{oa}^\ddagger}{RT} \right) \exp((1 - \alpha)f(E - E^{0'})) \quad (1.29)$$

Burada, $f=F/RT$ 'dir.

Özel bir durum dikkate alınacak olunursa ki bu arayüzeyin dengede olduğu yani $C_O^* = C_R^*$ durumunda, $E = E^{0'}$ ve $k_f C_O^* = k_b C_R^*$ olmaktadır. Dolayısıyla, $k_f = k_b$ 'dir. Bu durumda ileri ve geri yönlü reaksiyonların hız sabiti değerleri $E^{0'}$ potansiyel değerinde aynıdır. Bu değer, Arrhenius sabiti, k_0 olarak bilinir. Diğer potansiyel değerlerinde k_0 cinsinden reaksiyon hız sabitleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir.

$$k_f = k_0 \exp(-\alpha f(E - E^{0'})) \quad (1.30)$$

$$k_b = k_0 \exp((1 - \alpha)f(E - E^{0'})) \quad (1.31)$$

Eş. 1.30 ve 1.31'deki denklemler kullanıldığında, tüm akım-potansiyel karakteristiği için Eş. 1.32'deki denklem elde edilir.

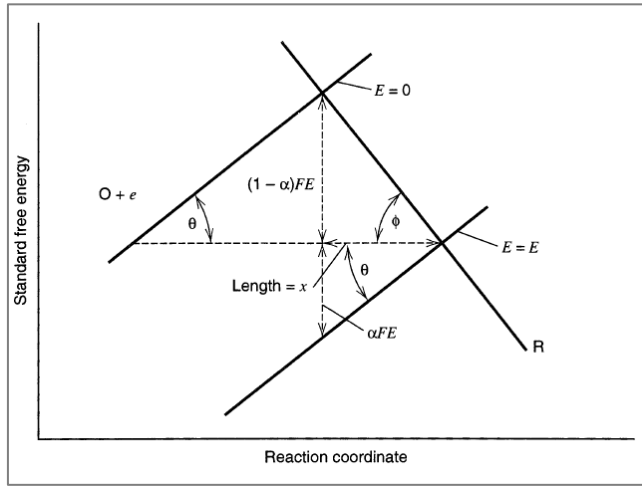
$$i = F A k_0 \left[C_O(0, t) e^{(-\alpha f(E - E^{0'}))} - C_R(0, t) e^{(1 - \alpha)f(E - E^{0'})} \right] \quad (1.32)$$

Bu ilişki oldukça önemlidir. Bu veya bu ilişkiden çıkarılan denklemler Butler-Volmer formülasyonlarının kullanıldığı elektrot kinetiğinin olduğu heterojen reaksiyonların çözümlerinde dikkate alınır.

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

4. Transfer katsayısı

Transfer katsayısı, α , enerji bariyerinin simetrisinin bir ölçüsüdür ve Şekil 1.5'te verilen şekilden de görülebildiği gibi kesişim bölgesinin geometrisinden elde edilebilir.



Şekil 1.5. Serbest enerji eğrilerinin kesişim bölgesindeki açıların transfer katsayısı ile ilişkisi

Eğer eğriler o bölgede doğrusal ise, θ ve ϕ açıları Eş. 1.33 ve 1.34'teki gibi tanımlanır.

$$\tan\theta = \alpha FE/x \quad (1.33)$$

$$\tan\phi = (1 - \alpha)FE/x \quad (1.34)$$

Dolayısıyla;

$$\alpha = \frac{\tan\theta}{\tan\phi + \tan\theta} \quad (1.35)$$

- Eğer kesişim simetrik ise: $\theta = \phi$ ve $\alpha=1/2$
- Eğer kesişim simetrik değil ise: $0 \leq \alpha < 1/2$ veya $1/2 < \alpha \leq 1$ ve genellikle gerçek ölçümler yapılamıyorsa bu değer 0,5 olarak alınabilir.

Geniş reaksiyon koordinatı aralığında, serbest enerji profilleri doğrusal değildir. Dolayısıyla, θ ve ϕ değerlerinin, reaktant ve ürün eğrilerinin potansiyele bağlı olarak kaymalarının arasındaki kesişimle değişmesi beklenir. Sonuç olarak, α potansiyele bağlı bir faktördür. Ve

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

fakat, yapılan çalışmalar incelendiğinde, kinetik verilerin toplanabildiği potansiyel aralığı küçük olduğundan dolayı α değerinin sabit bir değerde kaldığı görülmüştür.

5. Denge koşulları: Değişim Akım Yoğunluğu

Denge halinde net akım sıfır değerindedir ve elektrot, O ve R'nin yığın konsantrasyonlarına bağlı olarak bir potansiyel değerindedir. Nernst denklemi Eş. 1.36'da verilmiştir.

$$FAk^0 C_O(0, t) e^{-\alpha f(E_{eq} - E^{0'})} = FAk^0 C_R(0, t) e^{(1-\alpha)f(E_{eq} - E^{0'})} \quad (1.36)$$

Denge söz konusu olduğu için, yığın O ve R konsantrasyon değerleri arayüzeyde de geçerlidir.

$$e^{f(E_{eq} - E^{0'})} = \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (1.37)$$

Oluşan denklem Nernst ilişkisinin eksponansiyel formudur.

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (1.38)$$

Her ne kadar denge koşulu olarak net akım sıfır olarak kabul edilse de, dengede olan faradaik aktivite düşünüldüğünde, değişim akımı (exchange current), i_0 , tanımını i_c veya i_a büyüklüğüne eşit olarak ifade edilebilir.

$$i_0 = FAk^0 C_O^* e^{-\alpha f(E_{eq} - E^{0'})} \quad (1.39)$$

Ayrıca,

$$e^{f(E_{eq} - E^{0'})} = \frac{C_O^*}{C_R^*} \equiv e^{-\alpha f(E_{eq} - E^{0'})} = \left(\frac{C_O^*}{C_R^*}\right)^{-\alpha} \quad (1.40)$$

Eş. 1.39 ve 1.40'ta verilen denklemler kullanılarak Eş. 1.41'de verilen denklem elde edilebilir.

$$\boxed{i_0 = FAk^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^*} \quad (1.41)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Değişim akımı (exchange current), i_0 , k_0 ile doğrudan orantılı olduğu için, kinetik ifadelerde genellikle k_0 yerine yazılır. Ayrıca, değişim akımı (exchange current) birim alan ile normalize edildiğinde bu akım değişim yoğunluğu (exchange current density), j_0 , olarak adlandırılır. İlişki Eş. 1.42’de verilmiştir.

$$j_0 = i_0/A \quad (1.42)$$

6. Reaksiyon Hız İfadelerinin Çıkarımı

Bu kısımda Eş. 1.43’te verilen reaksiyondaki notasyonlar dikkate alınacaktır.



Not 1: Öncelikle, Arrhenius denklemine benzer Eyring denklemi aşağıda verilmiştir. Eyring denklemi, termodinamik olarak bir reaksiyonunun kinetik verilerinin eldesi için çıkarılmıştır. Arrhenius ise empirik bir korelasyondur. İki denkleme göre de, bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için bir enerji bariyerini aşması gerekmektedir. Bu aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. Eyring denklemi Eş. 1.44’te verilmiştir.

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (1.44)$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ olduğundan, denklem Eş. 1.45’teki gibi ifade edilebilir.

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (1.45)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{\kappa k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (1.46)$$

Burada, k : Reaksiyon hız sabiti, T : Sıcaklık, $\Delta H^\ddagger$: Aktivasyon entalpisi, R : İdeal gaz sabiti, k_B : Boltzmann sabiti = R/N_A (N_A : Avogadro sayısı), h : Planck sabiti, $\Delta S^\ddagger$: Aktivasyon entropisi olarak ifade edilir.

Eyring denklemi ile reaksiyon hız sabiti (aktivasyon enerjisinin Gibbs serbest enerji cinsinden ifadesi kullanılarak) Eş. 1.47’de verildiği şekilde hesaplanabilir.

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = B e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (1.47)$$

Bu tanıma göre, indirgenme ve yükseltgenme için reaksiyon hız sabitleri Eş. 1.48 ve 1.49'daki denklemler ile hesaplanabilir.

$$k_f = B_f e^{-\Delta G_f^\ddagger/RT} \quad (1.48)$$

$$k_b = B_b e^{-\Delta G_b^\ddagger/RT} \quad (1.49)$$

Aynı zamanda reaksiyon hız ifadeleri de yine sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için Eş. 1.50 ve 1.51'de verilmiştir.

$$v_f = k_f C_O \quad (1.50)$$

$$v_b = k_b C_R \quad (1.51)$$

Not 2: Faraday sabiti, bir mol elektronun transfer olabilmesi için gereken yükün miktarıdır ve tanımı Eş. 1.52'de verilmiştir. Burada e, bir elektronun yüküdür.

$$F = e N_A \leftrightarrow 96500 \frac{C}{mol} = \left(1.602 \cdot 10^{-19} \frac{C}{e^-}\right) \left(6.023 \cdot 10^{23} \frac{e^-}{mol}\right) \quad (1.52)$$

Faraday yasası, n mol elektron için yazıldığında Eş. 1.53'teki denklem elde edilir.

$$n F = n e N_A \quad (1.53)$$

Elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların, reaksiyon hız ifadeleri n mol elektron transferi olan bir reaksiyon için Eş. 1.54'te verilmiştir.

$$v = \frac{i}{nF} = \frac{j}{nF} \quad \therefore j = v n F \quad (1.54)$$

Bu denklemde i, akım [A], j, akım yoğunluğu [A/cm²], F, Faraday sabiti [96485 C/mol], n ise transfer olan elektron sayısıdır. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyon hız ifadeleri ve net akım yoğunluğu yani net reaksiyon hızı ifadesi Eş. 1.55, 1.56 ve 1.57'de verilmiştir.

$$j_c = v_f n F = k_f C_O n F \quad \text{ve} \quad j_a = v_b n F = k_b C_R n F \quad (1.55)$$

$$j_{net} = j = j_c - j_a \quad (1.56)$$

$$j = n f (k_f C_O - k_b C_R) \quad (1.57)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

Not 3: j_{net} hesabı farklı kaynaklarda $j_{\text{net}} = j = j_a - j_c$ şeklinde de ifade edilmiştir.

$$j = nF \left(\underbrace{B_f e^{-\Delta G_f^\ddagger / RT}}_{k_f} C_O - \underbrace{B_b e^{-\Delta G_b^\ddagger / RT}}_{k_b} C_R \right) \quad (1.58)$$

Şekil 1.3 tekrar incelendiğinde, Şekil 1.3.a sistemin denge halini, Şekil 1.3.b ve Şekil 1.3.c ise denge durumunun bozulmasını göstermektedir. Bu denge durumunun bozulması, denge potansiyeline oranla pozitif veya negatif potansiyellerde çalışılmasıyla oluşmaktadır. Yani, sistem içerisinden ve indirgenme yönünde incelenecek olunursa, E potansiyelinde, denge potansiyeline göre e·E kadarlık bir enerji yükselmesi meydana gelmektedir.

