

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ ELEKTROT ÜZERİNDE SODYUM BORHİDRÜR
ELEKTROYÜKSELTGENMESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayça ORBAY

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ ELEKTROT ÜZERİNDE SODYUM BORHİDRÜR
ELEKTROYÜKSELTGENMESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayça ORBAY
(509111003)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gülcemal YILDIZ

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ayça ORBAY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**GÜMÜŞ ELEKTROT ÜZERİNDE SODYUM BORHİDRÜR ELEKTROYÜKSETGENMESİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Gülcemal YILDIZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz B. ŞENKAL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeynep AYDOĞMUŞ

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**

Savunma Tarihi : **06 Haziran 2013**

Her Daim Yanında Olan Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Bu günlere ulaşmamı sağlayan, hayat yolculuğunda bana bir nevi yol haritası çizen ve güven kaynağım olan sevgili aileme, lisans eğitimimi birlikte tamamladığım ve yüksek lisansı da aynı şevk ve istekle bitirmeme vesile olan, akademik hayattan başka yollara doğru ilerlesem de düşünce biçiminin ve azminin bana hep ışık tutacağına tüm gönlümle inandığım değerli hocam tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Gülcemal YILDIZ'a, tezimin oluşmasında büyük yardımı olan Sibel ARIKAN başta olmak üzere, bana hep destek olan ve burada tek tek adlarını yazamadığım arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Sizlerin varlığı beni bugüne getiren tüm süreçleri atlamam için bana güç verdi.

Mayıs 2013

Ayça ORBAY
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Yakıt Pili Tanımı ve Çeşitleri	3
2.1.1 Hidrojen-oksijen yakıt pilleri	4
2.2 Voltametri	6
2.2.1 Voltametrik teknikler.....	7
2.2.1.1 Doğrusal taramalı voltametri.....	7
2.2.1.2 Kare dalga voltametri.....	7
2.2.1.3 Puls voltametri.....	7
2.2.1.4 Döngülü voltametri	7
2.2.2 Voltametrik cihazlar	8
2.3 Elektrokimyasal Hücre	9
2.3.1 Referans elektrot.....	9
2.3.2 Karşıt elektrot.....	10
2.3.3 Çalışma elektrodu.....	10
2.4 Sodyum Borhidrür Bileşiği Hakkında Yapılan Çalışmalar	11
2.4.1 Sodyum borhidrür tepkime mekanizması	12
2.4.2 Farklı elektrot türleri ve katalizör etkisi	13
2.4.2.1 Ag elektrot kullanılan çalışmalar.....	16
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	19
4. KULLANILAN MADDELER VE ARAÇLAR.....	21
4.1 Kullanılan Maddeler	21
4.2 Kullanılan Araçlar	21
5. DENEYSEL KISIM	23
5.1 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması.....	23
5.2 Elektrolit Konsantrasyonunun Belirlenmesi	24
5.3 Reaksiyon Mekanizmasına Dair Bulgular	24
5.3.1 Tarama hızı çalışması	24
5.4 $KMnO_4$ Bileşiğinin Etkisi.....	25
5.5 Nötral Ortamda Yapılan Çalışmalar	25
5.5.1 NaCl ortam.....	25
5.5.2 $Na_2S_2O_3$ ortam.....	26
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	27
6.1 $NaBH_4$ Yükseltgenme Pikiinin Eldesi	27
6.2 Bazik Elektrolit Konsantrasyonunun Belirlenmesi	28
6.3 Tarama Hızı Çalışması	29

6.4	KMnO ₄ Bileşiminin Etkisi.....	30
6.5	Katı NaCl Bileşiminin Etkisi	33
6.6	NaCl Elektrolit Ortam	34
6.7	Na ₂ S ₂ O ₃ Elektrolit Ortam.....	35
6.8	Yorumlar.....	36
KAYNAKLAR.....		37
ÖZGEÇMİŞ.....		47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Geçmişten günümüze yakıt hücresinin gelişimi.	3
Şekil 2.2	: Yakıt hücresi çeşitleri.	4
Şekil 2.3	: H ₂ -O ₂ yakıt pilinin şematik gösterimi.	5
Şekil 2.4	: Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.	6
Şekil 2.5	: Potensiyostatik üç-elektrotlu doğrusal taramalı voltametri sistemi.	9
Şekil 2.6	: Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.	10
Şekil 6.1	: 0.1 M NaOH içerisinde (-1)-(1.5) V aralığında, v=0.05 V/s tarama hızıyla alınan temel ve NaBH ₄ lü ortamda alınan voltamogramlar.	27
Şekil 6.2	: (-1)-(-0.2) V aralığında, v = 0.05 V/s tarama hızıyla çeşitli NaOH konsantrasyonuna sahip ortamlarda elde edilen yükseltgenme pik akım değerlerine ait grafik.	28
Şekil 6.3	: 0.1 M NaOH içerisinde (-1)-(1.5) V aralığında 0.5 mg/mL NaBH ₄ içeren ortamda 0.01 ve 0.30 V/s tarama hızlarında elde edilen yükseltgenme pik akım değerlerine ait grafik.	29
Şekil 6.4	: 0.1 M NaOH içerisinde (-1)-(1.5) V aralığında sadece 0.5 mg/mL NaBH ₄ içeren ortama ve KMnO ₄ eklenmiş ortama ait döngülü voltamogramlar.	30
Şekil 6.5	: 0.1 M NaOH içerisinde (-1)-(1.5) V aralığında 0.05 V/s tarama hızıyla alınan temel ve sadece KMnO ₄ eklenmiş ortama ait döngülü voltamogramlar.	31
Şekil 6.6	: 0.1 M NaOH içerisinde (-1)-(1.5) V aralığında 0.5 mg/mL NaBH ₄ içeren ortama yapılan KMnO ₄ eklemeleri sonucu elde edilen pik akım değerlerine ait grafik.	32
Şekil 6.7	: 0.1 M NaOH elektrolit çözeltide 0.0013 g NaBH ₄ içeren ortama NaCl çözeltisi eklenerek (-1.5)-(0.4) V aralığında 0.05 V/s tarama hızıyla alınan döngüler.	33
Şekil 6.8	: 0.01 M NaCl elektrolit çözeltisinde temel-NaBH ₄ ve KMnO ₄ içeren ortamlarda alınan voltamogramlar.	34
Şekil 6.9	: Değişik konsantrasyonlarda Na ₂ S ₂ O ₃ elektrolit ortamda alınan döngüler.	34

GÜMÜŞ ELEKTROT ÜZERİNDE SODYUM BORHİDRÜR ELEKTROYÜKSELTGENME TEPKİMESİ MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

ÖZET

Fosil yakıtlar yüksek ısı değerine sahip olması nedeniyle geçmişten günümüze en çok tercih edilen enerji kaynağı olagelmıştır. Ancak nüfus artışıyla birlikte artan enerji ihtiyacı yüzünden kaynaklar giderek azalmaktadır ve yeni kaynakların oluşumunun milyonlarca yıl sürmesi büyük bir sorun oluşturmaktadır. Kaynak yetersizliği enerji sorununu jeopolitik bir sorun haline getirmiş ve fosil yakıtlar uğruna savaşlar çıkmaya başlamıştır. Bu sorunların yanısıra, fosil yakıt kullanımının hem çevreye hem de insan sağlığına verdiği küresel ısınma ve kanser gibi pek çok zarar bulunmaktadır. Tüm bu sorunları aşmak adına alternatif enerji kaynağı arayışına gidilmiştir. Çevreci, maliyeti düşük, performansı yüksek bir alternatif olarak yakıt hücreleri konusunda araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Metanol yakıt hücresi, katı oksit yakıt hücreleri gibi kullanılan yakıt ve hücre materyallerinde zararlı bileşenler içeren, çevreye zararlı yan ürünler oluşturan çeşitli seçenekler üzerinde pek çok çalışmalar gerçekleştirildikten sonra görülmüştür ki hidrojen-oksijen yakıt hücreleri diğer seçeneklere kıyasla daha çevreci ve maliyeti düşük olmasından dolayı tercih edilmelidir. Hidrojen-oksijen yakıt hücrelerinde kullanılan yakıtların çevreye zararı yoktur. Hücre yan ürün olarak su açığa çıkarmaktadır ve bu özelliği yan ürün olarak karbondioksit meydana getiren alkol bazlı hücrelere göre büyük bir avantaj haline gelmektedir. Çalışmaların ilerlemesini engelleyen tek dezavantaj hidrojenin depolanma sıkıntısı ve patlama riski olmuştur. Gaz halinde saklanmak istenen hidrojenin patlama riski bulunmaktadır. Patlama riskini aşmak için hidrojen gazını sıvılaştırma yoluna gidilmiştir ancak sıvılaştırma işlemi toplam maliyeti arttırmaktadır. Bu dezavantajlar yükseltgendikleri tepkime esnasında hidrojen açığa çıkaran metal hidrürler kullanılarak aşılmıştır. Sodyum borhidrür yüksek verimlilikle hidrojen açığa çıkarabilmesi ve ülkemizde bol miktarda bulunan bor kaynaklarından sentezlenebilmesi nedeniyle bu çalışmada kullanılmıştır. Çalışmanın amacı sodyum borhidrür yükseltgenme tepkimesini katalitik olarak etkileyecek ortam şartlarını araştırmak ve bu konunun ileri götürülmesi için bir adım atmaktır. Tepkime çevreci ve hızlı bir elektroanalitik yöntem olan voltametrik analizle gözlemlenmiş ve tepkime mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için sıklıkla tercih edilen döngülü voltametri tekniğine çalışılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak oluşturduğu oksit tabakasıyla yükseltgenme tepkimesini katalizleyen gümüş kullanılmıştır. Gümüş oksite ait yükseltgenme piki ile borhidrürün yükseltgenme pikinin aynı oranlarda yükselmesi bu görüşü doğrulamaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda tepkime yüksek bazik ortamda

gerçekleştirilmiştir ancak yapılan çalışmalar 0.1 M NaOH ortamın istenen pik akım değerlerini elde etmek için yeterli ortamı sağladığını göstermiştir. Böylece yüksek konsantrasyondan kaynaklanan yüksek maliyet ve korozyon sorunları ortadan kalkmıştır. Aynı zamanda nötral ortam denemeleri de NaCl ve Na₂S₂O₃ tuzlarının çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0.01 M NaCl elektrolit ortamda hidroliz tepkimesi çalışmaya engel olmayacak hızda gerçekleşmiştir, bu kararlı ortamı koruma amacıyla NaCl çözelti konsantrasyonu bazik ortama kıyasla oldukça düşük tutulmuştur. Na₂S₂O₃ elektrolit ortamda bileşik daha kararlı davrandığından, artan konsantrasyonla elde edilen pik akım değeri de artmıştır. Daha geniş bir konsantrasyon ortamında çalışma imkanı sağlanmıştır.

Elde edilen pik akım değerini yükseltmek için literatürde sıklıkla kullanılan pahalı ve sentezi zor bileşiklerden meydana gelen katalizörler yerine maliyeti düşüren basit katalizörler kullanılmak istenmiştir. Yükseltgen bir bileşik olan KMnO₄ ile denemeler yapıldığında elde edilen pik akım değerinde on kat artış gözlemlenmiştir. KMnO₄ ucuz, çevreye büyük zarar vermeyen, kolay bulunabilen bir kimyasal olduğundan rahat çalışılabilen bir katalizördür.

Yapılan çalışmalar çevreci ve düşük maliyetli katalizör-elektrot içeren hidrojen-oksijen yakıt pilleri çalışmaları için başlangıç niteliğindedir, özellikle nötral ortam ve permanganat gibi diğer katalizörlerle çalışmalarının ilerletilmesi gerekmektedir.

INVESTIGATION OF SODIUM BOROHYDRIDE ELECTROOXIDATION MECHANISM ON SILVER ELECTRODE

SUMMARY

Fossil fuels like coal, petroleum and natural gas have been the most preferred energy source from the past up to the present due to its high caloric value. With ascending population also the need for energy becomes higher and descending energy sources become a problem, because new sources need millions of years to form. Lack of resources turned this issue into a geopolitical problem and in sake of getting access to resources wars have begun. Technology is also developing and advanced technological equipment means that more and more energy is required in order to move forward and be a part of the new modern world. Energy is not only necessary to survive but also to evolve in a powerful community.

On top of those problems fossil fuel usage is both dangerous to the environment and people. In short notice the smoke caused by fossil fuel usage can cause breathing problems such as asthma. In long notice all the chemical built up in human's body can develop cancer, especially lung cancer. Exhaust fumes may contain different ratios of heavy metals like arsenic, mercury and other health risking elements. Exposure to toxic levels can cause any kind of nerve damage, liver damage and fetal damage in case of pregnancy.

Environmental damages have become unavoidable. Extra carbondioxide produced by fossil fuel burning disturbed the natural carbon cycle of the environment and that extra carbondioxide have been building up in the atmosphere causing higher temperatures. This effect is called the greenhouse effect and all natural life beginning from the poles are at high risk of extinction.

To overcome all those problems an alternative energy resource search has begun. Alternative sources should be eco-friendly, low-cost and high performed. Fuel cells are the most suitable study topics because they produce energy from chemical reactions in a very fast and effective way. Depending on the fuel and by-products it can also be very environment friendly and with the right materials and reactants fuel cells can also be a low cost energy option.

Different types of fuel cells have been made ever since, in the name of finding the ultimate solution to the energy problem. Different electrode materials are used such as noble metals, different types of alloys and carbon based nanoparticulated new electrode types. Fuel types are also diversified in order to achieve higher performance. Bio fuels such as methanol or ethanol produced from plants and biomass have been widely used in fuel cells. Unfortunately alcohol based fuels haven't met the expectations because methanol is dangerous to human health and ethanol fuel cells produce carbondioxide as by-product which is damaging for the

environment. Same problem is also experienced with other fuel cells containing toxic materials such as solid oxide fuel cells.

Hydrogen-oxygen fuel cells may be the oldest version of the fuel cell family but they are also the most eco-friendly ones. Hydrogen-oxygen fuel cells don't harm the environment. Oxygen can be fed to the cell without any problems, only an opening at the cell structure is enough so that the oxygen can penetrate into the cell and complete the cycle. Hydrogen is a comparably cheap and disharmful fuel, compared to its opponents like methanol. By-products are very important in a non-hazardous and eco-friendly alternative energy research battle. Hydrogen-oxygen fuel cell also produces water as by-product, which can be removed easily without the need to consider about a recycling compartement.

