

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT PİLİ İÇİN
MİKRODALGA IŞIMA ALTINDA POLİOL YÖNTEMİYLE
Pd-Co/C KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ

ELVİN ECEM BEKLER

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT PİLİ İÇİN
MİKRODALGA IŞIMA ALTINDA POLİOL YÖNTEMİYLE
Pd-Co/C KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ

ELVİN ECEM BEKLER

Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU

Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 11.11.2019


.....

.....

.....

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Ayşe Nilgün Akın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını eksik etmeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımda attığım her adımda yanımda olan ve bana her türlü desteği sağlayan annem Arzu Bekler ve kardeşim Doğa Bekler'e teşekkür ederim.

Ekim-2019

Elvin Ecem BEKLER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
GİRİŞ	1
1.GENEL BİLGİLER	4
1.1. Yakıt Pilleri	4
1.2. Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili	8
1.2.1. DBFC anot reaksiyonları.....	11
1.2.2. DBFC katot reaksiyonları	13
1.2.3. Sodyum borhidrür yakıt pili katalizörleri.....	15
1.2.4. Pd-Co alaşım elektrokatalizörleri.....	19
1.3. Yakıt Pili Katalizörleri Sentez Yöntemleri	22
1.3.1. Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi	22
1.3.2. Kolloidal yöntem.....	23
1.3.3. Sol jel yöntemi	23
1.3.4. Emdirme yöntemi.....	24
1.3.5. Mikroemülsiyon yöntemi	24
1.3.6. Elektrokimyasal yöntem.....	25
1.3.7. Sprey piroliz yöntemi	26
1.3.8. Bönnemann metodu	26
1.3.9. Poliol yöntemi	26
1.3.10. Mikrodalga ışına altında poliol yöntemi	28
2.MALZEME VE YÖNTEM.....	32
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.2. Deneysel Sistemler	33
2.2.1. Katalizör sentez sistemi (düzeneği)	33
2.2.2. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	35
2.2.3. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	37
2.3. Deneysel Yöntem	38
2.3.1. Mikrodalga ışına altında poliol yöntemiyle katalizör sentezi	38
2.3.2. Fiziksel karakterizasyon yöntemleri	40
2.3.3. Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri.....	41

3.BULGULAR VE TARTIŞMA	43
3.1. Fiziksel Karakterizasyonlar	43
3.1.1. pH etkisinin incelenmesi	44
3.1.2. Mikrodalga gücünün etkisi	46
3.1.3. Reaksiyon süresinin etkisi	51
3.1.4. Metal oranlarının etkisi	57
3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	62
3.3. Tek Hücre Testleri	72
4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
4.1. Sonuçlar	77
4.2. Öneriler	79
KAYNAKLAR	80
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	87
ÖZGEÇMİŞ	88