Faraday yasasından bir elektron transferi için $e=F$ veya n elektron transferi için $n \cdot e=n \cdot F$ kadar enerji gerekmektedir. Dolayısıyla, enerjideki düşüş miktarı $n \cdot F \cdot E$ olarak ifade edilebilir.

Bu noktada transfer katsayısı da önemlidir. Elektrot reaksiyonlarında sistemdeki çift-tabaka oluşumunda (Helmholtz layer ya da double layer) meydana gelen elektronun transferi, transfer katsayısı $[\alpha]$ (veya simetri faktörü) ile ifade edilir ve enerji tanımına eklenmesi gerekir. Bu durumda, enerjide meydana gelen değişim, indirgenme reaksiyonu için $\alpha \cdot n \cdot F \cdot E$ kadar olmaktadır. Bu tanıma bağlı olarak, yükseltgenme yönündeki enerji miktarında meydana gelen düşüş ise $(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E$ kadar olacaktır. Transfer katsayısı $0 < \alpha < 1$ arasında değişmektedir.

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \alpha n F E \quad (1.59)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - (1 - \alpha) n F E \quad (1.60)$$

$$j_c = n F B_f C_O e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} e^{-\alpha n F E / RT} \quad (1.61)$$

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad \therefore \quad E = \eta + E_{\text{eq}} \quad (1.62)$$

$$j_c = n F B_f C_O e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} e^{-\alpha n F (\eta + E_{\text{eq}}) / RT} = \underbrace{n F B_f C_O e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} e^{-\alpha n F E_{\text{eq}} / RT}}_{j_{c,\text{eq}}} e^{-\alpha n F \eta / RT} \quad (1.63)$$

Benzer şekilde, anot tarafı için de aynı çıkarım yapılabilir.

$$j_a = n F B_b C_r e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} e^{+(1-\alpha) n F E / RT} \quad (1.64)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

$$j_a = nFB_b C_R e^{-\Delta G^\ddagger_o/RT} e^{(1-\alpha)nF(\eta+E_{eq})/RT} = \underbrace{nFB_b C_R e^{-\Delta G^\ddagger_o/RT} e^{(1-\alpha)nFE_{eq}/RT}}_{j_{a,eq}} e^{(1-\alpha)nF\eta/RT} \quad (1.65)$$

Dengede; $j_{c,eq} = j_{a,eq} = j_0$ olmaktadır. Burada, j_0 akım değişim yoğunluğudur (exchange current density). Dolayısıyla,

$$j_c = j_0 e^{-\alpha nF\eta/RT} \quad \text{ve} \quad j_a = j_0 e^{(1-\alpha)nF\eta/RT} \quad (1.66)$$

Net akım değişim ifadesi, Eş. 1.66'da verilen ifadeler kullanılmasıyla yazılarak Eş. 1.67 elde edilir.

$$\boxed{j = j_0 (e^{-\alpha nF\eta/RT} - e^{(1-\alpha)nF\eta/RT})} \quad (1.67)$$

Bu denklem Butler-Volmer denklemi (B-V) olarak bilinir.

Burada η için üç durum söz konusudur.

1. η 'nın çok çok küçük olma durumu, $\frac{nF}{RT} \ll 1$ (non-polarizable electrode)

Üssel fonksiyon açılımına göre,

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (1.68)$$

olduğu göz önüne alınırsa, η 'nın çok küçük olduğu durumda, seri açılımında ilk iki terimden sonrası çok küçük olacağından ihmal edilebilir. Dolayısıyla denklem Eş. 1.69 şekline dönüşür.

$$e^x = 1 + x \quad (1.69)$$

B-V denklemi bu duruma göre düzenlendiğinde Eş. 1.70 elde edilir.

$$j = j_0 \left(1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} - \left(1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right) \right) = j_0 \left(1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} - 1 - \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right) \quad (1.70)$$

$$\boxed{j = -j_0 \frac{nF\eta}{RT}} \quad (1.71)$$

EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

2. η çok büyük ve pozitif ise (polarizable electrode)

η 'nın çok büyük ve pozitif olduğu durumda, B-V denkleminde ilk üssel terim, ikinci üssel terime göre çok küçük bir değerde olacağından ihmal edilebilir.

$$e^{-\alpha n F \eta / RT} \ll e^{\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \quad \text{ve} \quad e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \rightarrow 0 \quad (1.72)$$

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)n F \eta / RT} \quad (1.73)$$

Not 4: Hesapta Not 3 dikkate alınmıştır. Yani $j = j_a - j_c$ yapılarak yukarıdaki denklem elde edilmiştir. Tafel denklemi Eş. 1.74 ve 1.75'teki gibi ifade edilir.

$$\boxed{\ln j = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta} \quad (1.74)$$

$$\boxed{\log j = \log j_0 + \frac{(1-\alpha)n F}{2.303 RT} \eta} \quad (1.75)$$

3. η çok büyük ve negatif ise (polarizable electrode)

η 'nın çok büyük ve negatif olduğu durumda, B-V denkleminde ilk üssel terim pozitif olacağından, ikinci üssel terime göre çok büyük bir değerde olacaktır. Dolayısıyla ikinci üssel terim ihmal edilebilir.

$$e^{-\alpha n F \eta / RT} \gg e^{\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \quad \text{ve} \quad e^{\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \rightarrow 0 \quad (1.76)$$

$$j = j_0 e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \quad (1.77)$$

$$\boxed{\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta} \quad (1.78)$$

$$\boxed{\log j = \log j_0 - \frac{\alpha n F}{2.303 RT} \eta} \quad (1.79)$$

Not 5: Eş. 1.78 ve 1.79'da verilen denklemlerde η negatif değerdedir. $|\eta|$ alınırsa, denklem Eş. 1.80 ve 1.81'deki gibi düzenlenir.

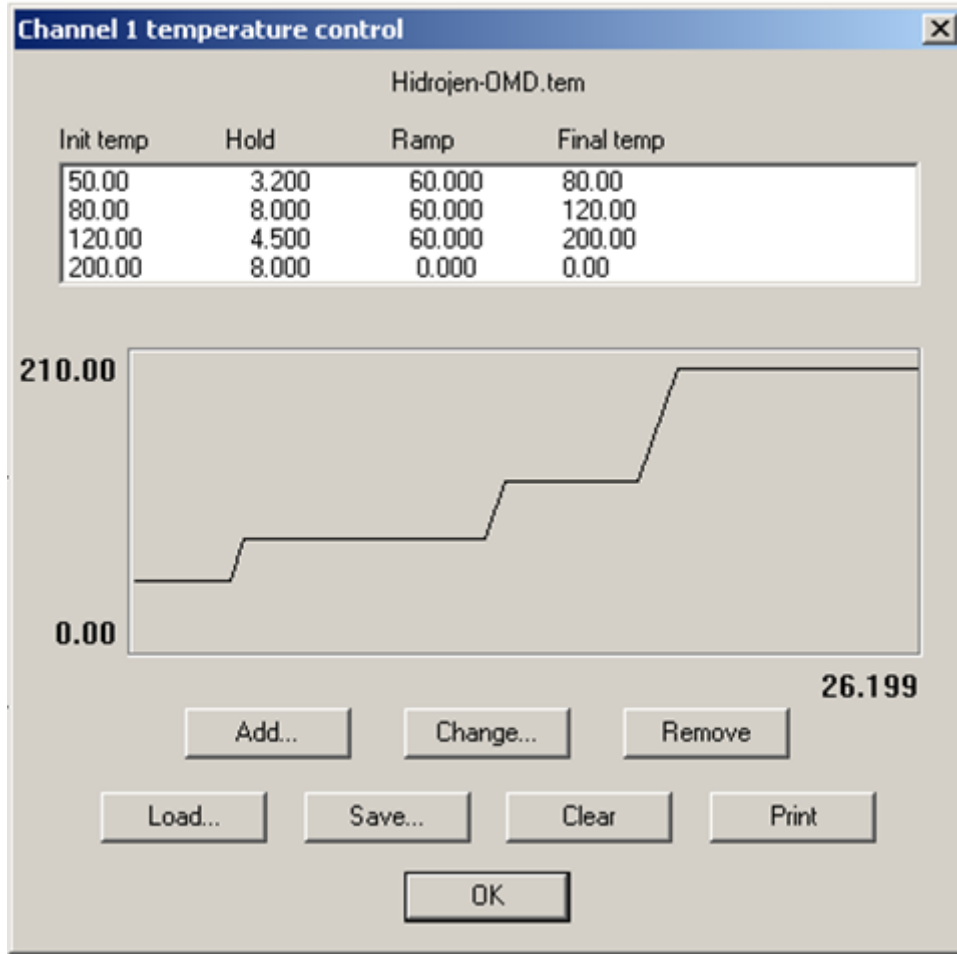
EK-1. (devam) Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kinetiğin İncelenmesi

$$\boxed{\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha n F}{RT} |\eta|} \quad (1.80)$$

$$\boxed{\log j = \log j_0 + \frac{\alpha n F}{2.303 RT} |\eta|} \quad (1.81)$$

Bu ifadelere de Tafel denklemi denir [1].

EK-2. Gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilen gaz analizleri sırasındaki sıcaklık değişimleri

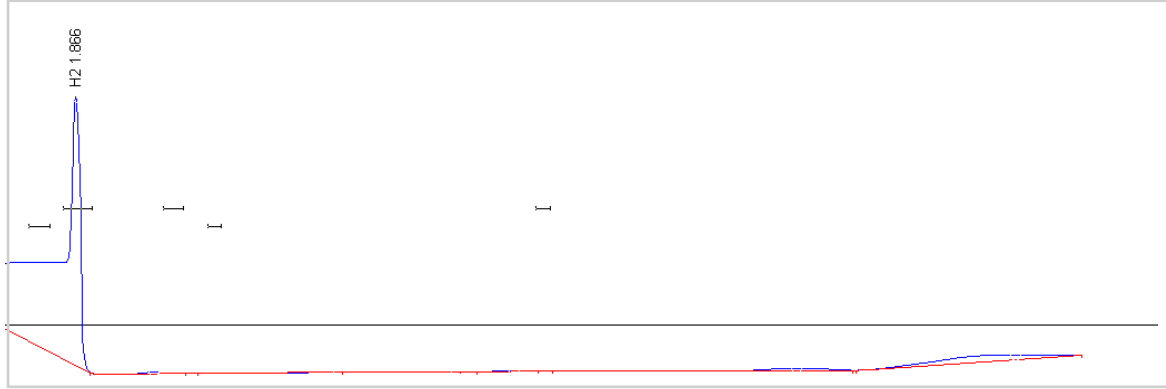


Resim 2.1. Gaz kromatografi sıcaklık programı

EK-3. Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

1. Zn/Zn Elektrot Çiftiyle Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



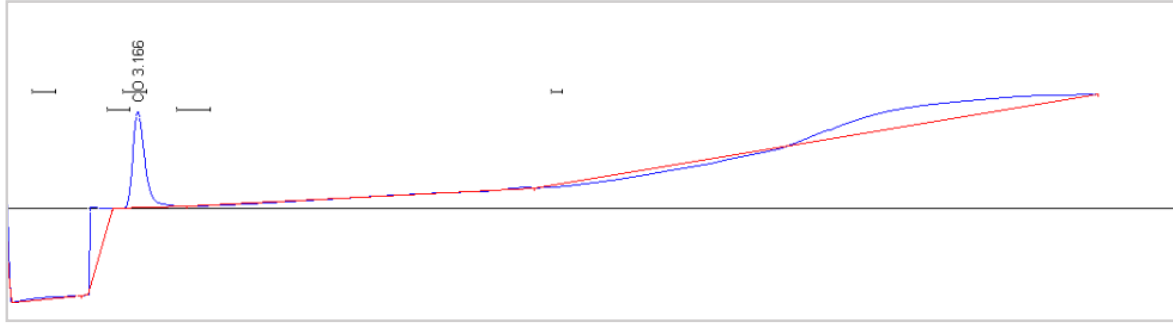
Şekil 3.1. Hoffman elektroliz hücresinde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 3.1. Hoffman elektroliz hücresinde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alınma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,866	4515,9210	102,888
CO	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
		4515,9210	