Only hindering disadvantage of the hydrogen-oxygen fuel cells is the storage problem of hydrogen. If it is not stored correctly by following the rules, hydrogen in gaseous state has a high risk of explosion. To overcome this problem liquefying process is taken into order but that process also makes the cost higher than planned. Those disadvantages are overcome by using metal hydrides, which produce hydrogen in-situ during oxidation reaction.

In this study sodium borohydride is chosen because of its high hydrogen storage yield and it can also be produced from boron minerals, which can be widely found in our country. Also the metaborate produced by sodium borohydrides oxidation reaction can also be recycled and used, this recycle opportunity is a big plus in order to achieve an eco-friendly energy production.

The aim of this study is to examine the needed requirements to catalyse the electrooxidation reaction of sodium borohydride on silver electrode and take a step for further studies. Reaction is observed by cyclic voltammetry technique, which is highly preferred and used because of its eco-friendly and fast electroanalytical method qualities.

As working electrode silver is chosen, which builds up an oxide layer during the electrooxidation reaction and has a catalytic effect on borohydride oxidation. Silver is a easier to get material compared to other electrode materials like platinum or gold. It is also cheaper, so the cost is lower than the most conducted studies. Catalytic oxide layer builds up more with every taken voltammogram and better results are taken. Oxidation peak related to silver oxide can be seen at potential peak value of circa +600 V. Oxidation peak of sodium borohydride is observed at potential values between (-0.5)-(-0.3) V and it is proven by adding more borohydride to the cell that the oxidation peak actually belongs to borohydride oxidation.

In other studies sodium borohydride oxidation reaction is carried out in high basic medium but this study shows that 0.1 M NaOH as electrolyte solution is good enough to get the needed peak current values. Low concentrations are also adequate to keep sodium borohydride stable enough so the reaction mechanism can be observed. By using low basic concentration problems like corrosion and high-cost are eliminated.

Lots of cyclic voltammograms with different scan rate values are taken in order to determine the character of the oxidation reaction of borohydride. Scan rate and peak potential value have a direct proportional graphic and that validates that the reaction doesn't occur with diffusion but with adsorption principals.

Neutral media studies are also carried out by using NaCl and Na₂S₂O₃ salt solutions. In 0.01 M NaCl electrolyte solution hydrolysis reaction occurs slow enough to conduct experiments. Higher concentration trials weren't successful enough to obtain clean voltammograms due to very fast hydrolysis of borohydride. Peak current values obtained in NaCl electrolyte is slightly worse than the basic medium experiments but in long term it can be counted as a better option because it doesn't have the corrosion and high cost disadvantages. Na₂S₂O₃ electrolyte solution is also used in experiments and it acts more stable compared to NaCl electrolyte solution. A direct proportion between electrolyte concentration and peak current value is set. Higher concentration of Na₂S₂O₃ is resulted in higher peak current values, higher than the ones conducted in NaCl electrolyte solution.

To achieve better peak current values, low-cost simple catalysts trials are made. In previous studies very expensive and complex catalysts have been synthesized. Potassium permanganate is an oxidative compound, which is cheap, easy to find and relatively environment friendly. During its trials as a catalyst peak current value becomes 10 times more than the normal values achieved. Potassium permanganate is added as solid to the electrochemical cell after the oxide layer is built up on the electrode and the borohydride compound begins to oxidate. Purple permanganate compound turns into green and then brown during the oxidation reaction. Adding permanganate before the borohydride or adding the solution doesn't deliver the same result because compound goes under hydrolysis too fast.

This study is like a step for further investigations of sodium borohydride electrooxidation especially in neutral media with other compounds like permanganate catalyst. In order to spread hydrogen-oxygen fuel cell usage and make it a reachable alternative energy source, low cost electrode material, electrolyte and catalyst containing studies must be carried on.

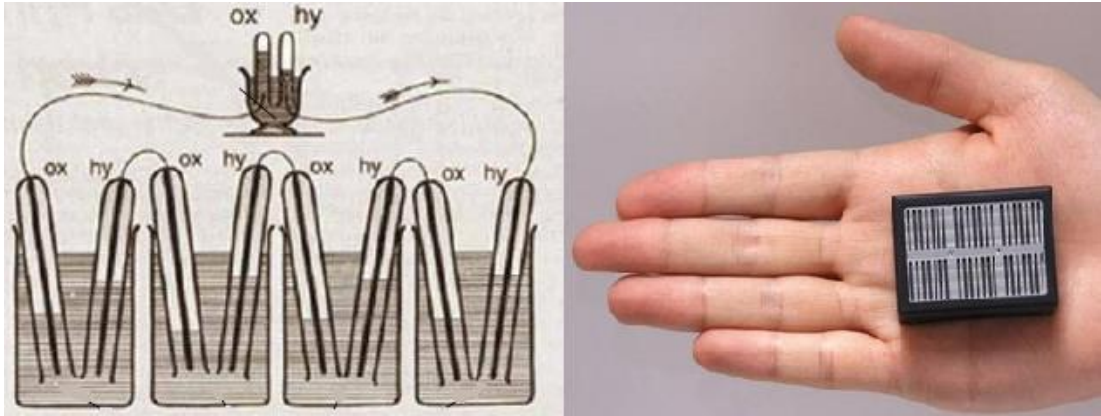
1. GİRİŞ

Enerji eldesi insanlığın ilk çağlarından beri toplumlar için önemli bir konu olagelmıştır. Enerji ihtiyacı en temel olan ısınma ihtiyacıyla başlamış ve teknolojik gelişmelerle birlikte elektrik, yakıt ihtiyacı gibi alt dallara bölünerek artmaya devam etmiştir. İlk olarak çevrede bulunan ot, saman gibi doğal kaynaklar kullanılarak enerji üretilmeye başlanmıştır. Madenciliğin gelişmesiyle birlikte de fosil yakıtlar keşfedilmiş ve gerek sahip oldukları yüksek ısı değer gerekse kullanıma hazır kaynak olması sebebiyle günümüze kadar popüler bir enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Ancak fosil yakıt rezervleri sınırlı olduğu gibi, yenilerinin oluşması için de milyonlarca yıl gerekmektedir. Artan insan nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte her an büyük miktarlarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. İhtiyaçla kaynaklar arasında oluşan bu ters orantı enerji sorununu jeopolitik bir sorun haline getirmiş ve kaynak hakimiyeti uğruna savaşlar çıkmaya başlamıştır. Kaynak yetersizliğinin yanısıra varolan fosil yakıtların kullanımı esnasında ortaya çıkan yan ürünlerin hem çevreye (kirlilik, sera etkisi, küresel ısınma vb.) hem de insan sağlığına zarar vererek akut solunum yolu rahatsızlıkları gibi kısa vadede veya kanser gibi uzun vadede ortaya çıkabilecek hastalıklara sebep olmaktadır. Bu nedenlerle çevreci yeni enerji kaynaklarının bulunması bilim dünyasının güncel hedeflerinden biri haline gelmiştir. Maliyeti düşük, insan sağlığına ve çevreye zarar vermeyen, kolay üretilebilen, geri dönüşüme açık enerji kazanım yolları araştırılmaktadır. Kimyasal tepkimeler aracılığıyla enerji üretebilen yakıt pilleri enerji sorununun çözümü olarak öne sürülmüştür ve en etkin hücreyi oluşturabilmek için yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Yakıt Pili Tanımı ve Çeşitleri

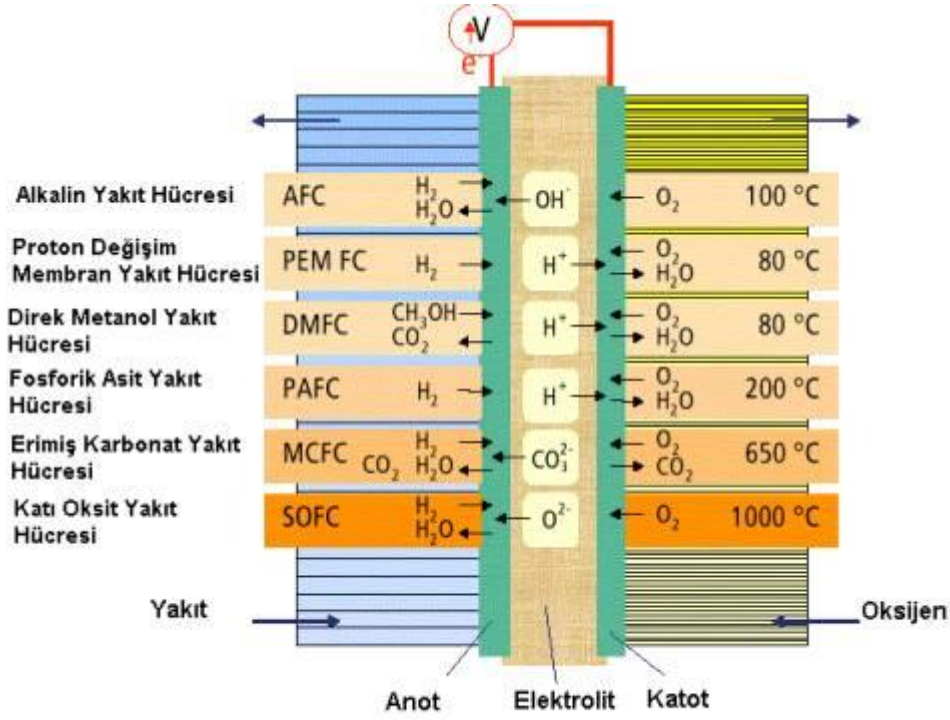
Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan serbest enerjiyi elektrik akımı yardımıyla elektrik enerjisine dönüştüren galvanik hücreler olan yakıt pilleri icat edildiği 19. yüzyıldan itibaren çeşitli değişimlere uğramış ve 20. yüzyılın başlangıcında elektrik kullanımının da artmasıyla daha büyük önem kazanmıştır. Yayınlanan ilk makaleler insanoğlunun aya ilk kez ayak bastığı zamanlarda yapılan çalışmalardır ve yakıt hücresinin uzay çalışmalarında kullanımına dairdir [1,2]. Yakıt hücrelerinin ilk insansız uzay aracında kullanılmasıyla bu alan dikkatleri üzerine çekmiş ve 1970'li yıllarda yaşanan petrol sıkıntısının da etkisiyle araştırmalar hızlanmıştır [3].



Şekil 2.1 : Geçmişten günümüze yakıt hücresinin gelişimi

Yakıt pilleri, kullanıldıkları yakıt türüne göre doğrudan metanollü yakıt hücresi gibi veya sistemde bulunan bileşenlere göre polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi gibi isimler alabilir. Tarım ürünleri ve artık yağlar gibi biyokütlelerin kullanımıyla etanol, metanol gibi yakıtların üretilmeye başlanması biyoyakıt tanımını doğurmuştur [4]. Biyoyakıtlar üretim biçimi sebebiyle yakıt hücreleri için çevreci bir kaynak olarak değerlendirilmiştir ancak kullanıldıkları hücrelerde yan ürün olarak karbondioksit çıkışının gerçekleşmesi ve metanollü hücrelerde metanolün insan sağlığına zararlı oluşu gibi aşılamayacak olumsuzluklar bulunmaktadır. Polimer yapılı membranları bünyesinde barındıran yakıt hücreleri de gösterdikleri yüksek

performans bakımından araştırmalarda önemli bir yere sahip olmuştur. Polimer elektrolit membranların geliştirilmesi ve elektron geçişine olumlu yönde etki ederek hücre performansını arttırmayı hedefleyen yeni polimer yapıların sentezlenmesi söz konusudur [5]. Ne yazık ki sentez basamaklarının karmaşık ve kullanılan reaktiflerin pahalı olması çalışmaları pratik olmaktan çıkarmakta ve çalışmaların sadece üst düzey laboratuvarlarda uygulanmasına neden olmaktadır.



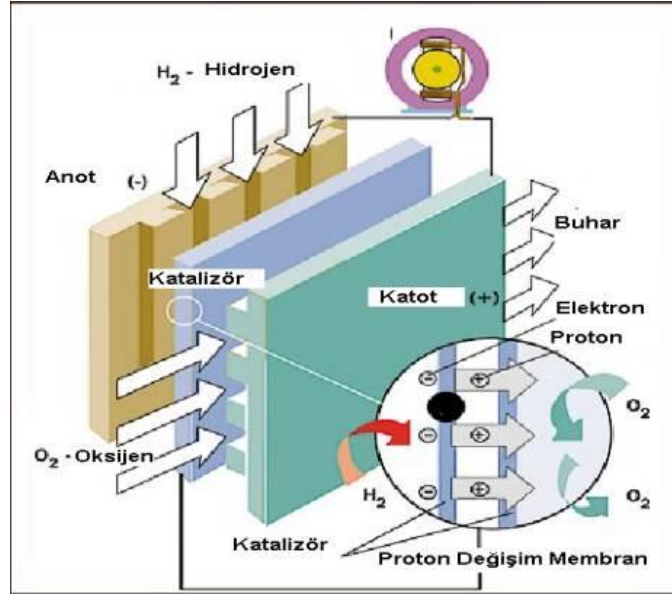
şekil 2.2 : Yakıt Hücresi Çeşitleri

Bir yakıt hücresinin alternatif enerji kaynağı olarak rahatça kullanılabilmesi için sahip olması gereken çevrecilik, düşük maliyet, sağlığa zararsız olma, yüksek performans gibi özelliklerin hidrojen-oksijen yakıt pillerinde mevcut olduğu düşünölmektedir ve çalışmalarda da bu hücreye ağrılık verilmiştir.

2.1.1 Hidrojen – Oksijen Yakıt Pilleri

Alternatif enerji kaynaklarından birisi olan hidrojen-oksijen yakıt pilleri, sessiz çalışan, çevre kirliliğine neden olmayan, yüksek verimle çalışan enerji dönüşüm sistemleridir. Havadaki oksijeni doğrudan yakıt olarak kullanabilmesi, karbondioksit üreten metanollü yakıt hücresinin aksine yan ürün olarak su açığa çıkarması, çevreci ve maliyeti düşük, hesaplı bir seçenek olması gibi nedenlerle hidrojen oksijen yakıt pilleri bu çalışmalarda sıklıkla tercih edilmiştir. Hidrojen özellikle çevreci bir kaynak oluşu bakımından gözde bir yakıt haline gelmiştir [6]. Ulaşım araçlarından, evsel ve

endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahip olan hidrojen-oksijen yakıt pili teknolojisinin yaygınlaşmasındaki sorunlar, kullanılan hidrojenin üretimi, depolanması, taşınması ve maliyetlerinin azaltılması konularıdır.



Şekil 2.3 : H₂-O₂ yakıt pilinin şematik gösterimi.