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Oksitleyici olarak oksijen, hava veya hidrojen peroksit kullanan bir doğrudan borhidrür yakıt hücresinin şeması.....	10
Şekil 1.2.	Geleneksel ve mikrodalga destekli ısıtma arasındaki ısıtma mekanizmasının farkı	28
Şekil 2.1.	Elektrokatalizör reaksiyon sistemi 1. Isotherm marka beher 2. Blulab marka ultrasonik banyo	33
Şekil 2.2.	a.Arçelik marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırın b. Mikrodalga fırın parçaları	33
Şekil 2.3.	Vakum filtrasyon seti ve vakum pompası	34
Şekil 2.4.	Memmert marka etüv	35
Şekil 2.5.	Rikagu MiniFlexII XRD cihazı.....	35
Şekil 2.6.	Thermo Scientific İcap7000 Serisi iCAP7400 Radial MFC Model.....	36
Şekil 2.7.	Thermo Scientific K- Alpha X-Ray fotoelektron spektrometresi	37
Şekil 2.8.	Elektrokimyasal karakterizasyon sistemi	38
Şekil 2.9.	Mettler Toledo marka pHmetre.....	39
Şekil 2.10.	Nanokatalizörlerin mikrodalga destekli poliol yöntemiyle hazırlanma adımları.....	40
Şekil 3.1.	ICDD Card Pd XRD paterni.....	44
Şekil 3.2.	ICDD Card PdO XRD paterni.....	44
Şekil 3.3.	JCPDS Co (fcc) ve Co (hcp) XRD Paterni	44
Şekil 3.4.	Farklı pH değerlerinde 60 saniyede 700 W mikrodalga gücünde sentezlenen Pd ₁ Co ₁ /C katalizörlerin XRD desenleri.....	45
Şekil 3.5.	Farklı mikrodalga güç değerlerinde 60 saniyede pH=10 değerinde sentezlenen Pd ₁ Co ₁ /C katalizörlerin XRD desenleri.....	47
Şekil 3.6.	Farklı mikrodalga güçlerinde sentezlenen katalizörlerin XPS desenleri.	49
Şekil 3.7.	Farklı mikrodalga güçlerinde sentezlenen PdCo/C katalizörlerin Co2p ve Pd3d XPS desenleri	50
Şekil 3.8.	Farklı reaksiyon sürelerinde pH=10 değerinde ve 700 W mikrodalga gücü ile sentezlenen Pd ₁ Co ₁ /C katalizörlerin XRD desenleri	52
Şekil 3.9.	Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan katalizörlerin XPS desenleri.	55
Şekil 3.10.	Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan katalizörlerin Co2p ve Pd3d XPS desenleri.....	56
Şekil 3.11.	Farklı metal oranlarında pH=10 değerinde 700 W mikrodalga gücü ve 60 saniyede sentezlenen Pd _x Co ₁ /C katalizörlerin XRD desenleri	57
Şekil 3.12.	Farklı metal oranlarıyla sentezlenen Pd _x Co ₁ /C katalizörlerin XPS desenleri.	60

Şekil 3.13. Farklı metal oranlarıyla sentezlenen Pd _x Co ₁ /C katalizörlerin Co2p ve Pd3d XPS desenleri. 1. Pd ₁ Co ₁ /C, 2. Pd ₂ Co ₁ /C, 3. Pd ₃ Co ₁ /C	61
Şekil 3.14. Farklı pH'larda hazırlanan Pd ₁ Co ₁ /C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemede kullanılan voltamogram grafiği	63
Şekil 3.15. Farklı mikrodalga gücünde hazırlanan PdCo/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemede kullanılan voltamogram grafiği	64
Şekil 3.16. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan PdCo/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemede kullanılan voltamogram grafiği	65
Şekil 3.17. Farklı metal oranlarıyla hazırlanan PdCo/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemede kullanılan voltamogram grafiği	66
Şekil 3.18. Pd/C katalizörüne ait CV diyagramı	67
Şekil 3.19. Pd ₁ Co ₁ /C elektrokatalizörünün CV grafiği	68
Şekil 3.20. Pd ₂ Co ₁ /C elektrokatalizörünün CV grafiği	69
Şekil 3.21. Pd ₃ Co ₁ /C elektrokatalizörünün CV grafiği	70
Şekil 3.22. Pd _x Co ₁ /C elektrokatalizörlerinin CV grafiği	71
Şekil 3.23. Pd _x Co ₁ /C katalizörlerinin 3M NaOH + 0.05M NaBH ₄ elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi grafiği	72
Şekil 3.24. Pd ₁ Co ₁ /C DBFC performans grafiği	73
Şekil 3.25. Pd ₂ Co ₁ /C DBFC performans grafiği	73
Şekil 3.26. Pd ₃ Co ₁ /C DBFC performans grafiği	74
Şekil 3.27. Pd _x Co ₁ /C ve ticari Pd/C katalizörlerinin DBFC performans sonuçlarının karşılaştırma grafiği	75
Şekil 3.28. Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle (MDPY) sentezlenen Pd ₃ Co ₁ /C ve geleneksel poliol yöntemiyle (PY) hazırlanan Pd ₃ Co ₁ /C katalizörlerinin tek hücre performans karşılaştırma grafiği	76