EK-3. (devam) Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



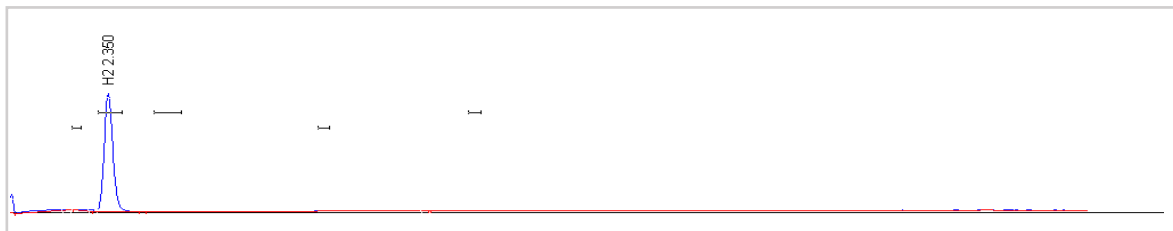
Şekil 3.2. Hoffman elektroliz hücresinde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 3.2. Hoffman elektroliz hücresinde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,166	716,9360	36,886
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
		716,9360	

2. Pt/Pt Elektrot Çiftiyle Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



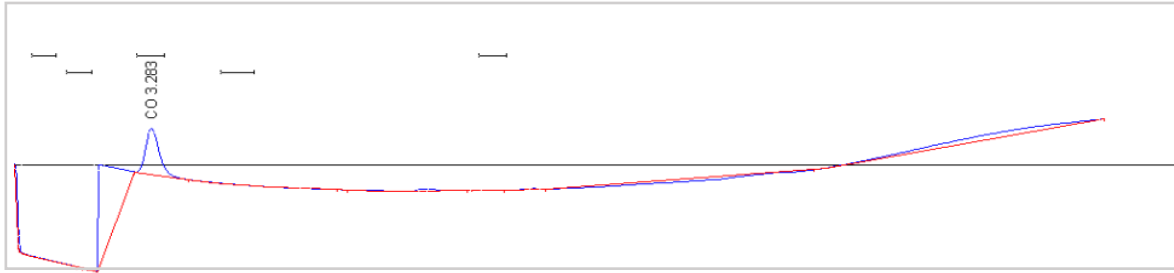
Şekil 3.3. Hoffman elektroliz hücresinde Pt/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-3. (devam) Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 3.3. Hoffman elektroliz hücresinde Pt/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,350	743,8840	52,879
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		743,8840	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 3.4. Hoffman elektroliz hücresinde Pt/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

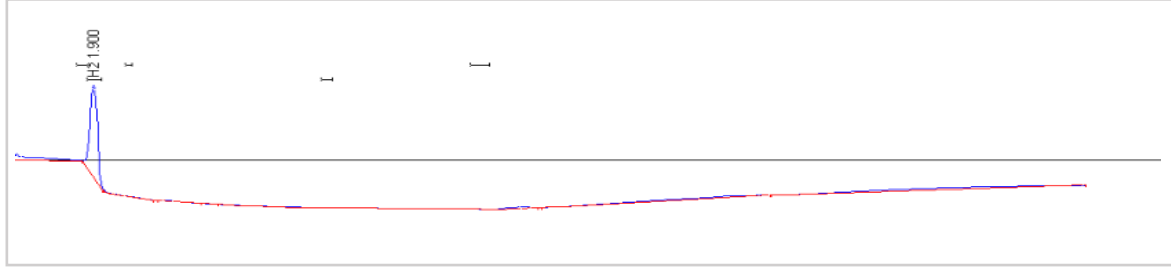
Çizelge 3.4. Hoffman elektroliz hücresinde Pt/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
H ₂	0,000	0,0000	0,000
N ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,283	404,4565	18,837
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
		404,4565	

EK-3. (devam) Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

3. Pd/Pt Elektrot Çiftiyle Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi

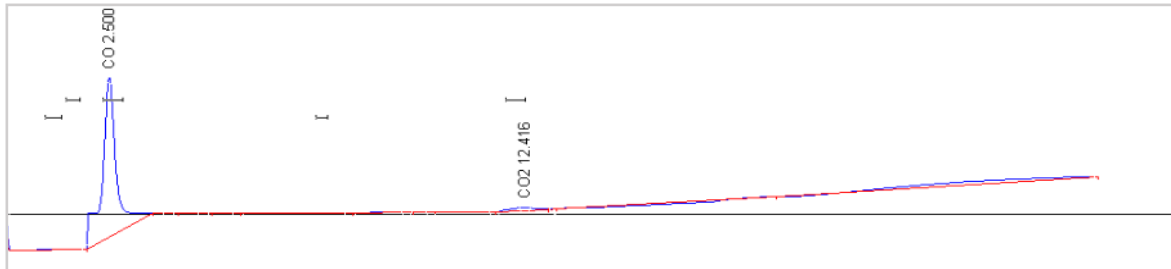


Şekil 3.5. Hoffman elektroliz hücresinde Pd/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 3.5. Hoffman elektroliz hücresinde Pd/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alınma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,900	497,8030	42,627
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		497,8030	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 3.6. Hoffman elektroliz hücresinde Pd/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

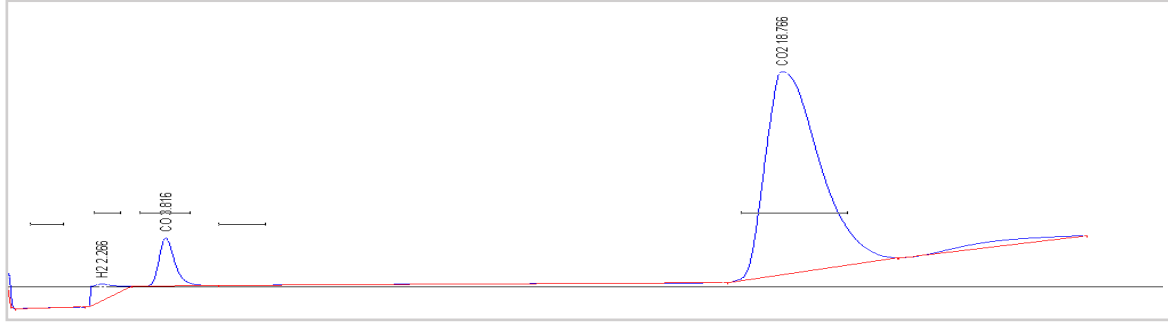
EK-3. (devam) Hoffman Elektroliz Hücresi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 3.6. Hoffman elektroliz hücresinde Pd/Pt elektrot çifti ile gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
H ₂	0,000	0,0000	0,000
N ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	2,500	1434.8150	62,655
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	12,416	48,0670	1.206
		1482,8820	

EK-4. İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Membrana Uygulanan Ön İşlemin Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

1. Membransız Hücrede Yapılan Deney



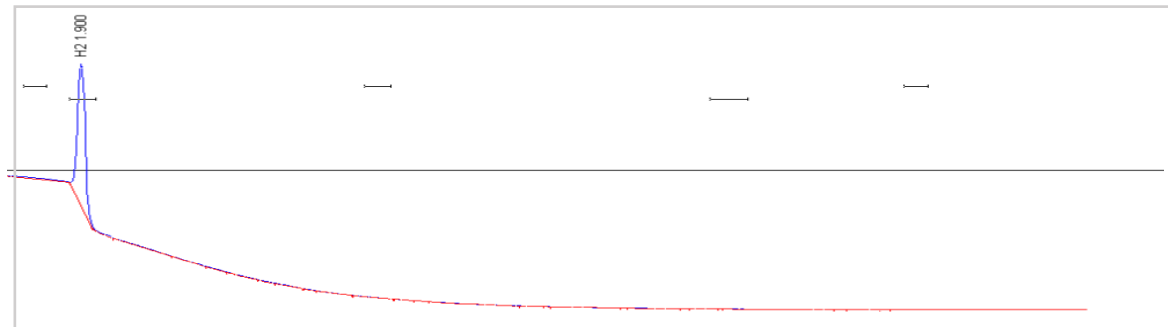
Şekil 4.1. İki bölmeli membransız hücrede gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 4.1. İki bölmeli membransız hücrede gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Ahkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,266	788,2440	20,861
CO	3,816	1509,4660	58,057
CH ₄	0,000	0,000	0,000
CO ₂	18,766	22278,2020	246,042
		24575,9120	

2. Ön İşlemsiz Membranla Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



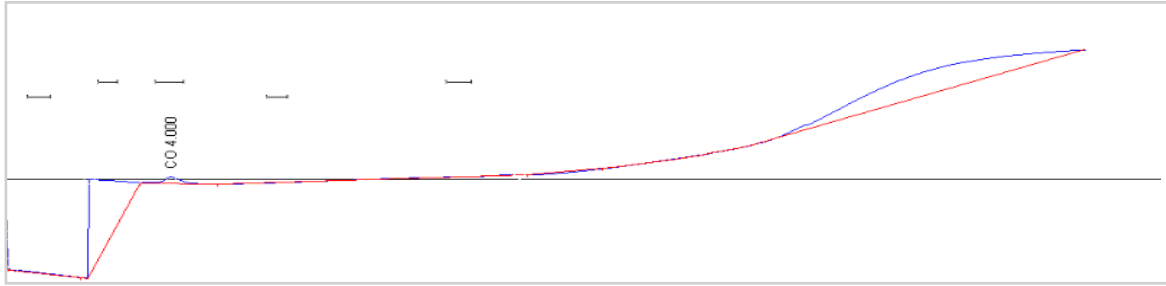
Şekil 4.2. İki bölmeli ön işlemsiz membranlı hücrede gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-4. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Membrana Uygulanan Ön İşlemin Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 4.2. İki bölmeli ön işlemsiz membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,900	895,6310	74,274
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		895,6310	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 4.3. İki bölmeli ön işlemsiz membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