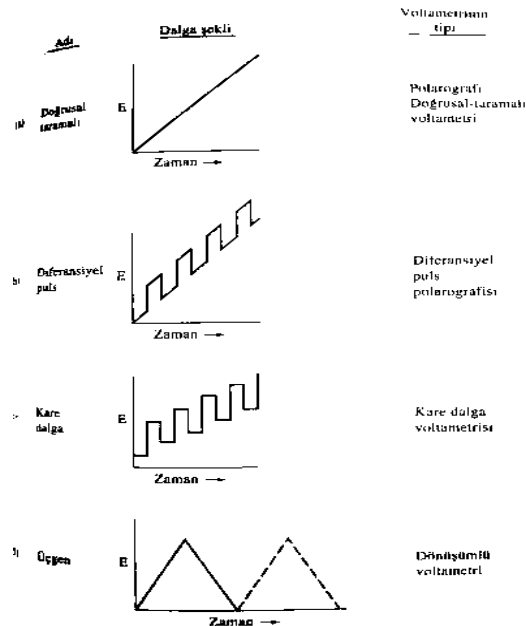
H₂-O₂ yakıt pilleri üzerine pek çok makale yayınlanmış olmasına rağmen, hidrojenin depolanması konusunda mevcut olan sıkıntılar nedeniyle araştırmaların hızı kesilmiştir. Hidrojen gaz veya sıvı halinde depolanarak denemeler yapılmıştır. Hacimsel açıdan depolama sıkıntısının yanında gaz halinde depolanan hidrojenin patlama riski bulunmaktadır. Sıvı hidrojen kullanılmak istendiğinde de, hidrojeni sıvılaştırmak için gereken yüksek miktarda enerji maliyeti arttırmaktadır. Hidrojenin sıvı veya gaz olarak depolanması büyük dezavantajlar içerdiğinden çalışmalar zorlaşmıştır [7].

Son yıllarda çözelti ortamında hidrojen açığa çıkaran kimyasalların kullanımıyla birlikte hidrojen depolama ve sisteme besleme problemleri ortadan kalkmış ve H₂-O₂ yakıt pillerinin araştırılması tekrar hız kazanmıştır [8]. Bu kimyasalların başında metal hidrür bileşikler gelmektedir. Metal hidrürlerin yakıt hücreleri için hidrojen üretme performansları incelendiğinde, sodyum borhidrür bileşiği öne çıkmaktadır. NaBH₄ bileşiğinin başta uzay araştırmaları olmak üzere pek çok uygulamada kullanıldığı görülmektedir [9-11]. NaBH₄ diğer bütün metal hidrürler içerisinde katalizör eşliğinde hızlı ve kontrollü hidrojen üretme kapasitesinin yanı sıra [12], gerek yan ürünü olan metaborat bileşiğinden geri dönüştürülebilmesi [13,14],

çevreye nispeten zarar vermeyen bir kimyasal olması [15], gerekse Türkiye’de bol miktarda bulunan boraks ve türevi bileşiklerden üretilebilmesi sebebiyle [16-20] bu tür çalışmalar için seçilebilecek en uygun hidrojen kaynağıdır ve literatürde bulunan çalışmalardan da faydalanarak bu konunun ileriye götürülmesi gerekmektedir.

2.2 Voltametri

Voltametri, konsantrasyon kaynaklı polarizasyon altında seri bağlanmış bir devre özelliği gösteren üç elektrotlu elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü elektroanalitik yöntemdir. Teorik olarak hücre potansiyeli ile akım arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu düşünülse de, gerçekte doğrusallıktan uzaklaşan durumlar gerçekleşir. Potansiyelle akımın doğrusal olmadığı hallerde hücre polarize olmuş demektir. Pek çok elektroanalitik yöntemin aksine, voltametrde H_2 ve O_2 aşırı gerilimlerinin oluşması istenen bir durumdur. Yapılan analizler H_2 ve O_2 çıkışlarıyla sınırlanmıştır. Aşırı gerilim sonucunda bu moleküllerin geç oluşması geniş bir aralıkta analiz yapma imkanı verir. Voltametrde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Bu sinyallerden en çok kullanılanları: doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 2.4 : Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.

Voltametri, çeşitli yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının ve elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon işlemlerinin incelenmesi, elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz, bazı endüstriyel araştırmalar (güneş piller, yakıt pilleri) gibi çeşitli alanlarda kullanılan bir tekniktir.

2.2.1 Voltametrik Teknikler

Bazı voltametrik teknikler şu şekilde sıralanabilir: potansiyostatik (potansiyel sabit), galvanostatik (akım sabit) ve potansiyodinamik (akım ve potansiyel değişken) metotlar. Bu çalışmada kullanılan metotlar, potansiyodinamik sınıfına giren döngülü voltametridir.

Kullanılan potansiyel uyarma sinyallerine göre bir sınıflama yapıldığında, voltametrik yöntemler: Doğrusal taramalı voltametri, kare dalga voltametri, diferansiyel puls voltametri ve döngülü voltametri olarak tanımlanır.

2.2.1.1 Doğrusal Taramalı Voltametri

Bir hücrede, potansiyel doğrusal olarak artarken veya azalırken, akımın ölçülmesine dayanan; hidrodinamik voltametri ve polarografi için esas oluşturan yöntemdir. Genellikle $10-1000 \text{ mVs}^{-1}$ potansiyel aralığında doğrusal potansiyel taraması gerçekleştirilir. Çalışma elektrodunun potansiyeli başlangıç potansiyelinden, analitin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline doğru zamanla doğrusal olarak değişir.

2.2.1.2 Kare Dalga Voltametri

Çalışma elektroduna uygulanan basamak sinyali ile pulsun toplamı kare dalga formunu verir. Son derece hızlı ve duyarlı olması bakımından üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın elde edilmesi 10 ms 'den daha kısa sürer. Ölçüm hızlı gerçekleştiğinden, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliği artırılabilir. Tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasındadır.

2.2.1.3 Puls Voltametri

Voltametrik hücreye uygulanan potansiyel pulsları sonucu oluşan akım, uygulanan pulsların ömrü süresinde zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Hassasiyet sınırı 10^{-8} M olduğundan doğrusal taramalı voltametriye göre daha fazla tercih edilirler. Normal ve diferansiyel olmak üzere iki çeşidi vardır. Normal puls polarografisinde yarı-dalga potansiyel farkı en az 0.2 V olmalıdır. Diferansiyel puls polarografisi, yarı-dalga

potansiyelleri 0.04 ile 0.05 V kadar farklı maddeler için bile ayrı pik maksimumları verdiğiinden normal yonteme göre daha üstündür ve daha duyarlı bir yontemdir.

2.2.1.4 Döngülü voltametri

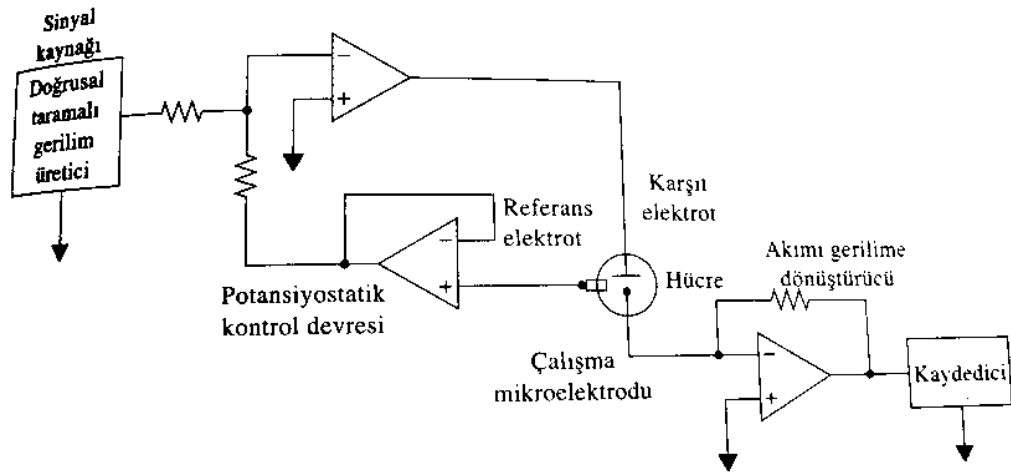
Döngülü voltametri (CV) yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon ara ürünlerinin gözlenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını araştırmada yaygın olarak uygulanabilmektedir. Bu yöntemde uygulanan potansiyel önce bir yönde, sonra ters yönde taranırken akım ölçülür. Ölçümde tek bir tam döngü, yarım döngü veya birçok döngü kullanılabilir. Ölçüm sonunda, uygulanan akımın bir sonucu olarak çalışma elektrodunun yüzeyi ile çözültideki türler arasında elektron transferi gerçekleşmesi sonucu oluşan akımın, uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak değişimini gösteren voltamogramlar elde edilir.

Döngülü voltametride potansiyel tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesi incelenir ve reaksiyonun adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyonların tabiatı belirlenebilir.

Bu çalışmada sodyumborhidrürün yükseltgenme tepkimesinin yapısını ve karakterini en verimli şekilde inceleyebilmek adına döngülü voltametri tekniği kullanılmıştır.

2.2.2 Voltametrik Cihazlar

Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın sinyal devresi, bilgisayar kontrollü bir potansiyel kaynağıdır. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin elektrik direnci çok yüksek olduğundan devreden hemen hemen hiç akım geçmez, akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektroduna aktarılır. Elektrometre devresi referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkını ölçer. Akım-potansiyel dönüştürücüsü, hücrede oluşan akımın akım ölçer dirence akmasını sağlar. Akım ölçer direncin iki ucu arasında oluşan potansiyel farkı, hücre akımının ölçüsüdür. Oluşan akım bir gerilime dönüştürülür ve çalışma elektrodu-referans elektrot çifti arasındaki potansiyel ile doğru orantılı olan zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 2.5 : Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem.

Ölçüm sonunda ortaya çıkan voltamogramlarda, çalışma elektroduna ait gerilim aralığının içerisinde tayin edilecek analitin yükseltgenme-indirgenme tepkimelerine ait potansiyel pikleri gözlenebileceğinden nitel ve nicel sonuçların elde edilmesi mümkün olur.

2.3 Elektrokimyasal Hücre

Voltametrik hücre reaktif olmayan elektrolitin aşırısını ve analiti içeren destek elektrolit içine daldırılmış üç elektrotlu sistemden oluşur. Üç elektrotlu sistemi oluşturan birimler: Referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrottur.

2.3.1 Referans Elektrot

Referans elektrot sabit potansiyel değerine sahiptir, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek için kullanılır. Ag/AgCl elektrot, doymuş kalomel elektrot (DKE), standart hidrojen elektrot (SHE) referans olarak kullanılabilir.

Çalışma elektrodu yüzeyinde reaksiyonların gerçekleştiği elektrottur.

2.3.2 Karşıt Elektrot

Karşıt elektrot devreyi tamamlayarak akımın elektrokimyasal hücre içerisine homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Platin tel gibi inert iletkenler karşıt elektrot olarak kullanılır. Kullanılma amacı, akımın homojen bir şekilde hücre içine dağılmasıdır.

2.3.3 Çalışma Elektrodu

Çalışma ve karşı elektrot arasında akım ölçülürken, referans elektrodunkıyla kıyaslanarak çalışma elektrodunun potansiyeli ölçülür.

Üç elektrotlu elektroanaliz hücresinin elemanlarından biri olan çalışma elektrodunda, hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Modifikasyona tabi tutularak seçiciliği ve hassaslığı artırılabilir.

Çalışma elektrodu olarak inert metaller (Pt, Au, Pd gibi), kalayoksit veya indiyumoksit gibi yarı iletken film kaplı elektrotlar, civa elektrotlar ve karbon bazlı elektrotlar kullanılabilir. Analizlerde bu tür elektrotlar doğrudan kullanılabilmesi gibi; aşırı gerilimi azaltma, tayin limitini düşürme gibi analiz sonuçlarını iyileştiren koşullar elde etmek için çeşitli bileşiklerle modifiye edilen elektrotlar da kullanılabilir.



Şekil 2.6 : Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

2.4 Sodyum Borhidrür Bileşigi Hakkında Yapılan Çalışmalar

Sodyum borhidrür üzerine literatürde bulunan çalışmalar çeşitlidir ve yapılan araştırmalar bileşigin tepkime karakteristiği ve elektrot çeşitliliği, katalizör cinsi gibi etkenlerin bileşik yükseltgenme tepkimesine, bunu takiben de hidrojen üretim performansına etkisini incelemiştir [21].

Sodyum borhidrür indirgen özellik gösteren bir metalik anhidrittir ve organik kimya sentezlerinde sıklıkla kullanılan bir bileşik olmuştur [22]. Hidrojen enerjisine dair çalışmalar başladıkça, sodyum borhidrürün hidrojen depolama kapasitesi de dikkat çekmiş ve enerji konulu çalışmalarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalar bileşigin tepkime mekanizmasını inceleme ve gerçekleşen yükseltgenme tepkimesini çeşitli maddelerle katalizleme üzerine yürütülmüştür.

2.4.1 Sodyum Borhidrür Tepkime Mekanizması

NaBH_4 bileşiginin hidrojeni hangi tepkime mekanizmasına uyarak ürettiği bilim dünyasında tartışılan bir konu olarak güncelliğini korumaktadır. Tepkime mekanizmasının ortaya çıkarılması sayesinde tepkimenin katalizlenmesi için daha verimli yollar ortaya konulabilir, yükseltgenme tam verimlilikle meydana getirilerek yüksek performanslı yakıt hücreleri için hidrojen üretimi sağlanabilir. Bu yüzden mekanizmayı ortaya çıkartmak için pek çok incelemede bulunulmuştur ve bu çalışmalar literatürdeki yerini almıştır. Ponce de Leon ve ekibinin derlediği incelemede doğrudan borhidrür yakıt hücresinin çalışma prensipleri ve performans kıyaslamalarını konu alan çalışmalar incelenmiş ve sodyumborhidrürün nötral ve asidik ortamda hızla hidrolize uğradığından çalışmaların sadece kuvvetli bazik ortamlarda gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır [23]. Krishnan ve çalışma grubunun gerçekleştirdiği çalışmada Au döner disk elektrot üzerinde borhidrürün yükseltgenme tepkimesi incelenmiş, kronoamperometrik yöntemlerle ortamda oluşabilen hidroksiborhidrür yan bileşiginin potansiyel aralığı ve ortam pH değerine göre değişen dayanıklılığı incelenmiştir [24].