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Elektrolit türüne göre sınıflandırılmış yakıt pilleri ve özellikleri	6
Tablo 2.1. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasallar listesi	32
Tablo 3.1. Farklı mikrodalga güçleriyle sentezlenen katalizörlerin ICP-OES sonuçları	48
Tablo 3.2. Farklı mikrodalga güçlerinde sentezlenen katalizörlerin XPS desenlerinden elde edilen Co/Co _x O _y ve Pd/Pd _x O _y oranları	51
Tablo 3.3. Farklı mikrodalga sürelerinde sentezlenen katalizörlerin ICP-OES sonuçları	54
Tablo 3.4. Farklı mikrodalga sürelerinde sentezlenen katalizörlerin XPS desenlerinden elde edilen Co/Co _x O _y ve Pd/PdO oranları	56
Tablo 3.5. Farklı metal oranlarına göre ICP-OES sonuçları	59
Tablo 3.6. Reaksiyon çözeltisinin pH değerlerine göre ECSA verileri	63
Tablo 3.7. Reaksiyonun gerçekleştiği mikrodalga güç değerlerine göre ECSA verileri	64
Tablo 3.8. Reaksiyon süresine göre ECSA verileri	65
Tablo 3.9. Farklı metal oranlarına göre ECSA verileri	66
Tablo 3.10. Pd _x Co ₁ /C katalizörünün maksimum güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu tablosu	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

e^-	: Elektron
E	: Pil potansiyeli, (V)
j	: Akım yoğunluğu, (A/cm^2)
M	: Molarite
W	: Güç yoğunluğu, (W/cm^2)

Kısaltmalar

AFC	: Alkaline Fuel Cell (Alkali Yakıt Pili)
AYARGEM	: Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme Merkezi
BOR	: Borhidrür Oksidasyon Reaksiyonu
CV	: Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametri)
DBFC	: Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili
DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Pili
ECSA	: Elektrokimyasal Aktif Alan
MAPM	: Mikrodalga Işıma Altında Poliol Yöntemi
MCFC	: Molten Carbonate Fuel Cell (Eriyik Karbonat Yakıt Pili)
LSV	: Linear Sweep Voltammetry (Doğrusal Süpürmeli Voltametri)
PAFC	: Phosphoric Acid Fuel Cell (Fosforik Asit Yakıt Pili)
PEMFC	: Proton Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell (Katı Oksit Yakıt Pili)
XRD	: X-Ray Diffractometry (X-Işını Difraktometre)

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT PİLİ İÇİN MİKRODALGA IŞIMA ALTINDA POLİOL YÖNTEMİYLE Pd-Co/C KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ

ÖZET

Bu çalışmada doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili (DBFC) için nano-boyutlu Pd-Co/C alaşım katalizörü hazırlanmıştır. Sentez prosesi olarak mikrodalga ışımada poliol yöntemi seçilmiştir. Elektrokatalizörün hazırlama parametreleri olarak reaksiyon süspansiyonunun pH'ı (10, 11, 12), mikrodalga gücü (700W, 600W, 460W), reaksiyon süresi (30, 60, 90sn) ve alaşım içerisindeki metal oranlarının (Pd:Co= 1:1, 2:1, 3:1) katalizör yapısı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentezlenen elektrokatalizörlerin fiziksel karakterizasyonları XRD, XPS ve ICP-OES analizleriyle, elektrokimyasal karakterizasyonlar ise CV, LSV ve kronoamperometriyle incelenmiş ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Katalizörlere ait XRD desenlerinden alaşım yapısının oluşturulduğu gözlenmiştir. CV analizleri ise katalizörün borhidrür oksidasyon reaksiyonuna (BOR) karşı yüksek seçicilik gösterdiği görülmüştür. Fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonların ve DBFC tek hücre testleri sonucunda, pH 10 ortamında 700 W mikrodalga gücünde 60 sn'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu sentezlenen Pd₃Co₁/C alaşım katalizörünün en yüksek aktifliğe sahip olduğuna karar verilmiştir. Sentezlenen kristal boyutu XRD verilerinden 3,92 nm olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili, Elektrokatalizör, Mikrodalga Işıma Altında Poliol Yöntemi, Pd-Co/C.