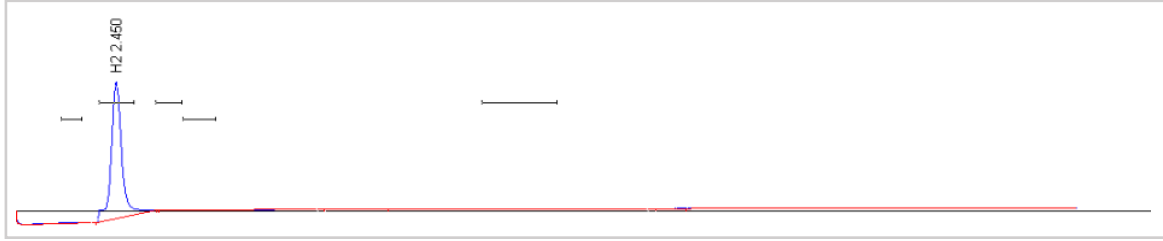
Çizelge 4.3. İki bölmeli ön işlemsiz membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	4,000	77,8250	2,925
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		77,8250	

EK-4. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Membrana Uygulanan Ön İşlemin Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

3. Prosedür 1'e Göre Ön İşlem Görmüş Membranla Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi

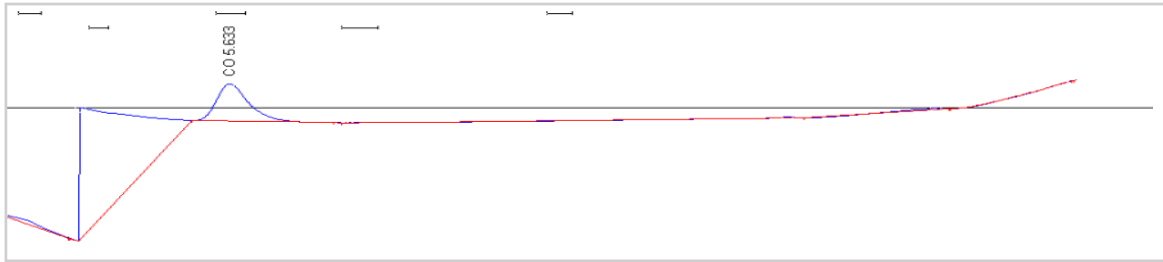


Şekil 4.4. İki bölmeli prosedür 1'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 4.4. İki bölmeli prosedür 1'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Altkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2.450	1006,7305	56,494
CO	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
		1006,7305	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 4.5. İki bölmeli prosedür 1'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

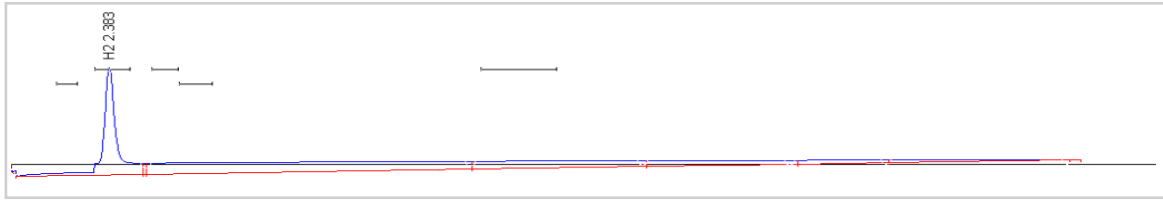
EK-4. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Membrana Uygulanan Ön İşlemin Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 4.5. İki bölmeli prosedür 1'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	5,633	936,4180	17,454
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		936,4180	

4. Prosedür 2'ye Göre Ön İşlem Görmüş Membranla Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



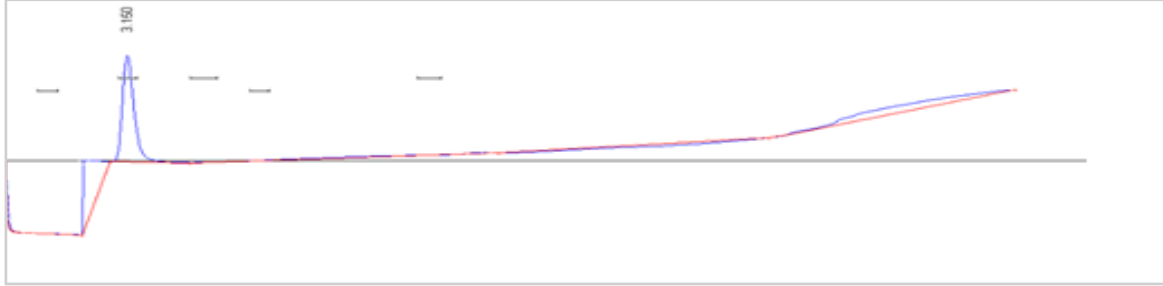
Şekil 4.6. İki bölmeli prosedür 2'ye göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 4.6. İki bölmeli prosedür 2'ye göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,383	1134,0130	50,437
CO	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
		1134,0130	

EK-4. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Membrana Uygulanan Ön İşlemin Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



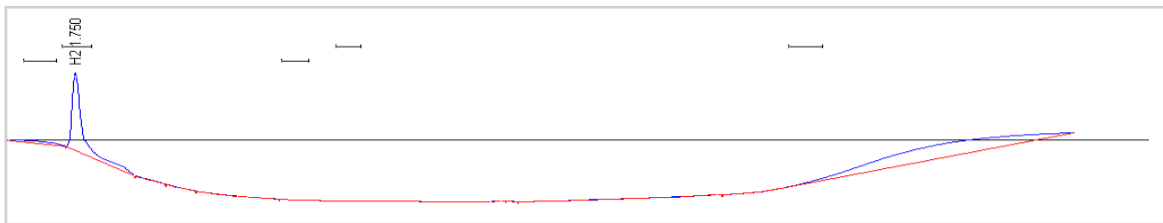
Şekil 4.7. İki bölmeli prosedür 2'ye göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 4.7. İki bölmeli prosedür 2'ye göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Altkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,150	2170,3790	77,858
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		2170,3790	

5. Prosedür 3'e Göre Ön İşlem Görmüş Membranla Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



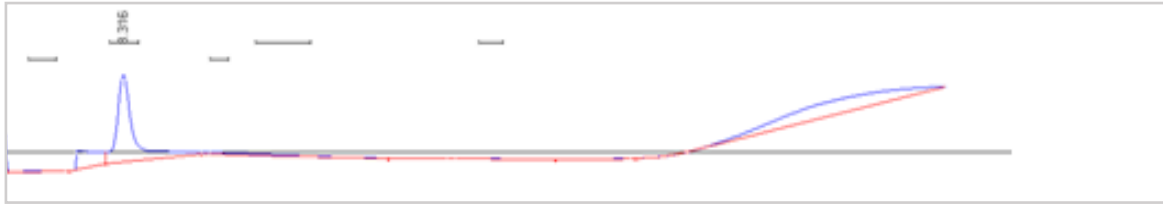
Şekil 4.8. İki bölmeli prosedür 3'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-4. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Membrana Uygulanan Ön İşlemin Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 4.8. İki bölmeli prosedür 3'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,750	1222,1890	74,508
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	0,000	0,0000	0,000
		1222,1890	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 4.9. İki bölmeli prosedür 3'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

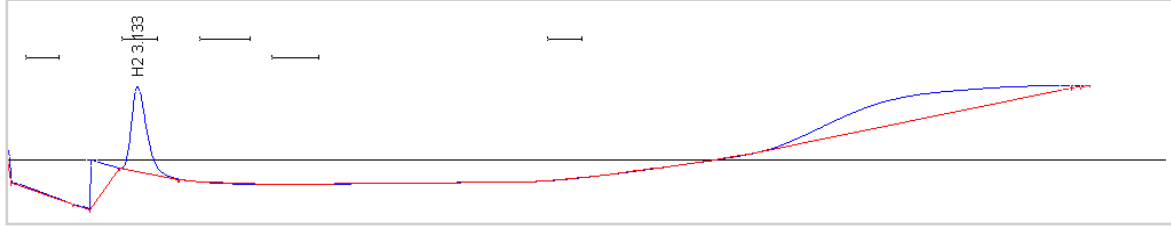
Çizelge 4.9. İki bölmeli prosedür 3'e göre ön işlem görmüş membranlı hücrede gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,316	2283,1725	71,138
		2283,1725	

EK-5. İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

1. 2 V Sabit Potansiyelde 90°C Sıcaklıkta Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi

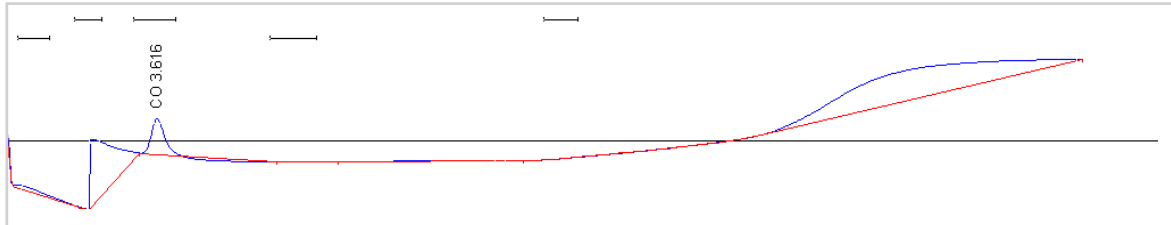


Şekil 5.1. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.1. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Altkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	3,133	1535,4560	62,537
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1535,4560	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 5.2. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

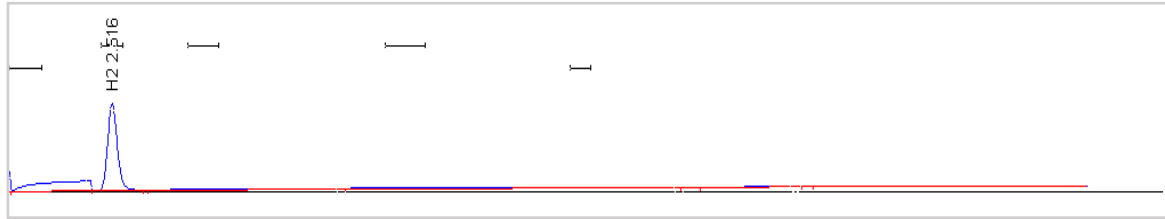
EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 5.2. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,616	376,9460	25,842
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		376,9460	0,000

2. 2 V Sabit Potansiyelde 70°C Sıcaklıkta Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



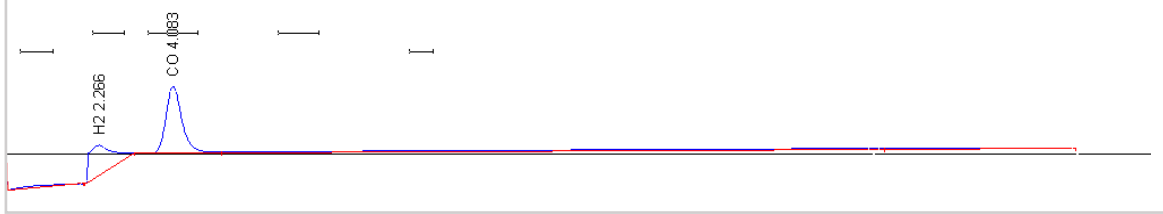
Şekil 5.3. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 5.3. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,516	838,2405	53,615
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		838,2405	0,0000