Finkelstein ve çalışma grubu borhidrürün yükseltgenme tepkime mekanizmasını Au ve Pt yüzeylerde voltametrik yöntemlerle incelemiştir [25]. Brushett ve ekibi çeşitli yakıtların performansını inceledikleri çalışmalarında sodyum borhidrüre de yer vermiş, asidik ortamda kararsız olan bileşiğin bazik ortamda çalışıldığında etkin olduğuna dikkat çekmiştir [26]. Colominas, McLafferty ve Macdonald yaptıkları çalışmada alkali ortamda döngülü voltametri yöntemini kullanarak Au disk elektrot üzerinde sodyum borhidrürün elektrokimyasal incelemesini gerçekleştirmiştir [27]. Santos ve Sequeira değişen ortam sıcaklıklarında değişen borhidrür konsantrasyonlarında çalışmış ve bazik ortamda Au disk elektrot üzerinde borhidrür yükseltgenme tepkimesini potansiyel basamak yöntemiyle inceleyerek kinetik ve difüzyon parametrelerini belirlemiştir [28]. Demirci ve ekibi yazdıkları incelemede hidrojen salınması ve depolanması bakımından uygun bir bileşik olan sodyumborhidrürün hidroliz tepkimesinin özellikleri, açığa çıkan suyun muamelesi, kullanılan katalizörlerin performans ve dayanıklılığına göre etkinlik kıyaslamaları gibi konuları ele alan makaleleri bir araya getirmiş ve bu alandaki çalışmaların geliştirilmesi gerektiğini vurgulamıştır [29]. Retnemma, Novais ve Rangel de bu incelemeyi bileşik konsantrasyonları, sıcaklık, kompleks kinetikleri, diğer kinetik tepkime mekanizma önerileri gibi eklemelerle geliştirmiştir [30]. Muir ve Yao da yaptıkları derlemede sodyumborhidrürün hidroliz katalizörlerine ve tepkime sistemlerine dair yenilikleri yorumlamıştır [31]. Yu ve Matthews yaptıkları çalışmada yüksek derişimli çözelti ortamında sodyumborhidrürün hidroliz tepkimesini incelemiş, yüksek pH değerlerinde bileşik kararlı hale geldiğinden çalışmaların daha verimli bir şekilde gerçekleştiği NMR sonuçlarıyla ortaya konmuştur [32]. Duan ve takımı bazik ortamda Cu elektrot kullanarak polarizasyon eğrileri yardımıyla borhidrür bileşiğinin çok basamaklı yükseltgenme tepkime mekanizmasını araştırmıştır [33]. Minkina ve çalışma grubu bazik ortamda farklı reaktan konsantrasyonları ve sıcaklık değerlerinde sodyumborhidrürden hidrojen üretmiş ve en uygun çalışma koşullarını belirlemiştir [34].

2.4.2 Farklı Elektrot Türleri ve Katalizör Etkisi:

Voltametik çalışmalarda sodyum borhidrür yükseltgenmesi elektrot yüzeyinde gerçekleştiği için elektrodun yapıldığı materyalin de yükseltgenme tepkimesi üzerinde, bunu takiben de hidrojen çıkışında önemli bir etkisi bulunmaktadır. Literatürde bulunan çalışmalar arasında pahalı soy metallerin, çeşitli alaşım elektrotların kullanıldığı denemeler bulunduğu gibi, Ag gibi diğer malzemelere nazaran daha mütevazı sayılabilecek elektrot denemeleri yapılmaya başlanmıştır. Gyenge yaptığı çalışmada bazik ortamda Pt ve Au elektrotlar üzerinde NaBH_4 yükseltgenme tepkimesini döngülü voltametri ve krono teknikleriyle incelemiştir ve ortama katalizör olarak tiyoüre ekleyerek daha yüksek pik akımı elde etmiştir [35]. Gu ve çalışma grubu katalizör olarak altın kullanıldığında doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt hücresinin performansının arttığını belirlemiştir [36]. Ye ve ekibi destekli kobalt katalizörü kullanarak borhidrürden daha verimli bir şekilde hidrojen üretmiştir [37]. Raman ve Shukla yaptıkları çalışmada metal alaşım anot, karbon destekli PbSO_4 katot ve Nafion-961 membranlı sistem kullanarak katalizör gerektirmeyen yüksek performanslı doğrudan borhidrür/ H_2O_2 yakıt hücresi sistemi önermiştir [38]. Selverani ve ekibi borhidrür yükseltgenme tepkimesini karbon destekli prussian blue ile katalizlemiş ve yüzey aktif madde kullanarak katalizörün olumlu yönde yaptığı etkiyi arttırmıştır [39]. Yang ve ekibi Ni köpük bazlı MnO_2/C ve PtRu siyah mürekkep katalizörlü sistemde kullanmak üzere kompozit polimer membran geliştirerek, bu membranın borhidrür yükseltgenmesi üzerindeki etkileri araştırmıştır [40]. Liu ve takımı sodyumborhidrürün katı halde minimum su miktarıyla hidrolizi reaksiyonunu CoC_2 ve toz Co bileşikleriyle katalizleyerek ortama verilen hidrojen miktarını ölçmüştür [41]. Cao ve çalışma grubu Pt-Ru ve Pd-Ir katalizli Ni köpük elektrotları içeren bir sistemde borhidrür yükseltgenmesini incelemiş ve yükseltgen olarak hidrojen peroksit kullanarak bileşik konsantrasyonları ve ortam sıcaklığının sistem performansına olan etkilerini araştırmıştır [42]. Tian, Guo ve Xu çalışmalarında taşınabilir yakıt hücreleri için attapulfit kil destekli Co-B katalizörünü sentezlemiş ve alkali NaBH_4 çözeltilerinden hidrojen üretimi esnasında katalizör performansına etki eden sıcaklık, besleme, borhidrür ve hidroksit konsantrasyonları gibi etkenleri incelemiştir [43].

Kim ve ekibi katı NaBH_4 bileşimini NaHCO_3 ile katalizleyerek yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir güç kaynakları için hidrojen üretimi gerçekleştirmiştir [44]. Liu ve çalışma grubu yeni bir mekanokimyasal yöntemle katı NaBH_4 ve Co bazlı Co_2O_3 , Co_3O_4 katalizörleriyle yüksek gravimetrik depolama kapasiteli hidrojen üretmiştir [45]. Celik, Boyaci ve Sarac yaptıkları çalışmada borhidrür konsantrasyonunun Pd/C, Pt/C elektrotlar ve Na^+ formulu nasyon içeren yakıt hücre performansı üzerindeki etkileri araştırmıştır [46]. Haijun ve çalışma grubu doğrudan borhidrür yakıt hücresinin yüksek performans gösterebilmesi için gereken en uygun elektrolit membran türü, sıcaklık, borhidrür konsantrasyonu, destek elektrolit ve yükseltgen türü gibi etkenleri incelemiştir [47]. Liang ve ekibi bu çalışmalarında yakıt hücresi jeneratörleri için grafit destekli Ru katalizörünü kullanarak sodyumborhidrürden hidrojen üretim tepkimesini geliştirmeyi amaçlamış, bileşik konsantrasyonlarının katalizör etkinliği üstündeki etkilerini araştırmıştır [48]. Cao ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada alkali ortamda borhidrür elektroyükseltgenmesini katalizleme amacıyla Au nanopartiküllü Ni köpük katalizörünü kullanmış ve en uygun parametreleri belirleyerek katalitik etkiyi en üst seviyeye çekmeyi amaçlamıştır [49]. Celik, Boyaci ve Sarac bir diğer çalışmalarında borhidrürün yükseltgenme tepkimesini tiyoüre ile katalizleyerek daha iyi yakıt hücresi performansı elde etmiştir [50]. Sahin ve ekibi yaptıkları çalışmada katalizör yerine değişik sıcaklık değerleri ve değişik şiddette elektrik alan altında çalışarak sodyumborhidrürden etkin bir şekilde hidrojen üretmeyi hedeflemiştir [51]. Pei ve çalışma grubu Vulcan XC-72R karbon destekli Au-Co elektrokatalizörünün borhidrürün yükseltgenme tepkimesine olan etkisini incelemiştir ve yakıt hücre performansına olumlu yönde etki ettiğini saptamıştır [52], aynı ekip Vulcan XC-72R karbona sabitlenmiş Au nanopartiküllü katalizörün de olumlu yönde etki eden bir katalizör olduğunu belirlemiştir [53]. Demirci ve ekibi yazdıkları incelemede Co bazlı katalizörlerin sodyumborhidrürün hidroliz tepkimesine yaptığı elektrokatalitik etkileri üzerinde yoğunlaşan makaleleri derleyerek katalizörlerin kıyaslamasını gerçekleştirmiştir [54]. Hu ve çalışma grubu sodyumborhidrürden hidrojen üretimini daha etkin hale getirmek için karbon nanotüpler üzerine biriktirilmiş ince film tabakalar içeren çok katmanlı katalizörlerin katalitik etkilerini incelemiştir [55]. Simagina ve deney ekibi Co_3O_4 katalizörünün sodyumborhidrürün hidroliz tepkimesine yaptığı elektrokatalitik etkiyi araştırmıştır [56]. Dai ve ekibi

sentezledikleri Co-W-B/Ni katalizörünün sodyumborhidrür hidrolizi üzerindeki etkisini incelemiştir [57].

Aytaç, Gürbüz ve Sanli gerçekleştirdikleri çalışmada bazik ortamda Ni depolanmış karbon fiber elektrot üzerinde borhidrürün yükselgenme tepkimesi incelemiş ve katalizörün elektroaktifliğini ölçmüştür [58]. Wu ve takımı sodyumborhidrürün hidroliz tepkimesini Ni-Co-B maddesi ile katalizlemiş ve yakıt hücresinde performans değerlendirmesi yapmıştır [59]. Karabiberoglu ve çalışma grubu bazik ortamda borhidrürün yükseltgenme reaksiyonunu Pt ad-atom modifiyeli tek kristalli Au(111) ve elektrobiriktirme yöntemiyle tutundurulan Pt, Zn, Cd, Pd bimetalik elektrot yüzey üzerinde gerçekleştirmiştir ve elektrokatalitik etkinliğin arttığını saptamıştır [60].

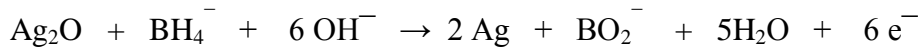
Yi ve deney ekibi borhidrür yükseltgenmesini katalizleyip yakıt hücresi performansını arttırmak için Co nanopartikülleri içeren karbon destekli Pt boşluklu nanokürecikleri katalizör olarak kullanmıştır [61]. He ve takımı yaptıkları çalışmada karbon destekli Au-Ni bimetalik nanopartikülleri elektrokatalizör olarak kullanarak borhidrürün hidrolizini katalizlemeyi amaçlamıştır [62]. Yi ve ekibi karbon destekli Pt-Cu bimetalik nanopartiküllerinin borhidrür yükseltgenme tepkimesi üzerinde elektrokatalitik aktivite gösterdiğini saptamıştır [63]. Dai ve çalışma grubu taşınabilir yakıt hücresi uygulamaları için $\text{NaBH}_4/\text{Al}/\text{NaOH}$ katı karışımı ve CoCl_2 sıvı çözeltisinden oluşan yeni bir kimyasal hidrojen depolama sistemi önermiştir [64]. Kim ve takımı insansız hava taşıtları için $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizli NaBH_4 hidroliz tepkimesinin gerçekleştiği uzun uçuşlara dayanıklı bir sistem imal etmiştir [65]. Kim yaptığı bir diğer çalışmada Ni yapı üzerine sabitlenen Co-P-B katalizörüyle borhidrür yükseltgenme tepkimesinin katalizlendiği bir mikro reaktör tasarlamıştır [66]. Santos ve Sequeira yaptıkları çalışmada yakıt hücrelerinde kullanılan çeşitli membranları incelemiş ve nafion serisindeki membranların doğrudan $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ yakıt hücrelerinde daha yüksek performans gösterdiğini saptamıştır [67]. Tamasauskaite-Tamasiunaite ve ekibi yaptıkları çalışmada alkali ortamda borhidrürün yükseltgenme tepkimesini Ti nanotüp ve düz yüzey bazlı nano yapıları Au-Ni bileşikleriyle katalizlemiştir [68]. Su ve grubu bazik ortamda Ru ile sabitlenmiş Al_2O_3 katalizörü kullanılarak farklı sıcaklık ve konsantrasyon değerlerinde NaBH_4 bileşiğinin hidroliz tepkimesini incelemiştir [69]. Hou ve deney ekibi yaptıkları çalışmada döngü voltametri ve kronoamperometri yöntemlerini kullanarak Au elektrodun borhidrür

konsantrasyonuna karşı gösterdiği etkinliği ölçmüştür [70]. Tsai ve çalışma grubu sentezledikleri Fe@Co çekirdek-kabuk yapılı bimetalik nanopartikül katalizörlerini kullanarak sodyumborhidrür hidroliz tepkimesini etkinleştirmeyi amaçlamıştır [71]. Liu ve takımı hidrojen kaynağı olarak kullanılmak üzere La ve CoCl₂ katalizörleriyle aktiflenmiş Al/NaBH₄ bileşiğini geliştirmiştir [72]. Lu ve çalışma grubu CoO nanokristal yapıdaki katalizörlerin sodyumborhidrür hidroliz tepkimesi üzerinde olumlu etki gösterdiğini belirlemiştir [73].

2.4.1.1 Ag Elektrot Kullanılan Çalışmalar:

Sodyum bor hidrür yakıt pillerinde hidrojen dönüşümü için kullanılan elektro katalitik malzemeler genellikle platin, palladyum, altın gibi soy metaller veya TiO₂, TiO₃ gibi metal oksit malzemelerdir. Gümüş metalinin ve oksitlerinin kullanıldığı çalışma çok az sayıdadır.

Literatürdeki çok az sayıdaki gümüş metalinin anot malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalardan elde edilmiş olan bulgulara göre kuvvetli bazik ortamda, gümüş elektrot yüzeyinde, potansiyel taramaları sırasında, önce gümüş peroksit oluşmakta, tarama sayısı arttıkça oluşan gümüş peroksit, gümüş oksite dönüşmektedir. Böylece, elektrot yüzeyinde oluşan gümüş oksit, sodyum bor hidrür elektro yükseltgenmesinde, aşağıdaki reaksiyona göre katalitik etki yapmaktadır.



Sanlı ve ekibi yaptıkları bir çalışmada Ag metalinin doğrudan borhidrür yakıt hücresinde gösterdiği performansı incelemiş ve Ag elektrot üzerinde oluşan oksit tabakasının borhidrürün yükseltgenme tepkimesine olumlu yönde etki ettiğini saptamıştır [74]. Sanli ve ekibi gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada borhidrürün hidrojen peroksit ile muamele edilen Ag elektrot üzerindeki yükseltgenme tepkimesini incelemiş, yüzey muamelesinin ve borhidrür konsantrasyonunun yüksek akım yoğunluğu eldesinde etkili olduğunu belirlemiştir [75].