SYNTHESIS OF Pd-Co/C CATALYST VIA MICROWAVE ASSISTED POLYOL METHOD FOR DIRECT BOROHYDRIDE FUEL CELL

ABSTRACT

In this study, nano-sized Pd-Co/C alloy catalysts were synthesized for direct borohydride fuel cells. As a synthesis process, microwave assisted polyol method was chosen. The influences of parameters of electrocatalysts preparation such as pH of reaction media (10, 11, 12), power of microwave (700W, 600W, 460W), reaction time (30 s, 60 s, 90s) and, metal ratio in alloy (Pd:Co= 1:1, 2:1, 3:1) were investigated. The physical characterization of the synthesized electrocatalysts were investigated by XRD, XPS and ICP-OES analysis and the electrochemical characterization were examined by CV, LSV and chronoamperometry and the data obtained were evaluated. The patterns of XRD have proven that the formation of alloy. The catalysts showed high selectivity against borohydride oxidation reaction (BOR) as a result of CV analysis. The optimal results were acquired with Pd₃Co₁/C which is synthesized under these circumstances, the pH of reaction media is 10, power of microwave 700W and reaction time is 60 sec. The size of crystallite was calculated 3.92 nm from XRD patterns.

Keywords: Direct Borohydride Fuel Cell, Electrocatalyst, Microwave Assisted Polyol Method, Pd-Co/C.

GİRİŞ

Termodinamiğin birinci yasası, evrendeki enerjinin sabit olduğunu, yoktan var edilemeyeceğini ve var olan enerjinin yok edilemeyeceğini ifade etmektedir. Bununla birlikte, enerjinin dönüştürülebilir olması yeryüzündeki yaşamın temelini oluşturmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve artan talep sonucu alternatif enerji kaynaklarına önem verilmeye başlanmıştır. Bu noktada yakıt pilleri öne çıkmaktadır.

Yakıt pilleri, sınırlı rezerve sahip geleneksel enerji kaynaklarına alternatif olarak yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji dönüştürücüsüdür. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen bu elektrokimyasal cihazlar, genellikle yakıt ve oksitleyici bileşenlerine, kullanılan elektrolit türüne, yakıtın doğrudan ya da dolaylı olarak beslenmesine ve operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı şekillerde gruplandırılabilirler. Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen kullanılması, güvenlik ve depolanma problemleri nedeniyle yakıt pilleri ticarileşme sürecini kısıtlamaktadır. Organik yakıtlar ise toksik olmaları ve atıkların çevreye zarar vermesi nedeniyle problem yaratmaktadır. İnorganik sıvı bileşiklerin yakıt olarak kullanılması belirtilen problemlerin ortadan kalkmasını sağlamaktadır. Düşük sıcaklık yakıt pilleri arasında en yaygın kullanılan yakıt pili türü doğrudan metanol yakıt pilleridir.

Ancak açık devre potansiyelinin düşük olması ve metanolün elektrooksidasyon reaksiyonu esnasında gerçekleşen potansiyel düşüşü bu yakıt pillerinin kullanımını kısıtlamaktadır (Wee, 2006a). Diğer bir alkali yakıt pili olan doğrudan borhidrür yakıt pili ise yakıt olarak inorganik bir bileşik olan sodyum borhidrürü kullanmaktadır. Sodyum borhidrür metanolla kıyaslandığında daha yüksek özgül enerji yoğunluğuna ve açık devre potansiyeline sahiptir (Behmenyar ve Akın, 2013).

Dünya bor rezervinin %70'lik bir payına sahip olan Türkiye'nin alternatif enerji kaynaklarına yönelmesi ve katma değeri yüksek yakıt pili geliştirmesi ve ticarileştirmesi, ekonomik bağımsızlığını kazanarak siyasi istikrar sağlaması açısından önem teşkil etmektedir (Keskin ve Karacasu, 2019).