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



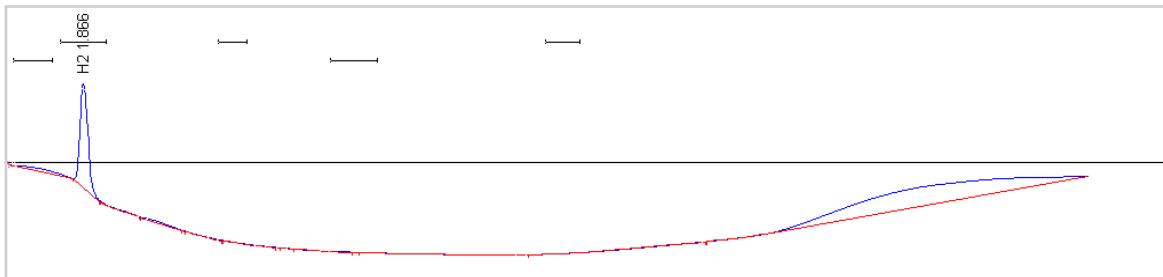
Şekil 5.4. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.4. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alınma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,266	878,0950	22,883
CO	4,083	1300,8070	49,278
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		2178,9020	0,0000

3. 2 V Sabit Potansiyelde 50°C Sıcaklıkta Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



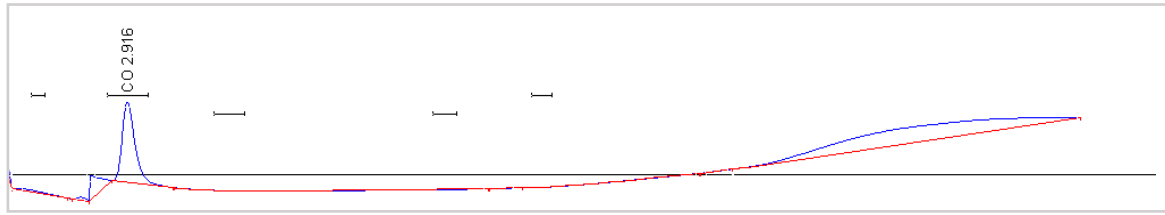
Şekil 5.5. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 5.5. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,866	970,9135	76,693
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		970,9135	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 5.6. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

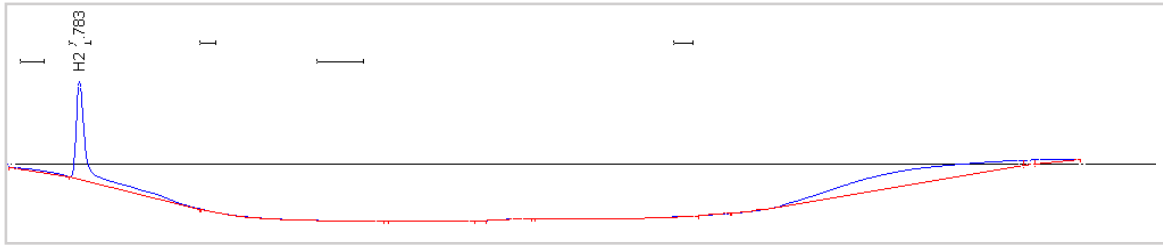
Çizelge 5.6. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	2,916	1340,1600	62,914
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		1340,1600	0,000

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

4. 2 V Sabit Potansiyelde Oda Sıcaklığında Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi

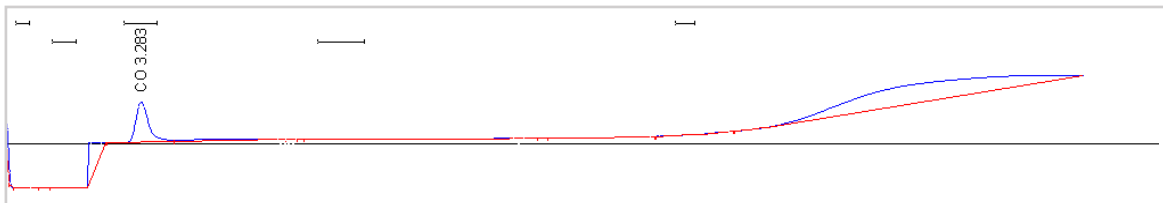


Şekil 5.7. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.7. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,783	1347,0960	72,027
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1347,0960	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 5.8. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

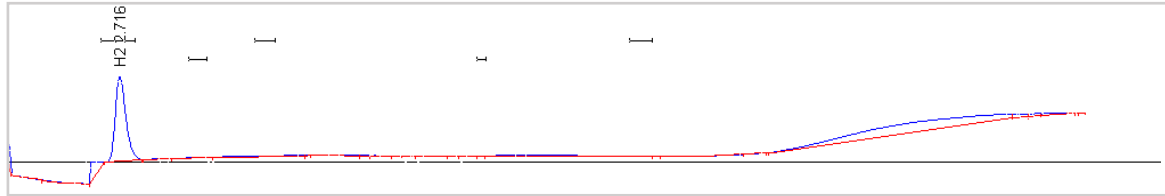
EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 5.8. İki bölmeli elektroliz hücresinde 2 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,283	616,8800	29,849
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		616,8800	0,000

5. 1 V Sabit Potansiyelde 90°C Sıcaklıkta Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



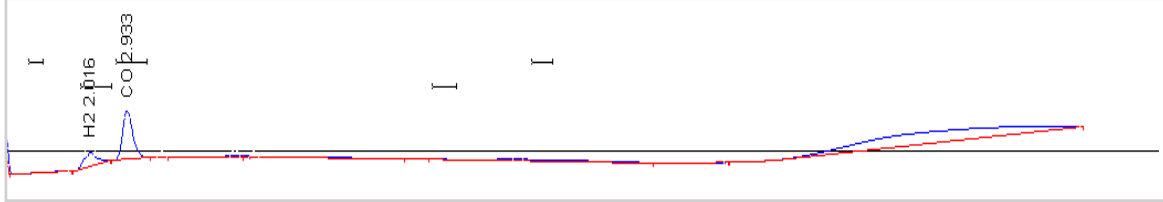
Şekil 5.9. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.9. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,716	1072,5060	62,274
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1072,5060	0,0000

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



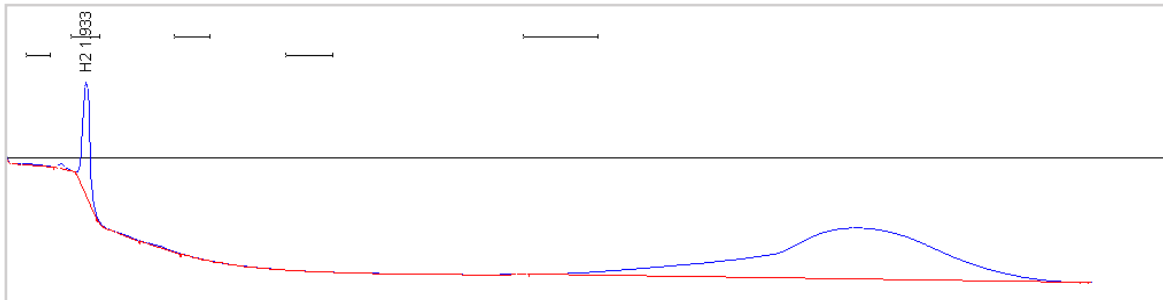
Şekil 5.10. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.10. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,016	317,9160	17,901
CO	2,933	930,0150	54,750
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		1247,9310	0,000

6. 1 V Sabit Potansiyelde 70°C Sıcaklıkta Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



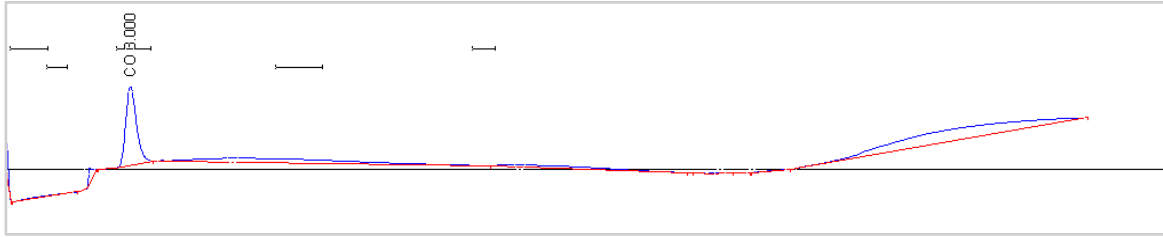
Şekil 5.11. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 5.11. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,933	921,7190	82,075
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		921,7190	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 5.12. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

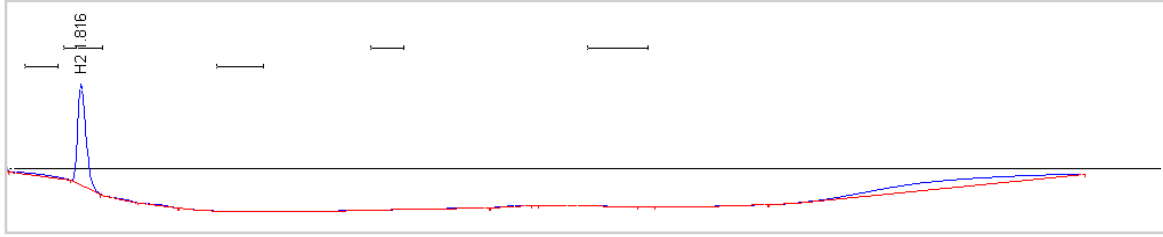
Çizelge 5.12. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 70°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,000	1008,1030	58,194
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		1008,1030	0,000

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

7. 1 V Sabit Potansiyelde 50°C Sıcaklıkta Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi

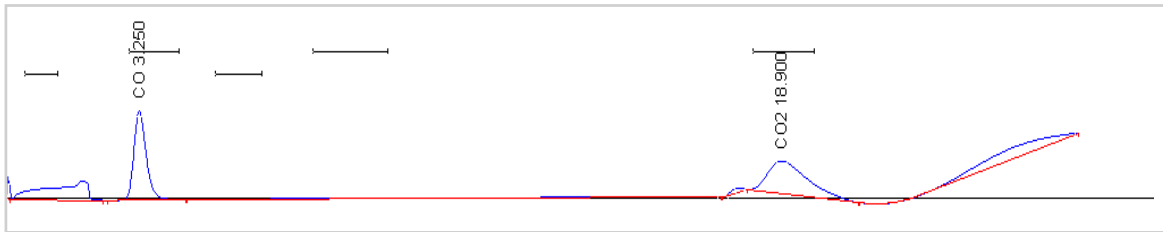


Şekil 5.13. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.13. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,816	984,6690	74,869
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		984,6690	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 5.14. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