Liu, Yang ve Li yaptıkları çalışmada karbon destekli Au ve Ag elektrotlar üzerinde gerçekleşen borhidrür elektroyükseltgenme tepkimesine hidroksit/borhidrür konsantrasyon oranının etkisini döngülü voltametri ile araştırmış ve hidroksit iyonlarının sadece bir elektrolit değil aksine yakıt hücresinin performansına doğrudan etki eden önemli bir bileşen olduğunu saptamıştır [76]. Concha ve Chatenet gerçekleştirdikleri iki bölümlü çalışmada, alkali ortamda değişen borhidrür konsantrasyonlarında çalışmış ve hem Pt, Ag, PtAg alaşım elektrokatalizörlerini doğrudan uygulayarak hem de aynı katalizörleri karbon destekli halde kullanarak borhidrürün yükseltgenme tepkimesini incelemiştir [77,78].

Sodyumborhidrürün yükseltgenmesi üzerine gerçekleştirilmiş literatür çalışmalarında da görüldüğü gibi, yüksek NaOH konsantrasyonunda Ag elektrot üzerinde en iyi verim elde edilmektedir. Bu konuda yürütülen araştırmalarda hangi şartlarda ve hangi elektrotlar üzerinde en iyi pik akımı elde edilebileceği ve elektrodun maliyetinin ucuz olması gibi noktalar üzerinde durulmuştur. Yüksek bazik konsantrasyonun korozif etki göstermesi ve pahalı katalizörlerin kullanımı gibi etmenler yapılan çalışmaların faydasını ve buna bağlı olarak uygulanabilirliğini azaltmaktadır. Yaşanan olumsuzlukları azaltmak amacıyla yola çıkarak yüksek NaOH konsantrasyonu yerine düşük konsantrasyonlu ortamda tepkimenin nasıl geliştiği ve $KMnO_4$ tuzunun bu tepkimeye nasıl etki ettiği deneysel çalışma kısmında araştırılmış ve sonuçlar kısmında elde edilen bulgular sunulmuştur.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Hidrojen enerjisi günümüzün ve geleceğin enerji kaynağı sorununa çözüm olabilecek kapasitededir. Yükseltgenme sonucu hidrojen açığa çıkarmada yüksek başarı gösteren, metalik anhidrür ailesinden bir bileşik olan NaBH_4 , ülkemizde yüksek oranda bulunan bor madeninden sentezlenebilmektedir [79]. NaBH_4 bileşimini en verimli, hızlı, basit ve çevreci bir şekilde yükseltgemek amacıyla voltametri metodu tercih edilen bir yöntem olmuştur. Yapılan çalışmaların genelinde sadece kolayca yüksek verim elde edildiğini gösterebilmek adına pahalı elektrot materyalleri ve sentezi karmaşık olduğu kadar maliyeti de bir o kadar yüksek olan katalizörler kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı uygulama şansını arttırmak, hidrojen üretimini maliyetli laboratuvar ortamından çıkartma yönünde bir adım atmaktır. Bu nedenle elektrot olarak diğer seçeneklere göre daha ucuz olan Ag elektrot kullanılmış ve elektroyükseltgenme reaksiyonunu katalizlemesi için KMnO_4 seçilmiştir. Literatürde öne çıkan çalışmalarda gene kolaylık sağlamak amacıyla, çevresel sorunlar ve ekipman yıpranması göz ardı edilerek, yüksek konsantrasyonlu bazik ortam tercih edilmiştir. Ancak bu çalışmada, düşük NaOH konsantrasyonuna sahip elektrolit ortamda gerçekleştirilen NaBH_4 elektrooksidasyonu sonucunda elde edilen pik akım değerinin yeterli düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Böylece maliyeti düşürmenin yanısıra, daha çevreci ve ekipman dostu bir ortamda verimli bir şekilde hidrojen açığa çıkması sağlanmıştır.

4. KULLANILAN MADDELER VE ARAÇLAR

4.1 Kullanılan Maddeler

NaOH, NaBH₄, KMnO₄, ince Ag levha, NaCl, Na₂S₂O₃.

4.2 Kullanılan Araçlar

Elektrokimyasal ölçümler AUTOLAB PGSTAT 30 potansiyostat/galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su Millipore Milli-Q sisteminden elde edilmiştir. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise 3 M KCl içeren Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistem genel amaçlı hücre standı BAS C-3 üzerinde 15 mL kapasiteli pyrex cam ölçüm hücresine yerleştirilmiştir.

5. DENEYSEL KISIM

Yapılan çalışmada bazik ortamda Ag elektrot üzerinde NaBH_4 yükseltgenme reaksiyonuna katalitik etki eden koşullar araştırılmış ve maliyeti düşük bir uygulama hedeflenmiştir. Yükseltgenme reaksiyonunun hızlı, temiz ve hesaplı bir şekilde gerçekleştirilmesi için elektrokimyasal yöntemlerden voltametrik analiz yöntemi seçilmiş ve reaksiyonun karakterini daha iyi takip edebilme amacıyla döngülü voltametri yöntemi uygulanmıştır.

5.1 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

İnce plaka haline getirilen saf gümüş boş bir plastik enjektörün içine sabitlenerek elektrokimyasal hücreye çalışma elektrodu olarak dahil edildi. Elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla tercih edilen altın, platin gibi diğer soy metallerle kıyaslandığında gümüş uygulama maliyetini azaltan, daha kolay ulaşılabilir bir seçenektir [80]. Daha önce yapılan çalışmalarda gümüş elektrot üzerinde oluşan oksit tabakasının borhidrür yükseltgenme tepkimesine katalitik yönde etki ettiği saptanmıştır. Bu nedenle elektrolit olarak 10 mL 0,1 M NaOH içeren ortama NaBH_4 eklemesi yapılmadan önce hem sistemin doğru çalıştığından emin olma, hem de elektrot üzerinde yeterli oksit tabakasının oluşmasına olanak sağlama amacıyla -1 ve $1,5$ V potansiyel değerleri arasında 500 mVs^{-1} tarama hızıyla voltamogram alındı. $+0,6$ V civarında gözlemlenen yükseltgenme piki literatürde yer alan gümüş okside ait yükseltgenme potansiyel değeri ile uygunluk gösterdi. Elektrot yüzeyinde siyah renkli, gözle görülür ve üst üste birkaç voltamogram aldıkça artan oksit tabakası oluşumu gerçekleşti.

Ortama $0,05 \text{ mg/mL}$ katı NaBH_4 eklendikten sonra tekrar aynı aralıkta ve tarama hızında döngülü voltamogram alındı. $-0,326$ V potansiyel değerinde NaBH_4 'e ait

yükseltgenme piki gözlemlendi. Elektrot yüzeyinde oluşan gümüş oksit tabakasının yükseltgenme reaksiyonuna yaptığı katalitik etki ve reaktifler arası oluşan etkileşimler sonucunda +0,6 V civarında gözlemlenen gümüş oksit yükseltgenme pikinde de artış gerçekleşti.

5.2 Elektrolit Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Literatürde yer alan yüksek bazik konsantrasyonu (1M – 6M) düşürmek amacıyla yapılan denemelerde 0,02 ile 0,7 M konsantrasyonları arasında hazırlanmış NaOH çözeltileri kullanıldı ve -1 ile +0,2 V potansiyel değerleri arasında 500 mVs⁻¹ tarama hızıyla döngülü voltamogramlar alındı.

NaOH konsantrasyonuna karşı çizilen pik akım değeri grafiğinde, yükseltgenme reaksiyonuna ait pik akım değerinin elektrolit konsantrasyonunun artışıyla doğru orantılı olduğu saptandı. Yüksek maliyet ve korozif zarar gibi olumsuzlukları engellemek amacıyla, analize olanak sağlayacak yeterli düzeyde pik akımı eldesi de göz önünde bulundurularak en uygun destek elektrolit konsantrasyonu 0,1 M olarak belirlendi.

5.3 Reaksiyon Mekanizmasına Dair Bulgular

5.3.1 Tarama hızı çalışması

10 mL 0,1 M NaOH çözeltisinde, Ag elektrot üzerinde 0,05 mg/mL katı NaBH₄ bileşiğinin elektroyükseltgenmesi farklı tarama hızlarında incelenmiştir. Döngülü voltamogramlar (-1) ile (1,5) V potansiyel aralığında alınmıştır ve 0,01 ile 0,30 V/s aralığında farklı tarama hızlarının borhidrür yükseltgenmesine ait pik akımı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Ag elektrot üzerinde, sodyumborhidrürün elektroyükseltgenmesinin, adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiği belirlenmiştir. Tarama hızı çalışması dışında, çalışmanın genelinde 0,05 V/s tarama hızıyla döngülerin alınmasına karar verilmiştir.

5.4 KMnO₄ Bileşiminin Etkisi

Literatürde bulunan pek çok çalışmada borhidrür yükseltgenme tepkimesini katalizleme adına birçok pahalı ve karmaşık bileşiklerin kullanıldığı gözlemlenmiştir. Çalışmada ucuz, çevreye zararı olmayan bir yükseltgen madde olan KMnO₄'ün borhidrür yükseltgenme tepkimesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Önce, 0,1 M NaOH çözeltisinde (-1)-(1,5) V potansiyel aralığında ve 0,05 V/s tarama hızıyla ilk önce 0,5 mg/mL NaBH₄ içeren çözeltide voltamogram alınmıştır. Daha sonra ortama sırasıyla 0,2 ve 0,4 mg/mL KMnO₄ eklendiğinde alınan voltamogramlarla kıyaslandığında, (-0,3)-(-0,4) V potansiyel aralığında gözlemlenen, borhidrür yükseltgenmesine ait pikin akım değerinde, önemli bir artış sağlanmıştır. Bu sayede potasyumpermanganatın, borhidrür elektroyükseltgenmesi üzerinde olumlu etki gösterdiği kanıtlanmıştır. Borhidrür içermeyen ortama permanganat eklenerek alınan voltamogramlardan permanganatın böyle bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür.

5.5 Nötral Ortamda Yapılan Çalışmalar

5.5.1 NaCl ortam

Nötral bir tuz olan NaCl 10 ml 0,1 M NaOH elektrolit ve 0,05 mg/mL katı NaBH₄ içeren hücreye katalizör olarak 100-500 µL arasındaki miktarlarda, 0,1 M NaCl çözeltisinden eklenmiştir. Artan tuz konsantrasyonu ile birlikte artan pik akım cevabının elde edilmesi, nötral ortam çalışmasının mümkün olabileceğini göstermiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda nötral ortamda borhidrür yükseltgenmesinin kararsız bir tepkime olduğu ve sodyum borhidrürün çok hızlı bir şekilde hidrolize uğradığı belirtilmektedir. Yapılan denemelerde 0,01 M NaCl destek elektrolit ortamında NaBH₄ bileşiminin sağlıklı pik akım değerleri elde edilmesine olanak sağlayacak

şekilde hidrolize uğradığı belirlenmiştir. 0,01 M üzerindeki konsantrasyonlarda ölçüm gerçekleştirilememiştir.

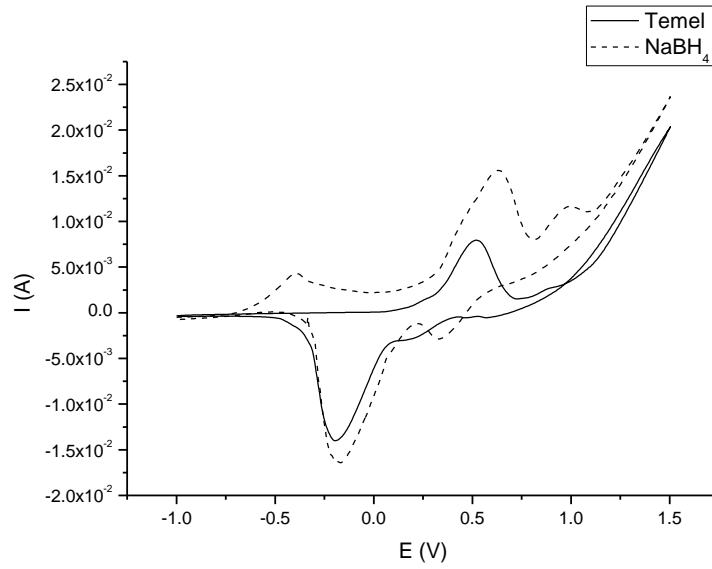
0,01 M NaCl ortamda borhidrür elektroyükseltgenme tepkimesine ait pik akım değeri Şekil.6-8 de de görüldüğü gibi, bazik ortamda elde edilen değer ile karşılaştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. (Şekil 6-8).

5.5.2 Na₂S₂O₃ ortam

Nötral ortamda da borhidrür yükseltgenme tepkimesinin incelenebileceği görüldükten sonra bir diğer tuzla, yükseltgeyici etkiye sahip tiyosülfat grubunu içeren Na₂S₂O₃ bileşiğiyle denemeler yapılmıştır. İlk olarak bazik ortama katı ekleme yapılarak tuzun yükseltgenme tepkimesine katalitik etki ettiği görülmüş, daha sonra, sodyum tiyosülfatın destek elektrolit olarak kullanıldığı denemelere geçilerek borhidrür elektroyükseltgenmesine ait pik akım değerleri incelenmiştir. (-1)-(1,5) V potansiyel değerleri arasında 50 mVs⁻¹ tarama hızıyla 0,01-0,1 M konsantrasyonlarına sahip elektrolit ortamlarda borhidrür yükseltgenme tepkimesine ait pik akım değerleri döngülü voltametri yöntemiyle incelenmiştir.