Yakıt pillerinin elektrokimyasal mekanizması, elektrokatalizörün yalnızca malzeme özelliklerine değil aynı zamanda hazırlanma metodu, katalizör desteği gibi deneysel faktörlere de bağlı olarak değişmektedir. Doğrudan borhidrür yakıt pilleri için öne çıkan katalizör değerli metal grubundan platin metalidir. Platine alternatif olarak kullanılacak diğer bir soy metal ise paladyumdur. Platin, rezervinin az olması ve yüksek maliyeti nedeniyle yakıt pili teknolojilerinin ticarileşmesini ciddi bir şekilde engellemektedir. Paladyum ise platin ile aynı periyodik grupta yer alması, benzer kristal yapıya sahip olması ve benzer atomik boyutta olması nedeniyle platine alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır (Wang, ve diğerleri, 2010). Paladyum katalizörü, katalitik aktiviteyi arttırsa da yeterli elektrokatalitik aktivite ve stabilite gösteremediğinden yakıt pili uygulamaları için engel teşkil etmektedir (Antolini, 2009).

Katalizör fiyatlarının yüksek olmasından dolayı, paladyum soy metalinin değersiz kobalt metaliyle alaşım oluşturarak maliyeti düşürmek ve sinerjistik etkiyle aktivite, seçicilik ve stabiliteyi kontrol altında tutmak amaçlanmıştır. Kobalt, petrokimya ve plastik endüstride yaygın olarak kullanılan ve belirgin bir katalitik aktiviteye sahip elementtir. Literatürde yakıt pili anot katalizörleri için yapılan araştırmalarda kobaltın, platin katalizör zehirlenmesini önleyerek yeniden kullanımını sağladığı ve aktiviteyi arttırdığı bildirilmiştir (Davis, 2000).

Bu tez kapsamında sodyum borhidrür yakıt pili için Pd-Co/C nano-boyutlu alaşım katalizörler hazırlanmış ve bu yakıt pili için anot katalizörü olarak kullanılmıştır. Hazırlama yöntemi olarak yeşil bir sentez sınıfında olan mikrodalga ışımada poliol yöntemi (MAPM) seçilmiş ve elektrokatalizörler bu yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Tezin 1. bölümünde yakıt pilleri, DBFC için geliştirilmiş katalizörlere ait literatür araştırmaları, elektrokatalizör hazırlama yöntemleri ve tez çalışması kapsamında sentez yöntemi olarak seçilen mikrodalga ışımada poliol yöntemi ile katalizör

sentezlenmesi hakkında bilgi verilmiştir. Tezin 2. bölümünde ise tez kapsamında kullanılan kimyasallar, katalizör sentez yöntemi, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. 3. bölümde ise fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar ile tek hücre testlerinden elde edilmiş veriler listelenmiş ve tartışılmıştır. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar listelenmiş ve gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.



1.GENEL BİLGİLER

1.1.Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, yanma bazlı ısı makinelerinde yer alan çok aşamalı prosesler yerine, kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayan elektrokimyasal güç kaynağıdır. Yakıt pili teknolojisi, günümüzde artan yenilenebilir enerji talebine göre geliştirilmesi gereken ve umut vadeden teknolojilerin başında yer almaktadır. Yakıt pillerinde petrol türevli geleneksel fosil yakıtlara ihtiyaç duyulmaması, ekonomik bağımlılığı ortadan kaldırarak siyasi ve ekonomik istikrar sağlar ve fosil yakıtların sebep olduğu kirliliği ortadan kaldırır. Yakıt pili sistemleri, geleneksel enerji sistemlerine kıyasla yüksek verimlilikle çalışır ve yenilenebilir temiz kaynaklarla çalışılıyorsa sifıra yakın sera gazı emisyonları üretir (Wilberforce ve diğ., 2016).

Bir yakıt pili, iki gözenekli elektrotla temas eden elektrolit katmandan oluşur. Elektrokimyasal süreci hızlandırmak adına biri negatif yükü yüklü elektrot (anot) diğeri pozitif yükü yüklü elektrot (katot) katalizör içermektedir. Elektrik akımı üretmek için elektrokimyasal reaksiyonlar bu elektrotlarda meydana gelmektedir (Breeze, 2017).