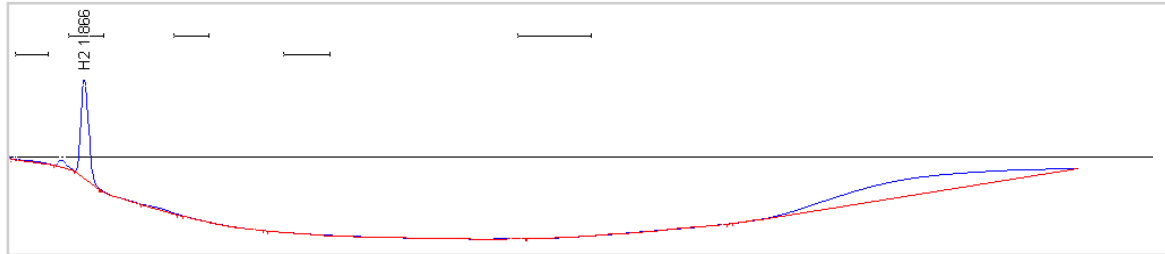
EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Çizelge 5.14. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde 50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alınma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,250	1086,7890	54,227
CO ₂	18,900	1319,2000	19,687
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		2405,9890	0,000

8. 1 V Sabit Potansiyelde Oda Sıcaklığında Yapılan Deney

Katotta Oluşan Gazın Analizi



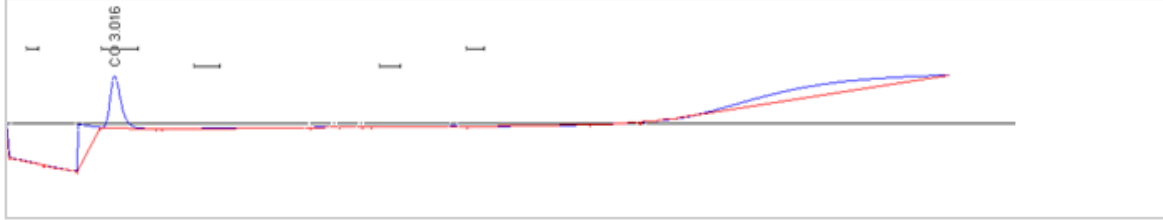
Şekil 5.15. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 5.15. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alınma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,866	899,9410	71,978
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		899,9410	0,0000

EK-5. (devam) İki Bölmeli Elektroliz Hücresinde Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Değerlerinde Gerçekleşen Performans Deneyleri Kapsamında Yapılan GC Analizleri Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



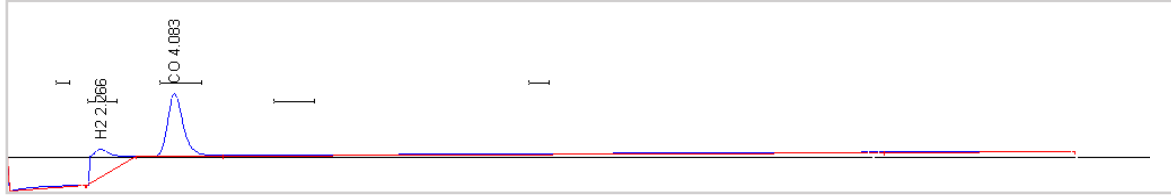
Şekil 5.16. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 5.16. İki bölmeli elektroliz hücresinde 1 V potansiyelde oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,016	879,9270	43,310
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		879,9270	0,000

EK-6. Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Elektrot ve Membranların Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

1. Membransız Sistem Zn/Zn Elektrot



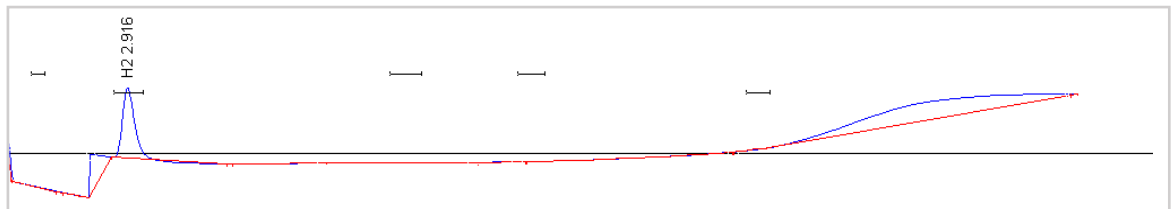
Şekil 6.1. Kübik elektroliz hücresinde membransız sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 6.1. Kübik elektroliz hücresinde membransız sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,266	878,0950	22,833
CO	4,083	1300,8070	49,287
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		21787,9020	0,0000

2. Nafion XL Membranlı Sistem Zn/Zn Elektrot

Katotta Oluşan Gazın Analizi



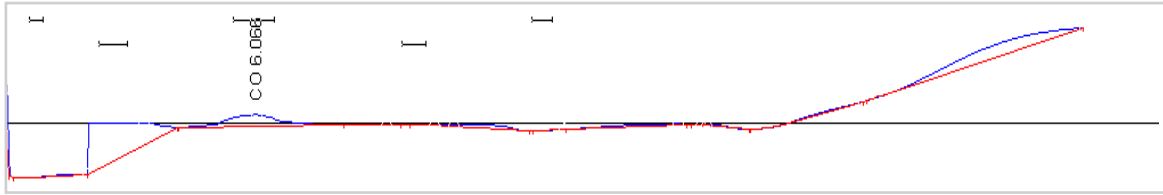
Şekil 6.2. Kübik elektroliz hücresinde Nafion XL membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

EK-6. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Elektrot ve Membranların Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Çizelge 6.2. Kübik elektroliz hücresinde Nafion XL membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,916	1009,6450	55,322
CO	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1009,6450	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 6.3. Kübik elektroliz hücresinde Nafion XL membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

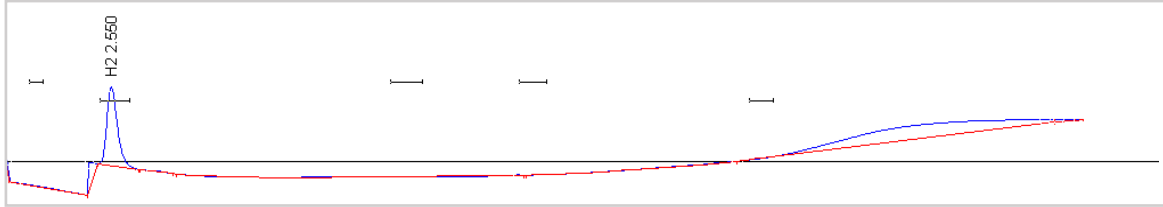
Çizelge 6.3. Kübik elektroliz hücresinde Nafion XL membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	6,066	632,0758	6,993
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		632,0758	0,0000

EK-6. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Elektrot ve Membranların Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

3. Nafion 117 Membranlı Sistem Zn/Zn Elektrot

Katotta Oluşan Gazın Analizi

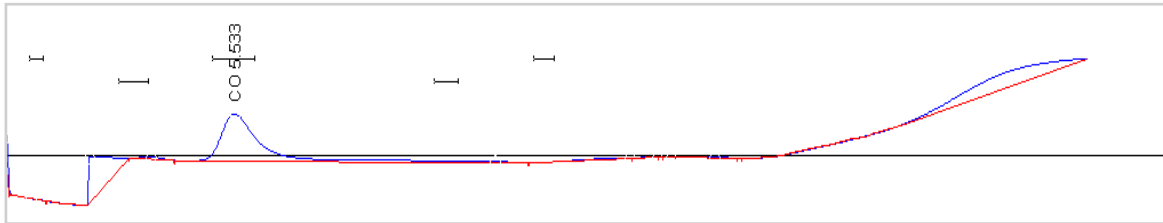


Şekil 6.4. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 6.4. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,550	1072,9330	61,867
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1072,9330	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 6.5. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

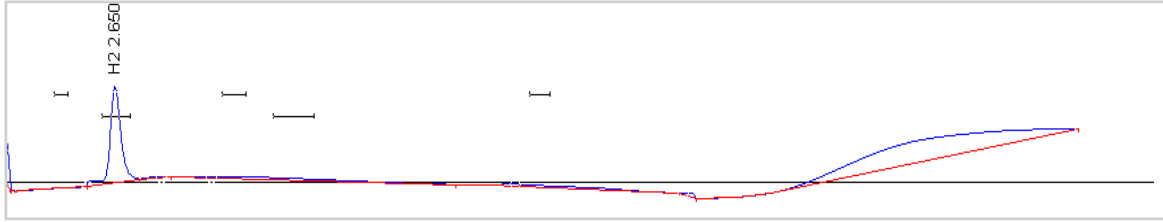
EK-6. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Elektrot ve Membranların Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Çizelge 6.5. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	5,533	2083,7920	30,410
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		2083,7920	0,0000

4. Nafion 117 Membranlı Sistem Zn/Pt Elektrot

Katotta Oluşan Gazın Analizi



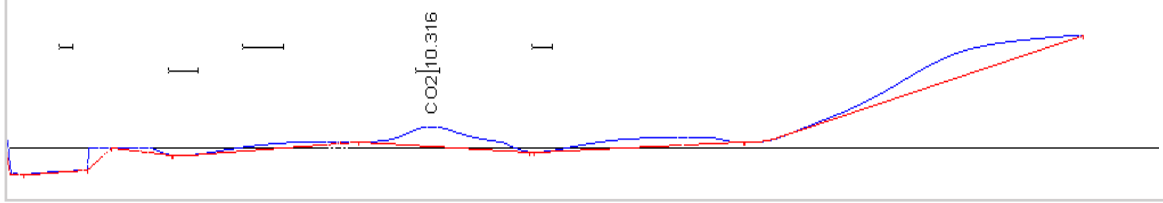
Şekil 6.6. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografisi sonuçları

Çizelge 6.6. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,650	1152,1550	64,417
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,0000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1152,1550	0,0000

EK-6. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Elektrot ve Membranların Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



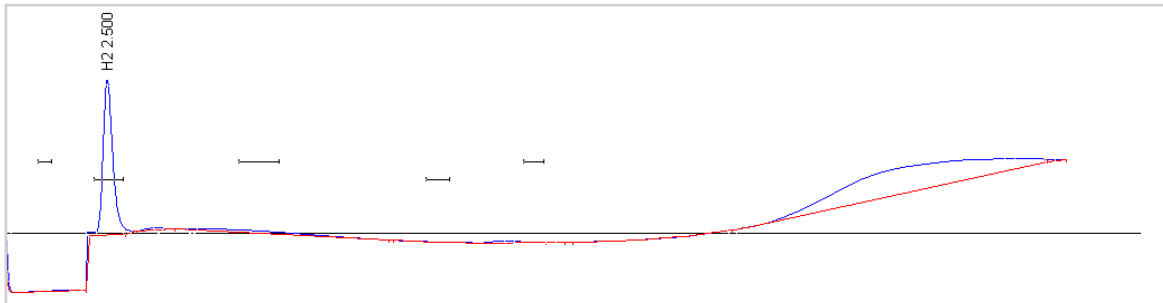
Şekil 6.7. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 6.7. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pt elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	10,316	1439,5030	12,039
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1439,5030	0,0000