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

6.1 NaBH₄ Yükseltgenme Pikinin Eldesi

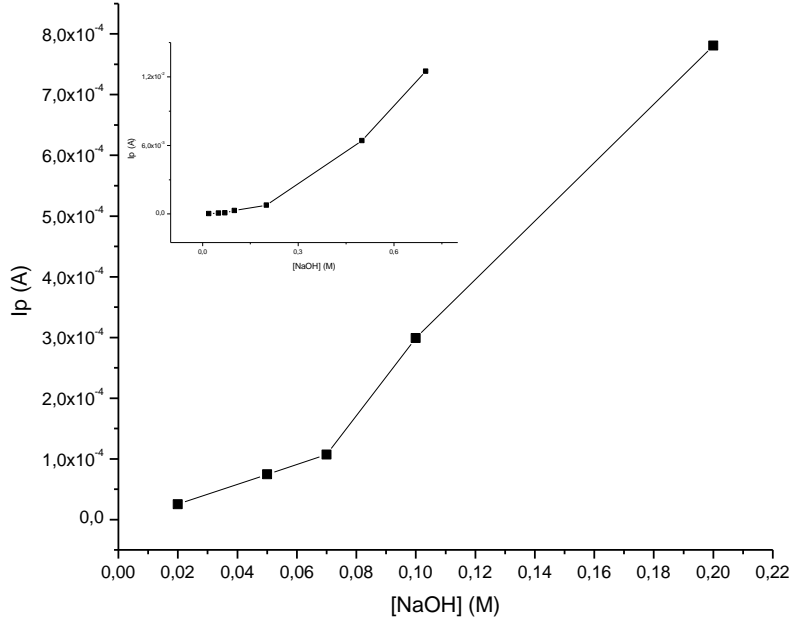


Şekil 6.1 : Gümüş elektrodun 0,1 M NaOH içerisinde (-1)-(1,5) V aralığında, $v=0,05$ V/s tarama hızıyla alınan NaBH₄ yokluğunda (—) ve NaBH₄ varlığında (----) alınan voltamogramlar

Temel voltamogram ve NaBH₄ içeren çözeltiye ait, -1 ile 1,5 V aralığında alınan voltamogramlar karşılaştırıldığında $-0,326$ V potansiyel değerinde borhidrür elektroyükseltgenme tepkimesine ait yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. Döngülü voltamogramlar alındıkça 0,6 V civarında gözlemlenen Ag elektroda ait yükseltgenme pikinde de artış görülmüştür. Pik akım değerlerinde gözlemlenen artış, elektrot yüzeyinde koyu siyah bir tabaka olarak da kendini göstermiştir. Alınan döngü sayısı arttıkça yüzeyde biriken oksit tabakası kalınlaşmış ve literatürdeki

çalışmalarda da belirtildiği gibi sodyumborhidrür yükseltgenmesine elektrokatalitik bir etki yapmıştır.

6.2 Bazik Elektrolit Konsantrasyonunun Belirlenmesi

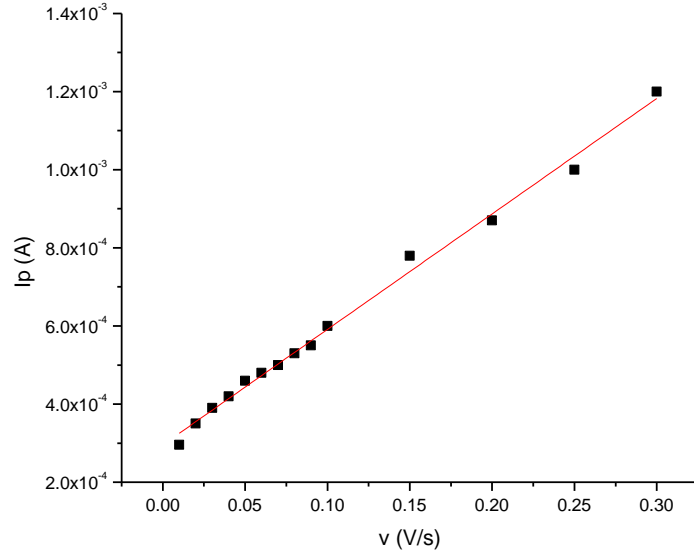


Şekil 6.2 : (-1)-(-0,2) V aralığında, $v = 0,05$ V/s tarama hızıyla çeşitli NaOH konsantrasyonuna sahip ortamlarda elde edilen yükseltgenme pik akım değerlerine ait grafik

0,01 ile 0,7 M aralığındaki NaOH konsantrasyonuna sahip elektrolit ortamlarda alınan döngülü voltamogramlar sonucunda elde edilen borhidrür yükseltgenme pik akım değerleri incelenmiş ve NaOH konsantrasyonuna karşı pik akım değer grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik incelendiğinde, pik akım değeri ile konsantrasyon arasında doğru orantılı bir artış gerçekleştiği saptanmıştır. Ancak yüksek bazik konsantrasyonda çalışmak maliyeti arttırmakta, çevreye zarar vermekte ve ekipmanı korozyona uğratarak verimli çalışmayı engellemektedir.

Yapılan çalışmada 0,1 M NaOH elektrolit ortamın borhidrür yükseltgenme tepkimesine katalitik etki eden etkenlerin incelenmesi için gereken şartları sağladığı ve yeterli pik akım değerinin eldesine olanak sağladığı saptanmıştır. Bu sayede yüksek konsantrasyonun getireceği olumsuzluklar engellenmiştir ve çalışmanın amacı olan düşük maliyet, çevrecilik, ekipmanın uzun ömürlü kılınması gibi hedeflere ulaşılmıştır.

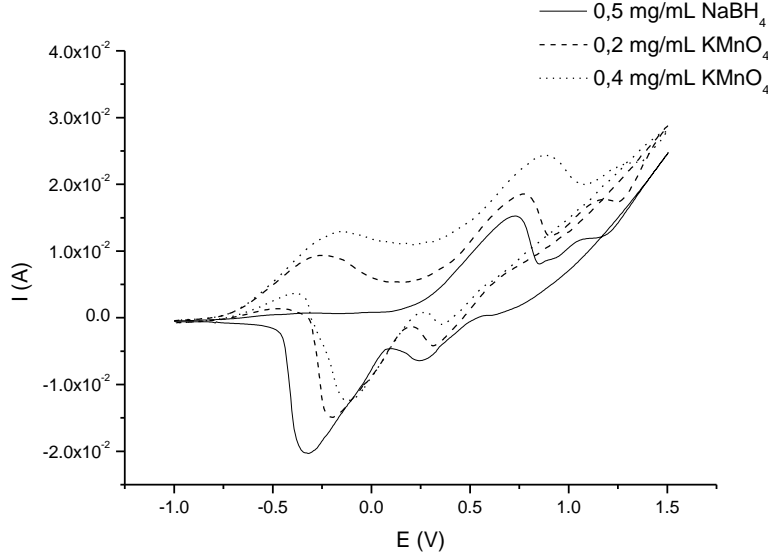
6.3 Tarama Hızı Çalışması



Şekil 6.3 : 0,1 M NaOH içerisinde (-1)-(1,5) V aralığında 0,5 mg/mL NaBH₄ içeren ortamda 0,01 ve 0,30 V/s tarama hızlarında elde edilen yükseltgenme pik akım değerlerine ait grafik.

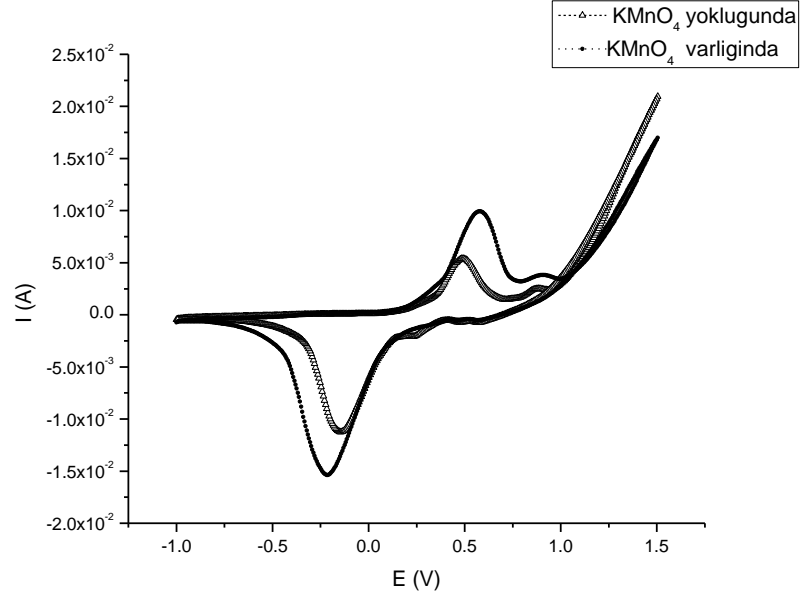
Tarama hızına karşı elde edilen borhidrür yükseltgenme pik akım değerlerine ait grafikte doğru orantılı bir artış görülmektedir. Tarama hızı arttıkça Ag elektrot üzerinde biriken oksit tabakası kalınlığında da gözle görülür artış saptanmıştır. Kararan elektrot yüzeyinin açılması daha uzun zaman almaktadır. Grafikteki doğru orantılı artış Ag elektrot üzerinde borhidrür elektroyükseltgenme tepkimesinin adsorpsiyon mekanizması yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir. Yapılan çalışmada en uygun tarama hızı değeri olarak 0,05 V/s belirlenmiş ve tüm voltamogramlar, bu tarama hızıyla alınmıştır.

6.4 KMnO₄ Bileşiminin Etkisi



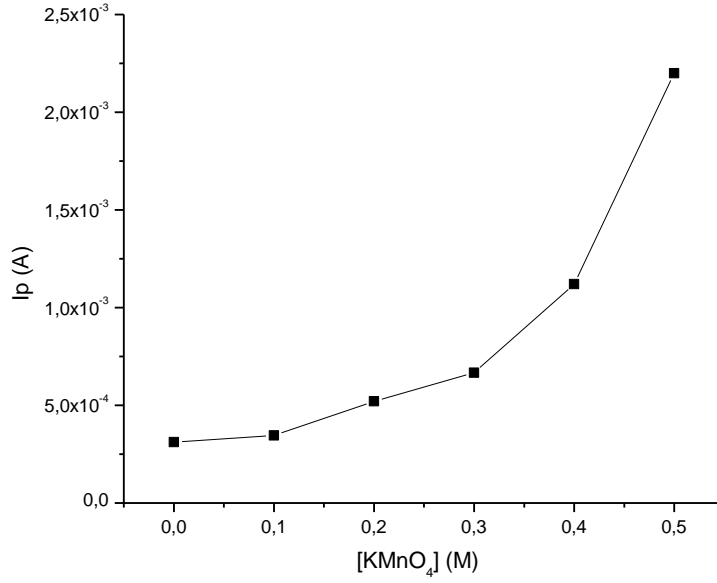
Şekil 6.4 : 0,1 M NaOH içerisinde (-1)-(1,5) V aralığında sadece 0,5 mg/mL NaBH₄ içeren ortama ve KMnO₄ eklenmiş ortama ait döngülü voltamogramlar

Borhidrür elektroyükseltgenme tepkimesinden elde edilen pik akım değerini yükseltmek için uygun bir katalizör arayışına girilmiştir. Zararsız, kolay temin edilir ve ucuz bir yükseltgen olan KMnO₄ bileşiği ile yapılan denemelerde borhidrüre ait yükseltgenme pik akım değerinde on kata yakın artış görülmüştür. Borhidrür elektroyükseltgenmesi aracılığıyla hidrojen üretiminin yaygınlaştırılması adına KMnO₄ gibi ucuz katalizör denemelerinin ileriye götürülmesi gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalarda kolayca yüksek akım değeri elde etmek adına pahalı ve sentezi zahmetli, karmaşık katalizör sentezleme yoluna gidilmiştir. Çalışmaları kolaylaştırmak ve yaygınlaştırmak adına ucuz ve kolay bulunur katalizörlerin bulunması ve çalışmalara uygulanması gerekmektedir. Potasyum permanganat denemeleri bu yolda atılmış bir adımdır ve çalışmaların daha da ileriye götürülmesi gerekmektedir.



Şekil 6.5 : 0,1 M NaOH içerisinde (-1)-(1,5) V aralığında 0,05 V/s tarama hızıyla alınan temel ve sadece KMnO_4 eklenmiş ortama ait CVler.

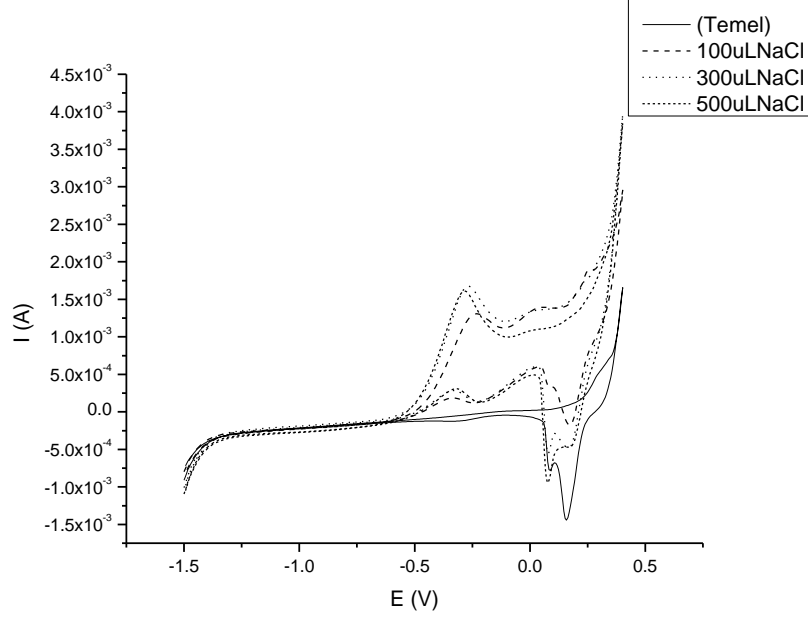
Şekil 6.5 grafiğinde de görüldüğü gibi, ortamda sadece destek elektrolit varken alınan döngülü voltamogram ile potasyum permanganat eklendikten sonra alınan voltamogram karşılaştırılmaktadır. Potasyum permanganat Ag elektrodun yükseltgenmesine ait pik yüksekliğinde bir artış meydana getirerek katalitik bir etki yapmıştır. Sodyumborhidrüre ait yükseltgenme pikinin gözlemlendiği tarama aralığı olan, (-0,5)-(-0,3) V potansiyel değer aralığında herhangi bir pike rastlanmamıştır, temel voltamogram ile permanganat eklenmiş çözeltinin voltamogramları arasında fark yoktur. Bu sayede permanganatın tek başına o aralıkta herhangi bir pike sebep olmadığını, sodyumborhidrürlü ortamdayken sodyumborhidrür yükseltgenmesine ait piklerde, daha yüksek pik akım değerlerinin okunması nedeniyle, katalitik etki yaptığı kanıtlanmıştır. Pik akım değerlerinde gözlemlenen on kat artış, potasyum permanganatın uygun bir katalizör olduğunu göstermiş ve bu yöndeki çalışmaların derinleştirilmesi gerektiğini kanıtlamıştır.