Yakıt pilleri, çalışma sıcaklıkları, verimlilikleri, uygulamaları ve maliyetlerine göre farklılık göstermektedir. Elektrolit seçimlerine göre 5 ana grup altında incelenmektedir (Tablo 1.1).

-Alkali yakıt pili (AFC)

-Fosforik asit yakıt pili (PAFC)

-Katı oksit yakıt pili (SOFC)

-Eriyik karbonat yakıt pili (MCFC)

-Polimer elektrolit (proton değişim) membranlı yakıt pili (PEMFC) (Mekhilef ve diğ., 2012).

1950 yılların başlarında Francis Bacon tarafından geliştirilen alkali yakıt pilleri (AFC), sulu alkali elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanan ve hidroksil iyonlarının elektrolit boyunca tamamladığı devre sonucu elektrik enerjisi üreten yakıt pili türüdür (Pan ve diğ., 2018). Alkali yakıt pili genellikle 60-90°C arasında çalışan ve % 60-70 elektrik verimi gösteren düşük sıcaklıklı yakıt pillerdir. Bu yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak adına en çok kullanılan katalizör türü nikel olmasından dolayı, katalizör maliyeti çok yüksek değildir (Mekhilef ve diğ., 2012). NASA, Apollo isimli uzay aracında içme suyu ve elektrik gücü sağlamak adına ilk olarak AFC'yi kullanmıştır (Breeze, 2017).

Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC), elektrolit olarak sıvı fosforik asidi (H₃PO₄), elektrot olarak karbon kağıdı kullanan, 160-220 °C arasında çalışma sıcaklığına sahip ve elektriksel verimi % 40-60 arasında değişen yakıt pili türüdür (Eapen ve diğ., 2016).

Katı oksit yakıt pilleri (SOFC) ise, 500-1000 °C arasında operasyon sıcaklığına sahip yüksek sıcaklıklı yakıt pilleridir. Yaklaşık olarak %60 verimle çalışan bu yakıt pillerinde, elektrolit olarak metal oksit katı seramik kullanır ve yakıt olarak hidrojen ve karbon monoksit karışımı kullanır (Ma ve Sahai, 2018). En çok kullanılan elektrolit türü itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum metalidir ve yüksek termal kararlılığa ve iyonik iletkenliğe sahiptir. Operasyon sıcaklığının yüksek olması nedeniyle değerli metal katalizörlere ihtiyaç duymaz (Mekhilef ve diğ., 2012).

Konsepti 1950'lere dayanan eriyik karbonat yakıt pillerinde (MCFC) elektrolit olarak gözenekli seramik matrisinde süspanse edilmiş karbonat tuzlarını kullanılmaktadır (Behling, 2013). MCFC'ler 600-700°C çalışma sıcaklığına sahip yakıt pilleridir (Ma ve Sahai, 2018). MCFC'ler doğal gaz ve kömür bazlı elektrik santrallerinde, endüstriyel ve askeri uygulamalarda kullanılmaktadır. Hidrojen, karbon monoksit, doğalgaz ve propan doğrudan yakıt olarak kullanılabilir (Mekhilef ve diğ., 2012).

General Electric isimli şirket 1950'lerde yakıt hücresi çalışmalarına başlamış ve 1960'lı yılların başında Gemini adlı uzay aracı için yardımcı güç kaynağı olarak polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMFC) kullanmıştır (Ma ve Sahai, 2018). Polimer elektrolit (proton değişim) membranlı yakıt pillerinde elektrolit olarak yüksek proton iletkenliğe sahip polimer membran kullanılır. Yakıt olarak genellikle hidrojen,

oksitleyici olarak da havadaki oksijeni kullanmaktadır. Hidrojen atomları yakıt pilinin anodunda iyonize olurlar ve protonlar geçirgen zardan geçerek katoda yönelir. Harici bir yoldan katoda akmaya zorlanan elektronlar bu sayede elektrik üretir. Katotta elektronlar, hidrojen protonları ve havadaki oksijen ile birleşerek su açığa çıkarır. PEMFC'lerde en çok kullanılan ve incelenen katalizör platin ve alaşımlarıdır (Mekhilef ve diğ., 2012).