5. Nafion 117 Membranlı Sistem Zn/Pd Elektrot

Katotta Oluşan Gazın Analizi



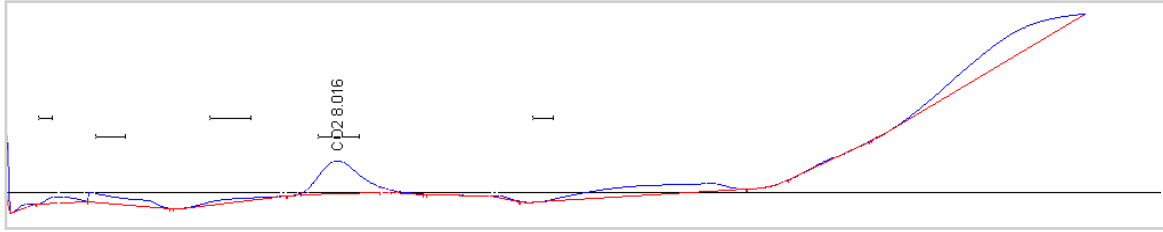
Şekil 6.8. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pd elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-6. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Elektrot ve Membranların Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Çizelge 6.8. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pd elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,500	1026,1825	63,474
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1026,1825	0,0000

Anotta Oluşan Gazın Analizi



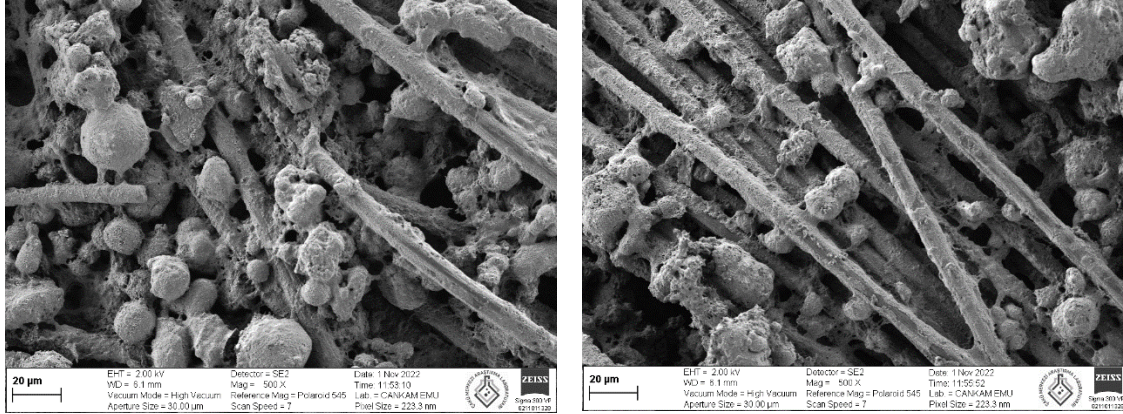
Şekil 6.9. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pd elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 6.9. Kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membranlı sistemde Zn/Pd elektrot çifti ile gerçekleştirilen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	8,016	831,3200	12,858
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		831,3200	0,0000

EK-7. MET için Hazırlanan Elektrokatalizör Yüklü Karbon Kumaşın SEM Görüntüleri

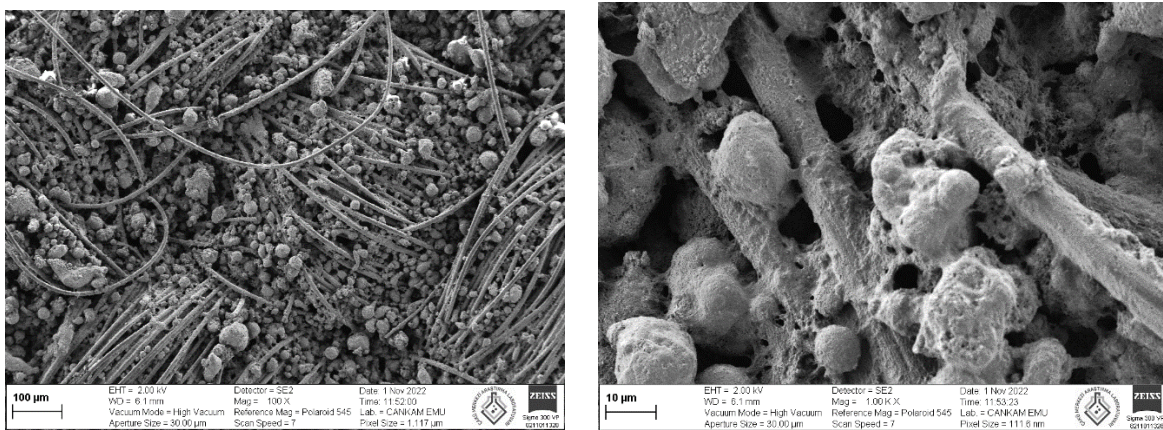
1. Zn Yüklü Karbon Kumaş için Numunenin Farklı Bölgelerinden 500 Kat Yaklaştırmada Alınan Görüntüleri



Resim 7.1. Zn yüklü karbon kumaş için numunenin farklı bölgelerinden 500 kat yaklaştırmada alınan görüntüleri

2. Zn Yüklü Karbon Kumaş için Numunenin Aynı Bölgesinde Farklı Yaklaşıtırmalarda Alınan Görüntüler

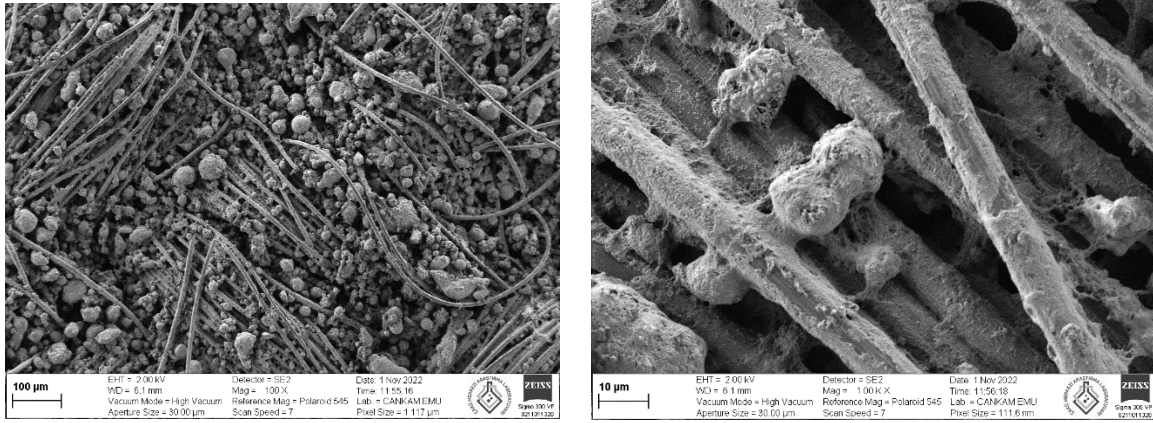
Birinci Görüntü



Resim 7.2. Zn yüklü karbon kumaş için numunenin aynı bölgesinde a) 100 kat b)1000 kat yaklaştırmada alınan görüntüler

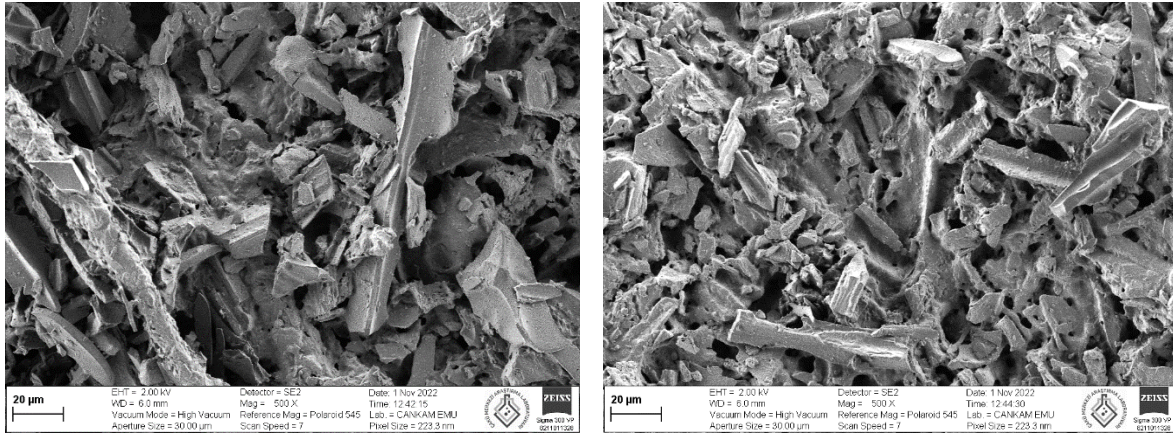
EK-7. (devam) MET için Hazırlanan Elektrokatalizör Yüklü Karbon Kumaşın SEM Görüntüleri

İkinci Görüntü



Resim 7.3. Zn yüklü karbon kumaş için numunenin aynı bölgesinde a) 100 kat b)1000 kat yaklaştırmada alınan görüntüler

3. Pt/C Yüklü Karbon Kumaş için Numunenin Farklı Bölgelerinden 500 Kat Yaklaştırmada Alınan Görüntüleri

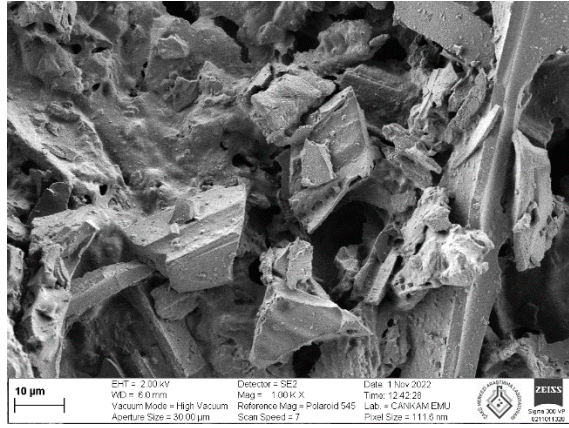


Resim 7.4. Pt/C yüklü karbon kumaş için numunenin farklı bölgelerinden 500 kat yaklaştırmada alınan görüntüler

EK-7. (devam) MET için Hazırlanan Elektrokatalizör Yüklü Karbon Kumaşın SEM Görüntüleri