Şekil 6.6 : 0,1 M NaOH içerisinde (-1)-(1,5) V aralığında 0,5 mg/mL NaBH₄ içeren ortama yapılan KMnO₄ eklemeleri sonucu elde edilen pik akım değerlerine ait grafik

Çözelti ortamına KMnO₄ bileşiği eklendikçe elde edilen sodyumborhidrürün elektroyükseltgenmesine ait pik akım değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. Potasyum permanganat ortama katı partiküller halinde eklendiğinde oksidasyonu katalizleyerek pik akım değerlerine olumlu etkide bulunmuştur. Mor renkli bileşik ortama katıldığında önce yeşil sonra kahverengi haline gelerek yükseltgenmeye uğramaktadır. Maliyeti yükseltmeyecek ölçüde ve gözlem yapmaya imkan sağlayacak uygun miktarlarda permanganat eklemesi yapmak reaksiyonu olumlu yönde katalizlediğinden hidrojen çıkışında da artış görülmüştür. Permanganatı çözelti halinde eklemek veya ortama önceden katmak aynı etkiyi yaratmamaktadır. Önceden döngülü voltamogram alınarak elektrot yüzeyi hazırlanmış, katalitik etki oluşturan gümüş oksit tabakasının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra ortama eklenen sodyum borhidrür elektroyükseltgenmeye maruz tutulmuş ve sonrasında eklenen permanganatın akım değerini yükselttiği saptanmıştır.

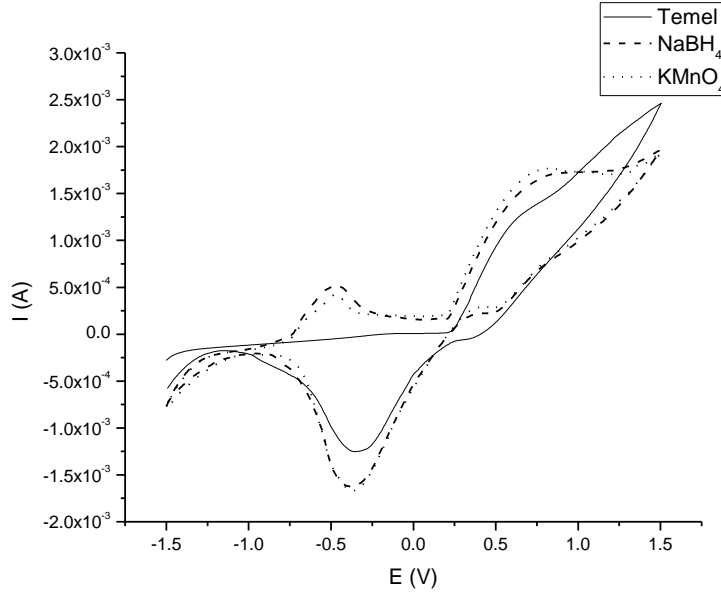
6.5 Katı NaCl Bileşiminin Etkisi



Şekil 6.7 : 0,1 M NaOH elektrolit çözeltide 0,0013 g NaBH₄ içeren ortama NaCl çözeltisi eklenerek (-1,5)-(0,4) V aralığında 0,05 V/s tarama hızıyla alınan döngüler.

Çalışılan çözelti ortamına katalizör olarak NaCl çözeltisi eklendiğinde sodyumborhidrüre ait yükseltgenme pikinde olumlu yönde artış gözlemlenmiştir. 500 µL NaCl eklendiğinde borhidrüre ait yükseltgenme pikinde 10 katlık artış meydana gelmiştir. Hidrojen çıkışının arttığı baloncuk oluşumundan takip edilmiştir ve Ag elektrot üzerindeki tabaka da kalınlaşmıştır. NaCl çözeltisinin eklenmesi olumlu sonuçlandığından, doğrudan NaCl elektrolit ortamda çalışma denemesi gerçekleştirilmiştir.

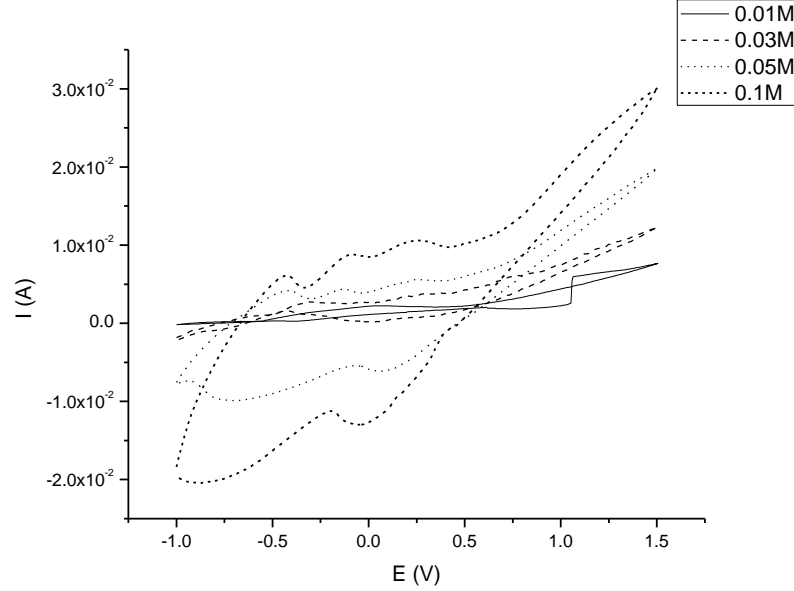
6.6 NaCl Elektrolit Ortam



Şekil 6.8 : Gümüş elektrodun 0,01 M NaCl elektrolit çözeltisindeki voltamogramı (—), NaBH₄ (-----) ve KMnO₄ (.....) varlığındaki voltamogramlar.

Yapılan denemelerde yüksek konsantrasyonlu nötral ortamlarda borhidrürün yüksek oranda hidrolize uğradığı gözlemlenmiştir. 0,01 M NaCl elektrolit ortam çalışma için uygun şartları sağlayan ortam olarak tespit edildi. Bu ortamda gerçekleşen hidrolizin seviyesi tepkimeyi gözlemlemeye izin vermiştir. Uygun potansiyel aralığında borhidrüre ait yükseltgenme pikine rastlandı. Permanganat katalizörünün nötral ortamda da etki gösterdiği ancak bazik ortamda daha yüksek katalitik etki gösterdiği saptandı. Ag elektrot üzerinde beyaz AgCl birikimleri tespit edildi.

6.7 Na₂S₂O₃ Elektrolit Ortam



Şekil 6.9 : Değişik konsantrasyonlarda Na₂S₂O₃ elektrolit ortamda alınan döngüler.

NaCl elektrolit ortamda yapılan denemelerin başarılı olmasıyla birlikte nötral ortam denemelerinde Na₂S₂O₃'ın etkisi de araştırılmıştır. Çözeltide Na₂S₂O₃ konsantrasyonu arttıkça borhidrür yükseltgenmesine ait pik akım değeri artmış ve pik potansiyel değerinde sola kayma gözlemlenmiştir. NaCl elektrolit ortamla kıyaslandığında, NaCl elektrolit ortamda alınan pik akım değerlerinin 10 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Tiyosülfat ortam daha kararlı olsa da, performans yüksekliği bakımından nötral ortam çalışmalarında NaCl elektrolit çözeltisi tercih edilmelidir.

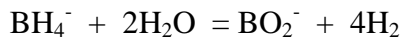
Yapılan çalışmada sodyum borhidrür elektroyükseltgenmesi Ag elektrot üzerinde düşük NaOH, NaCl ve Na₂S₂O₃ konsantrasyon ortamında incelenmiştir ve KMnO₄ bileşiğinin reaksiyona katalitik etki gösterdiği saptanmıştır. Seçilen yöntem ve kimyasal maddeler sayesinde ucuz, etkin, çevreye zarar vermeyen bir hidrojen üretim seçeneğinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada pahalı soy metaller veya alaşım elektrotlar yerine Ag elektrodun hidrojen üretim denemelerinde kullanılmaya uygun bir elektrot olduğu tekrar kanıtlanmıştır. Literatürde bulunan 6 M NaOH gibi yüksek konsantrasyonlu bazik çözeltilerle yapılan çalışmalarla karşılaştırılınca, 0,1 M NaOH

gibi oldukça düşük konsantrasyonlu bazik çözeltilerle ve nötral çözeltilerle yapılan denemelerin başarılı olması ve yeterli pik akım değerinin elde edilmesiyle, ekipman yıpranması ve maliyet artışı gibi olumsuzlukların önüne geçilebileceği gösterilmiştir. Pahalı ve sentezi zahmetli katalizörler yerine KMnO_4 gibi bir tuz ilavesiyle pik akım değeri yükseltilebilmiş ve ilerleyen çalışmalar için bir başlangıç oluşturmuştur. Ülkemizdeki bor kaynağının verimli bir şekilde değerlendirilebilmesi ve jeopolitik bir sorun haline gelen enerji kaynağı yetersizliğinin, hidrojen üretimi ile aşılması için bu alandaki çalışmaların devam ettirilmesi gerekmektedir.

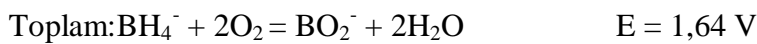
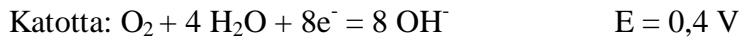
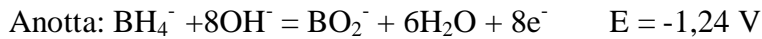
6.8 Yorum

Düşük NaOH derişiminde, gümüş elektrot üzerinde NaOH'ın elektroyükseltgenmesine ait ilk döngülü voltamogramda bir tane yükseltgenme piki gözlenmiştir. Literatüre göre gümüş üzerinde birinci pik Ag_2O oluşumundan kaynaklanmaktadır. 0,09 M NaOH derişiminden başlayarak oluşan ve 0,1 M NaOH derişiminden itibaren iyice sonra belirginleşmeye başlayan ikinci yükseltgenme piki ise; gümüş(I) oksitin (Ag_2O), gümüş peroksit (Ag_2O_2) yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır.

NaBH_4 ün yükseltgenmesi ise



reaksiyonu gereğince NaBH_4 ün hidrolizi sonucunda açığa çıkan H_2 nedeniyledir. NaBH_4 ile çalışan bir yakıt hücresinde elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Katı yakıtların gittikçe tükenmeye başlaması ve çevresel etkenler nedeniyle son zamanlarda hız kazanmış olan yeni enerji kaynaklarının araştırılması çalışmaları arasında yakıt pillerinin önemli bir yeri vardır. Özellikle son yıllarda bu konuda, hidrojen-oksijen yakıt pillerinde, hidrojen kaynağı olarak, NaBH_4 ile yapılan çalışmalar ümit vermektedir. Yapmış olduğumuz bu çalışmada, düşük derişimli NaOH elektrolit çözeltilerinin bu amaçla kullanılabileceğı, KMnO_4 'ün katalitik etkisinin olduğı, ayrıca nötral elektrolit çözeltilerin de bu amaçla kullanılabileceğı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Read M. D., Voltz S. E.** (1962). Regenerative Hydrogen-Oxygen Fuel Cell, *IRE Transactions on Military Electronics*, 63-67.
- [2] **Ghere D. P., Opperthausen R. W., Platner, J. L.** (1963). Capillary Membrane Hydrogen-Oxygen Fuel Cell System for Space Vehicle Application, *IEEE Transactions on Aerospace-support Conference Procedures, Alabama-USA*, pp: 874-883.
- [3] **Joon K.** (1998). Fuel Cells - a 21st Century Power System, *J Power Sources*, 71, 12-18.
- [4] **Reston V.** (2010). Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass, *American Society of Civil Engineers*, 45-47.
- [5] **Chittajallu K. M., Grujicic M.** (2004). Optimization of the Cathode Geometry in Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells, *Chemical Engineering Science*, 59-24, 5883-5895.
- [6] **Brandon N. P., David W. I. F., Edwards P. P., Kuznetsov V. L.** (2008). Hydrogen and Fuel Cells: Towards a Sustainable Energy Future, *Energy Policy*, 36, 4356-4362.
- [7] **Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U.** (2001). Fuel Cells – Fundamentals and Applications, *Fuel Cells*, 1-1, 5-39.
- [8] **Züttel A.** (2004). Hydrogen Storage Methods, *Naturwissenschaften*, 91, 157-172.
- [9] **Burton R., Gimlin R., Hawkins G., Luo N., Mather J., Miley G. H., Narayanan S. R., Rusek J., Valdez T. I.** (2006). NaBH₄/H₂O₂ Fuel Cells for Lunar and Mars Exploration, *Space, Tech and App Int Forum*, 209-221.
- [10] **Beaird A. M., Marrero-Alfonso E. Y.** (2009). Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3703-3712.
- [11] **Kim K., Luo N., Miley G. H., Shrestha P. J.** (2009). Advanced NaBH₄/H₂O₂ Fuel Cell for Space Applications, *Space, Propulsion&Energy Sci. Int. Forum*, 157-163.
- [12] **De Francesco M., Galli S., Monteleone G., Oronzio R., Pozio A.** (2010). Development of a Compact Hydrogen Generator from Sodium Borohydride, *Int J Hydrogen Energy*, 35, 7344-49.

- [13] **Aksu M. L., Kayacan I., Sanlı A. E., Uysal B. Z.** (2010). Recovery of Borohydride from Metaborate Solution Using a Silver Catalyst for Application of Direct Rechargeable Borohydride/Peroxide Fuel Cells, *J Power Sources*, **195**, 2604-7.
- [14] **Santos D. M. F., Sequeira C. A. C.** (2010). On the Electrosynthesis of Sodium Borohydride, *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 9851-61.
- [15] **Demirci U. B.,** (2007). Direct Liquid-Feed Fuel Cells: Thermodynamic and Environmental Concerns, *J Power Sources*, **169**, 239-246.
- [16] **Kantürk A., Piskin S.** (2007). Innovation in Sodium Borohydride Production Process from Borosilicate Glass with Sodium under Hydrogen Atmosphere: "High Pressure Process", *Int J Hydrogen Energy*, **32**, 3981-86.
- [17] **Bıyıkoğlu A., Yeksan E.** (2008). Production of Anhydrous Borax from Borax Pentahydrate, *Int J Hydrogen Energy*, **33**, 7103-9.
- [18] **Piskin M. B.** (2009). Investigation of Sodium Borohydride Production Process: "Ulexite Mineral as a Boron Source", *Int J Hydrogen Energy*, **34**, 4773-9.
- [19] **Dogan Ö. M., Kayacan I., Uysal B. Z.** (2011). Effect of Magnesium on Sodium Borohydride Synthesis from Anhydrous Borax, *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 7410-15.
- [20] **Alibeyli R., Arslan S., Özdemir E.** (2011). Single Stage Production and Hydrolysis of Sodium Borohydride, *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 11451-56.
- [21] **Santos D. M. F., Sequeira C. A. C.** (2011). Sodium Borohydride as a Fuel for the Future, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 3980-4001.
- [22] **Periasamy P., Thirumalaikumar M.** (2000). Methods of Reactivity and Selectivity of Sodium Borohydride for Applications in Organic Synthesis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **609**, 137 – 151.
- [23] **Browning D. J., Lakeman J. B., Pletcher D., Ponce de Leon C., Walsh F. C.** (2006). Direct Borohydride Fuel Cells, *J Power Sources*, **155**, 172-181.
- [24] **Advani S. G., Krishnan P., Prasad A. K., Yang T.** (2008). Rotating Ring-Disc Electrode (RRDE) Investigation of Borohydride Electro-oxidation, *J Power Sources*, **182**, 106-111.