Operasyon sıcaklığı 50-120°C arasında değişen PEMFC'ler düşük sıcaklık yakıt pilleri sınıfındadır. Hızlı başlatma işlemleri, hafif olması, sızdırmazlık ve elektrolitin sağlamlığıyla diğer yakıt pillerinin önüne geçmektedir. Ayrıca daha uzun ömürlü ve daha ucuza üretilmesi de diğer avantajlarındandır. Operasyon sıcaklığı 120 °C üzerindeki PEMFC'ler ise yüksek sıcaklıklı polimer elektrolit yakıt pilleri (HT-PEMFC) olarak sınıflandırılırlar. Düşük sıcaklıklı PEMFC'lerde operasyon sıcaklığının düşüklüğü ısı ve su yönetiminin zor olmasına neden olmaktadır ve yakıt kirliliğine düşük tolerans göstermektedir. Yüksek sıcaklıklı PEMFC'ler ise düşük sıcaklıklı PEMFC'lerin bu sınırlamalarını ortadan kaldırarak CO toleransı ve reaksiyon kinetiğini hızlandırmaktadır (Schenk, 2018). Yüksek sıcaklıklarda çalışma sonucunda daha yüksek verim elde edilebilse de 100 °C'nin üzerinde suyun buharlaşması membranın dehidrasyona uğramasına ve membranın proton iletkenliğinin düşmesine neden olmaktadır. PEMFC'lerde elektriksel verim %40-60 arasındadır. PEMFC'ler taşınabilir sistemler ve sabit sistemler için kullanılabilir (Mekhilef ve diğ., 2012).

Tablo 1.1. Elektrolit türüne göre sınıflandırılmış yakıt pilleri ve özellikleri (Ma,2018)

Yakıt Hücresi Türü	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektrik Verimi (%)
AFC	KOH çözeltisi	≤ 100	60-70
PAFC	Sıvı fosforik asit	160-220	40-60
SOFC	Erimiş alkali metal karışımı	500-1000	50-60
MCFC	Alkali karbonatlar	600-700	50-60
PEMFC / HTPMFC	Proton iletken elektrolit membran	50-120 125-220	40-60

Yakıt olarak hidrojeni kullanan PEMFC'lerin ticarileşmesi platin anot katalizörün CO tarafından zehirlenmesi, hidrojen gazının güvenlik ve depolanma sorunu ile sınırlanmıştır. Bu problemin aşılması ise sıvı yakıt kullanmayla mümkün hale gelmiştir. Doğrudan sıvı yakıtlı yakıt pillerinin (DLFC) başlıca türleri şunlardır: Doğrudan metanol yakıt pili (DMFC), doğrudan etanol yakıt pili (DEFC), doğrudan gliserol yakıt pili (DGFC), doğrudan formik asit yakıt pili (DFAFC), doğrudan hidrazin yakıt pili (DHFC), doğrudan propanol yakıt pili (DPFC) ve doğrudan borhidrür yakıt pili (DBFC) (Ong ve diğ., 2016).

Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC) polimer elektrolit membranlı yakıt pili kategorisinde sınıflandırılmaktadır. PEMFC'ler ile farkı ise yakıt olarak anota hidrojen gazı yerine sıvı metanol beslenmesidir. Anotta gerçekleşen reaksiyonda metanol CO₂ üretirken, katottaki oksijen ise buhar veya su oluşturmaktadır (Behling, 2013). Hidrojenle kıyaslandığında daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip metanolün taşınması, depolanması ve kullanılması daha kolaydır (Ong ve diğ., 2016). Bununla birlikte DMFC'lerde de verimsiz metanol elektro-oksidasyonu, düşük açık devre potansiyeli ve metanolün anot bölümünden katot bölümüne geçişi (cross-over) sınırlamaları bulunmaktadır. Metanol kullanımından kaynaklı problemler, yakıt olarak çeşitli borhidrür bileşikleri gibi hidrojen taşıyan malzemelerin seçimi ile aşılabılır.