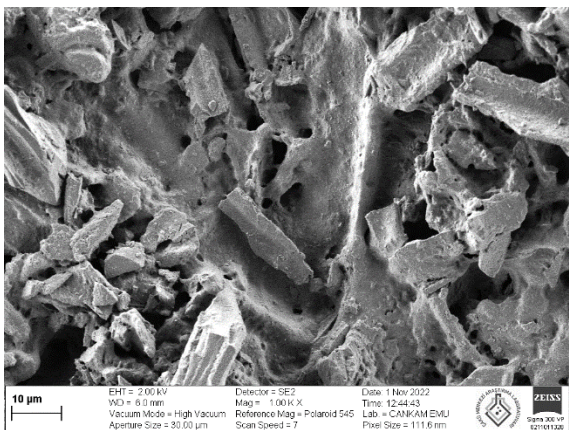
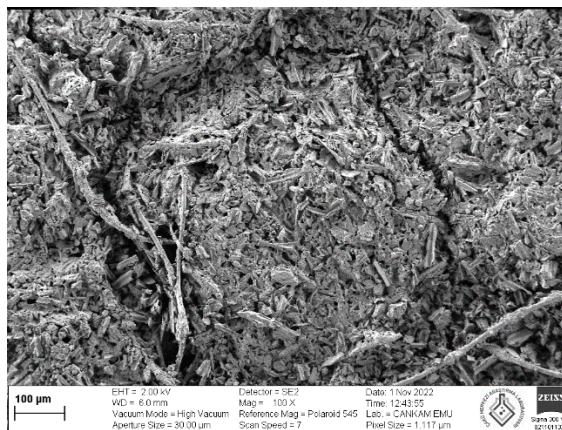
4. Pt/C Yüklü Karbon Kumaş için Numunenin Aynı Bölgesinde Farklı Yaklaşıtırmalarda Alınan Görüntüler

Birinci Görüntü



Resim 7.5. Pt/C yüklü karbon kumaş için numunenin aynı bölgesinde a) 100 kat b)1000 kat yaklaşıtırmada alınan görüntüler

İkinci Görüntü

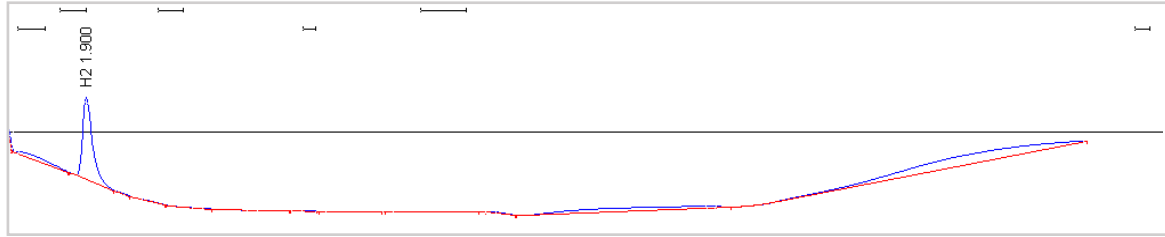


Resim 7.6. Pt/C yüklü karbon kumaş için numunenin aynı bölgesinde a) 100 kat b)1000 kat yaklaşıtırmada alınan görüntüler

EK-8. Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Akım Toplayıcılarının Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

1. Paslanmaz Çelik Serpantin Tip Akım Toplayıcı

Katotta Oluşan Gazın Analizi

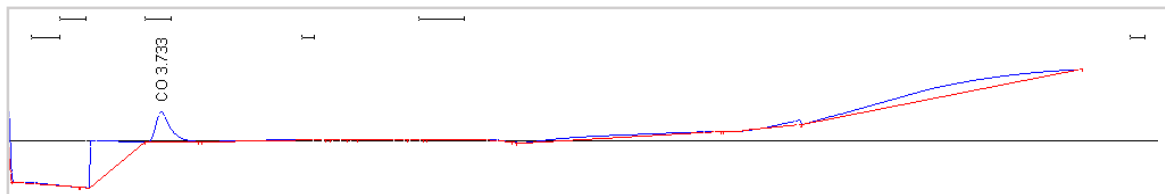


Şekil 8.1. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 8.1. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,900	1019,3545	64,299
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		1019,3545	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 8.2. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

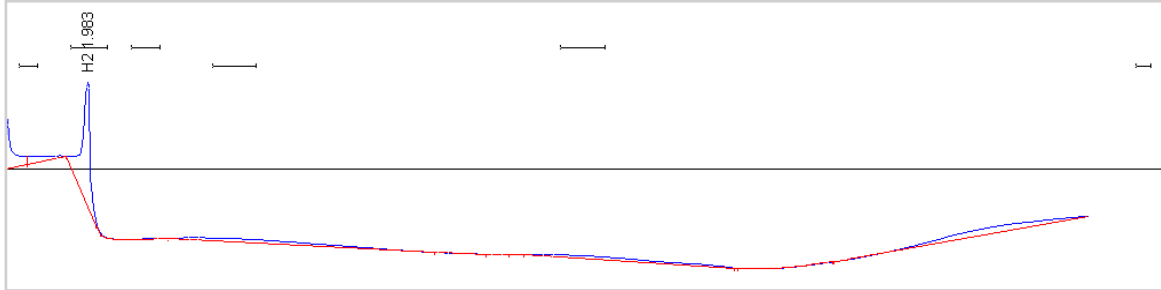
EK-8. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Akım Toplayıcılarının Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Çizelge 8.2. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,733	567,9850	23,786
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		567,9850	

2. Paslanmaz Çelik Nozzle Tip Akım Toplayıcı

Katotta Oluşan Gazın Analizi



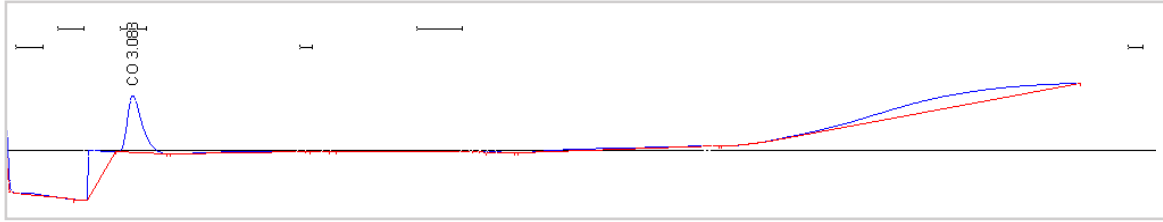
Şekil 8.3. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

EK-8. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Akım Toplayıcılarının Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Çizelge 8.3. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,983	1204,0705	97,134
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1204,0705	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 8.4. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografisi sonuçları

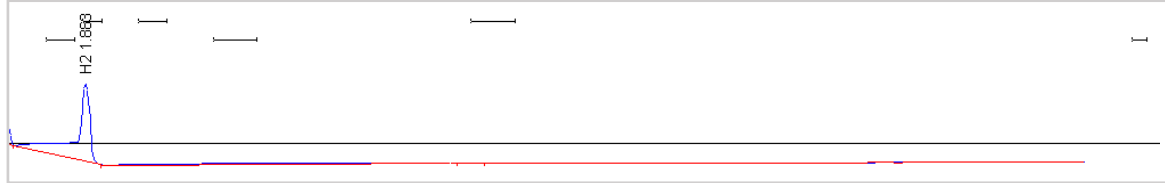
Çizelge 8.4. Kübik elektroliz hücresinde paslanmaz çelik nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,083	1110,5580	45,317
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1110,5580	0,0000

EK-8. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Akım Toplayıcılarının Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

3. Bakır Serpantin Tip Akım Toplayıcı

Katotta Oluşan Gazın Analizi

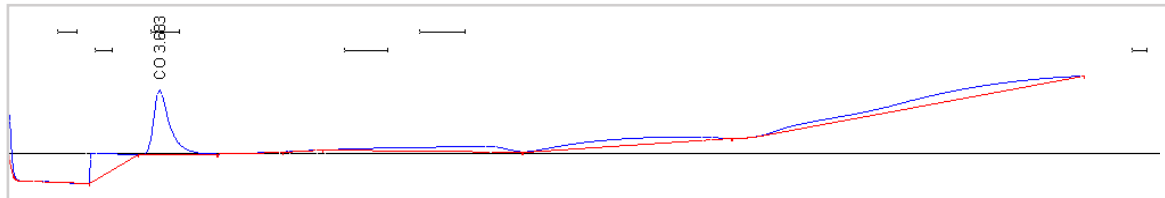


Şekil 8.5. Kübik elektroliz hücresinde bakır serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 8.5. Kübik elektroliz hücresinde bakır serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Altkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	1,883	1477,0875	61,313
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000
		1477,0875	

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 8.6. Kübik elektroliz hücresinde bakır serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

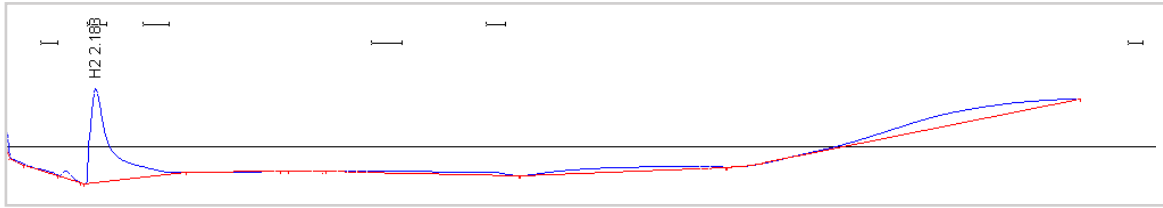
EK-8. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Akım Toplayıcılarının Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Çizelge 8.6. Kübik elektroliz hücresinde bakır serpantin tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,683	1367,3220	51,140
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1367,3220	

4. Bakır Nozzle Tip Akım Toplayıcı

Katotta Oluşan Gazın Analizi



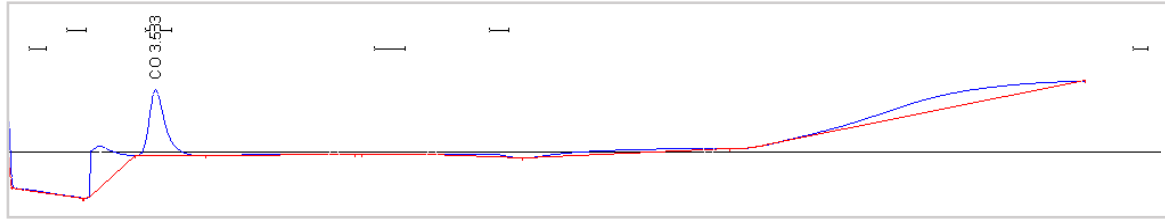
Şekil 8.7. Kübik elektroliz hücresinde bakır nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 8.7. Kübik elektroliz hücresinde bakır nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde katotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	2,183	2505,0820	74,439
CO	0,000	0,0000	0,000
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		2505,0820	

EK-8. (devam) Kübik Elektroliz Hücresinde Farklı Akım Toplayıcılarının Kullanıldığı Durumlarda Yapılan Deneylerin GC Analiz Sonuçları

Anotta Oluşan Gazın Analizi



Şekil 8.8. Kübik elektroliz hücresinde bakır nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anot gaz kromatografi sonuçları

Çizelge 8.8. Kübik elektroliz hücresinde bakır nozzle tip akım toplayıcı kullanıldığı durumda gerçekleşen deneyde anotta oluşan gaz ürünlerin analiz sonuçları

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Alan	Yükseklik
N ₂	0,000	0,0000	0,000
H ₂	0,000	0,0000	0,000
CO	3,583	1385,2980	52,250
CO ₂	0,000	0,0000	0,000
CH ₄	0,0000	0,0000	0,0000
		1385,2980	0,0000



Gazili olmak ayrıcalıktır