- [25] **Abruna H. D., Cohen J. L., Da Mota N., Finkelstein D. A.** (2009). Rotating Disk Electrode (RDE) Investigation of BH_4^- and BH_3OH^- Electro-Oxidation at Pt and Au: Implications for BH_4^- Fuel Cells, *J. Phys. Chem C*, **113**, 19700-12.
- [26] **Brushett F. R., Jayashree R. S., Kenis P. J. A Zhou W.** (2009). Investigation of Fuel and Media Flexible Laminar Flow-Based Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, **54**, 7099-7105.
- [27] **Colominas S., Macdonald D. D., McLafferty J.** (2009). Electrochemical Studies of Sodium Borohydride in Alkaline Aqueous Solutions Using a Gold Electrode, *Electrochimica Acta*, **54**, 3575-79.
- [28] **Santos D. M. F., Sequeira C. A. C.**, (2009). Determination of Kinetic and Diffusional Parameters for Sodium Borohydride Oxidation on Gold Electrodes, *J Electrochemical Society*, **156-5**, F67-F74.
- [29] **Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Demirci U. B., Miele P.** (2010). Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell, *Fuel Cells*, **10-3**, 335-5.
- [30] **Novais A. Q., Rangel C. M., Retnamma R.** (2011). Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review, *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 9772-90.
- [31] **Muir S. S., Yao X.**, (2011). Progress in Sodium Borohydride as a Hydrogen Storage Material: Development of Hydrolysis Catalysts and Reaction Systems, *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 5983-97.
- [32] **Matthews M. A., Yu L.** (2011). Hydrolysis of Sodium Borohydride in Concentrated Aqueous Solution, *Int J. Hydrogen Energy*, **36**, 7416-22.
- [33] **Duan D., Liu S., Sun Y.** (2012). Analysis of the Kinetics of Borohydride Oxidation in Cu Anode for Direct Borohydride Fuel Cell, *J Power Sources*, **210**, 198-203.
- [34] **Kalinin V. I., Martynenko V. V., Minkina V. G., Shabunya S. I., Smirnova A. L.** (2012). Stability of Alkaline Aqueous Solutions of Sodium Borohydride, *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 3313-8.
- [35] **Gyenge, E.** (2004). Electrooxidation of Borohydride on Platinum and Gold Electrodes: Implications for Direct Borohydride Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, **49**, 965-78.
- [36] **Gu L., Luo N., Miley G. H.** (2007). Cathode Electrocatalyst Selection and Deposition for a Direct Borohydride/Hydrogen Peroxide Fuel Cell, *J Power Sources*, **173**, 77-85.

- [37] **Ma L., Xu D., Ye W., Yi B., Zhang H.** (2007). Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst, *J Power Sources*, **164**, 544-8.
- [38] **Raman R. K., Shukla A. K.** (2007). A Direct Borohydride/Hydrogen Peroxide Fuel Cell with Reduced Alkali Crossover, *Fuel Cells*, **7-3**, 225-31.
- [39] **Pitchumani S., Prashant S. K., Sahu A. K., Selverani G., Sridhar P., Shukla A. K.** (2008). A Direct Borohydride Fuel Cell Employing Prussian Blue as Mediated Electron-Transfer Hydrogen Peroxide Reduction Catalyst, *J Power Sources*, **178**, 86-91.
- [40] **Chien W., Chiu S., Huang C., Lee K. A., Li Y. J., Yang C.** (2008). Direct Borohydride Fuel Cell Based on Poly (Vinyl Alcohol)/Hydroxyapatite Composite Polymer Electrolyte Membrane, *J Power Sources*, **184**, 95-8.
- [41] **Li Z. P., Liu B. H., Suda S.** (2009). Solid Sodium Borohydride as a Hydrogen Source for Fuel Cells, *J Alloys and Compounds*, **468**, 493-8.
- [42] **Cao D., Chen D., Lan J., Wang G.** (2009). An Alkaline Direct $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ Fuel Cell with High Power Density, *J Power Sources*, **190**, 346-50.
- [43] **Tian H., Guo Q., Xu D.** (2010). Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution Using Attapulgite Clay-Supported Co-B Catalyst, *J Power Sources*, **195**, 2136-42.
- [44] **Kim J., Choi K., Choi Y. S.** (2010). Hydrogen Generation From Solid NaBH_4 with Catalytic Solution for Planar Air-breathing Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Int J. Hydrogen Energy*, **35**, 4015-9.
- [45] **Liu C., Kuo Y., Chen B., Hsueh C., Hwang K., Ku J., Tsau F., Jeng M.** (2010). Synthesis of Solid-State NaBH_4/Co -Based Catalyst Composite for Hydrogen Storage Through a High-Energy Ball-Milling Process, *Int J. Hydrogen Energy*, **35**, 4027-40.
- [46] **Celik C., Boyaci San F. G., Sarac H. I.** (2010). Influences of Sodium Borohydride Concentration on Direct Borohydride Fuel Cell Performance, *J Power Sources*, **195**, 2599-2603.
- [47] **Haijun W., Cheng W., Zhixiang L., Zongqiang M.** (2010). Influence of Operation Conditions on Direct $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ Fuel Cell Performance, *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 2648-51.
- [48] **Liang Y., Dai H., Ma L., Wang P., Cheng H.** (2010). Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solution Using a Ruthenium Supported on Graphite Catalyst, *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 3023-8.

- [49] **Cao D., Gao Y., Wang G., Miao R., Liu Y.** (2010). A Direct NaBH₄-H₂O₂ Fuel Cell Using Ni Foam Supported Au Nanoparticles as Electrodes, *Int J. Hydrogen Energy*, **35**, 807-13.
- [50] **Celik C., Boyaci San F. G., Sarac H. I.** (2010). Improving the Direct Borohydride Fuel Cell Performance with Thiourea as the Additive in the Sodium Borohydride Solution, *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 8678-82.
- [51] **Sahin Ö., Dolas H., Kaya M., Izgi M. S., Demir H.** (2010). Hydrogen Production from Sodium Borohydride for Fuel Cells in Presence of Electrical Field, *Int J Energy Research*, **34**, 557-67.
- [52] **Pei F., Wang Y., He P., Chen Q., Wang X., Wang H., Yi L., Guo J.** (2010). Performance of Supported Au-Co Alloy as the Anode Catalyst of Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell, *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 8136-42.
- [53] **Pei F., Wang Y., Wang X., He P. Y., Liu L., Xu Y., Wang H.** (2011). Preparation and Performance of Highly Efficient Au Nanoparticles Electrocatalyst for the Direct Borohydride Fuel Cell, *Fuel Cells*, **11-5**, 595-602.
- [54] **Demirci U. B., Ouardia A., Hannauer J., Chamoun R., Miele P.** (2010). Cobalt, a Reactive Metal in Releasing Hydrogen from Sodium Borohydride By Hydrolysis: A Short Review and a Research Perspective, *Science China Chemistry*, **53**, **9**, 1870-9.
- [55] **Hu L., Ceccato R., Raj R.**, (2011). Superefficient Thin Film Multilayer Catalyst for Generating Hydrogen from Sodium Borohydride, *J Power Sources*, **196**, 741-6.
- [56] **Simagina V. I., Komova O. V., Ozerova A. M., Netskina O. V., Odegova G. V., Kellerman D. G., Bulavchenko O. A., Ischenko A. V.** (2011). Cobalt Oxide Catalyst for Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane, *Applied Catalysis A:General*, **394**, 86-92.
- [57] **Dai H., Liang Y., Wang P.** (2011). Effect of Trapped Hydrogen on the Induction Period of Cobalt-Tungsten-Boron/Nickel Foam Catalyst in Catalytic Hydrolysis Reaction of Sodium Borohydride, *Catalysis Today*, **170**, 27-32.
- [58] **Aytac A., Gürbüz M., Sanli A. E.** (2011). Electrooxidation of Hydrogen Peroxide and Sodium Borohydride on Ni Deposited Carbon Fiber Electrode for Alkaline Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 10013-21.

- [59] **Wu C., Bai Y., Liu D., Wu F., Pang M., Yi B.** (2011). Ni-Co-B Catalyst-Promoted Hydrogen Generation by Hydrolyzing NaBH₄ Solution for in Situ Hydrogen Supply of Portable Fuel Cells, *Catalysis Today*, **170**, 33-9.
- [60] **Karabiberoglu. U., Pelit L., Gelmez B., Dursun Z.** (2011). Electrocatalytic Oxidation of Sodium Borohydride on Metal Ad-Atom Modified Au(111) Single Crystal Electrodes in Alkaline Solution, *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 12678-85.
- [61] **Yi L., Song Y., Yi W., Wang X., Wang H., He P., Hu B.** (2011). Carbon Supported Pt Hollow Nanospheres as Anode Catalysts for Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cells, *Int. J Hydrogen Energy*, **36**, 11512-8.
- [62] **He P., Wang Y., Wang X., Pei F., Wang H., Liu L., Yi L.,** (2011). Investigation of Carbon Supported Au-Ni Bimetallic Nanoparticles as Electrocatalyst for Direct Borohydride Fuel Cell, *J Power Sources*, **196**, 1042-7.
- [63] **Yi L., Hu B., Song Y., Wang X., Zou G., Yi W.** (2011). Studies of Electrochemical Performance of Carbon Supported Pt-Cu Nanoparticles as Anode Catalysts for Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell, *J Power Sources*, **196**, 9924-30.
- [64] **Dai H., Ma G., Kang X., Wang P.** (2011). Hydrogen Generation from Coupling Reactions of Sodium Borohydride and Aluminum Powder with Aqueous Solution of Cobalt Chloride, *Catalysis Today*, **170**, 50-5.
- [65] **Kim K., Kim T., Lee K., Kwon S.** (2011). Fuel Cell System with Sodium Borohydride as Hydrogen Source for Unmanned Aerial Vehicles, *J Power Sources*, **196**, 9069-75.
- [66] **Kim T.** (2011). Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Using Microreactor for Micro Fuel Cells, *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 1404-10.
- [67] **Santos D. M. F., Sequeira C. A. C.** (2012). Effect of Membrane Separators on the Performance of Direct Borohydride Fuel Cells, *J Electrochemical Society*, **159-2**, B126-32.
- [68] **Tamauskaite-Tamaisunaite L., Balciunaite A., Simkonaite D., Selskis A.** (2012). Self-Ordered Titania Nanotubes and Flat Surfaces as a Support for the Deposition of Nanostructured Au-Ni Catalyst: Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Borohydride, *J Power Sources*, **202**, 85-91.

- [69] **Su C., Lu M., Wang S., Huang Y.** (2012). Ruthenium Immobilized on Al₂O₃ Pellets as a Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis and Methanolysis of Sodium Borohydride, *RSC Advances*, **2**, 2073-9.
- [70] **Hou J., Ellis M. W., Moore R. B.** (2012). Electrochemical Detection of Sodium Borohydride in Alkaline Media by Gold Electrode, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**, 4, B39-43, (2012).
- [71] **Tsai C. W., Chen H. M., Liu R. S., Lee J. F., Chang S. M., Weng B. J.,** (2012). Magnetically Recyclable Fe-Co Core-Shell Catalysts for Dehydrogenation of Sodium Borohydride in Fuel Cells, *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 3338-43.
- [72] **Liu J., Fei Y., Pan H., Fan M., Wang L., Yao J.** (2012). Controllable Hydrogen Generation Performance from Al/NaBH₄ Composite Activated by La Metal and CoCl₂ Salt in Pure Water, *J Rare Earths*, **30-6**, 548-51.
- [73] **Lu A., Chen Y., Jin J., Yue G., Peng D.** (2012). CoO Nanocrystals as a Highly Active Catalyst for the Generation of Hydrogen from Hydrolysis of Sodium Borohydride, *J Power Sources*, **220**, 391-8.
- [74] **Sanlı E., Çelikkan H., Uysal B. Z., Aksu M. L.** (2006). Anodic Behavior of Ag Metal Electrode in Direct Borohydride Fuel Cells, *Int J Hydrogen Energy*, **31**, 1920-4.
- [75] **Sanlı E., Uysal B. Z., Aksu M. L.** (2008). The Oxidation of NaBH₄ on Electrochemically Treated Silver Electrodes, *Int J Hydrogen Energy*, **33**, 2097-104.
- [76] **Liu B. H., Yang J. Q., Li Z. P.** (2009). Concentration Ratio of [OH⁻]/[BH₄⁻]: A Controlling Factor for the Fuel Efficiency of Borohydride Electro-oxidation, *Int J Hydrogen Energy*, **34**, 9436-43.
- [77] **Concha B. M., Chatenet M.,** (2009). Direct Oxidation of Sodium Borohydride on Pt, Ag and Alloyed Pt-Ag Electrodes in Basic Media. Part I: Bulk Electrodes, *Electrochimica Acta*, **54**, 6119-29.
- [78] **Concha B. M., Chatenet M.** (2009). Direct Oxidation of Sodium Borohydride on Pt, Ag and Alloyed Pt-Ag Electrodes in Basic Media Part II. Carbon-Supported Nanoparticles, *Electrochimica Acta*, **54**, 6130-9.
- [79] **Li Z. P., Liu B. H., Morigazaki N., Suda S.** (2003). Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH₂ with dehydrated borax through ball milling at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, **349,1-2**, 232-236.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ayça ORBAY

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 12.05.1988

E-Posta: aycaorbay@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 2011.

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, 2013

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- **Ayça Orbay**, Gülcemal Yıldız, 2012: Investigation of Sodium Borohydride Electrooxidation Mechanism on Silver Electrode in Basic Medium, *4th EUChemS Chemistry Congress*, 26-30 Ağustos 2012, Prag, Çek Cumhuriyeti.