Etanol biyokütle veya şeker içeren tarım ürünlerinden elde edilebilmesinden dolayı metanole kıyasla daha yenilenebilir kabul edilmektedir. Bununla birlikte doğrudan etanol yakıt pilinde (DEFC) etanolün C-C bağlarının güçlü olması, reaksiyon veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu problem yüksek sıcaklıklarla çözülebilmektedir ancak yüksek sıcaklıklarda polimer elektrolit membranın performansını düşürebilmektedir. Etanolün metanolla karşılaştırıldığında daha büyük molekül boyutuna sahip olmasından dolayı geçirgenliğin düşmesine ve katot performansını düşürdüğü gözlenmiştir. Ayrıca DEFC oksidasyon prosesinde yan ürün olarak asetik asit ve formaldehit oluşumu sonucunda performansın düşmesine neden olur. Bu durumların sonucunda doğrudan etanol yakıt pilinde (DEFC), DMFC'ye göre daha yavaş oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Biyodizel üretiminde yan ürün olan gliserol, ucuz olması, toksik ve uçucu olmaması ve biyoyenilenebilir olması nedeniyle doğrudan gliserol yakıt pili (DGFC) sisteminde

yakıt olarak kullanılmaktadır. En yeni yakıt pili türlerinden olan DGFC ile yüksek performansa ulaşılabilmesi için araştırmalar devam etmektedir.

Doğrudan formik asit yakıt pilinde (DFAFC) hızlı elektrooksidasyon reaksiyonu gözlenmektedir. Bu durum yüksek verim sağlamaktadır. DFAFC'nin açık devre potansiyeli (1,45 V), DMFC (1,18 V) ve PEMFC (1,23 V) açık devre potansiyelinden yüksektir. Yüksek açık devre potansiyeli güç yoğunluğunun ve hücre verimliliğinin artmasını sağlamaktadır. Ayrıca formik asit metanolla kıyaslandığında daha düşük toksisite göstermektedir. Ancak DFAFC'lerde ara ürün olarak oluşabilen CO, yakıt pili verimliliğini ve kararlılığını düşürmektedir.

Doğrudan hidrazin yakıt pilleri (DHFC) elektrooksidasyon sonucunda, DMFC ve DEFC'lerin aksine CO₂ oluşumu olmaz. Bu nedenle sera gazı salınımını ortadan kaldırmaktadır. Karbon bazlı moleküllerin neden olduğu katalizör zehirlenmesi bu yakıt pilinde gözlenmez ve bu durum katalizör ömrünü arttırır. Ancak yakıt olarak kullanılan hidrazin yüksek toksisiteye sahip olması ve pahalı olması kullanımı kısıtlamaktadır. Teorik açık devre potansiyeli 1,615 V yüksek güç yoğunluğu elde edilmesini sağlar. Anotta yalnızca hidrazin oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmez, aynı zamanda hidrazin dekompozisyonu da gözlenir. Hidrazin dekompozisyonu yakıt kullanımını arttırdığından bu durumun engellenmesi için katalizör seçimi oldukça önemlidir.

Diğer bir DLFC türü ise doğrudan propanol yakıt pili (DPFC)'dir. Propanol DLFC'ler arasında en yüksek elektrokimyasal enerji yoğunluğuna sahiptir. Bununla birlikte DPFC'lerde yan ürün olarak aseton, propanol, karbon monoksit ve karbondioksit oluşumu yakıt pili performansını büyük ölçüde azaltmaktadır.

1.2.Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili

Yakıt olarak sulu bir alkali çözeltisi içinde genellikle sodyum borhidrür kullanan yakıt piline doğrudan borhidrür yakıt pili (DBFC) denmektedir (Ma ve diğ., 2010). Sodyum borhidrür (NaBH₄), 1940'lı yılların başında Schlesinger ve Brown tarafından keşfedilmiştir. Savaş zamanı keşfedilen sodyum borhidrür hakkındaki ilk yayın ancak 1953'te yayımlanabilmiştir. Bu çalışma grubu, sodyum borhidrür sentezi için atmosferik basınçta ve 250°C'de bir proses geliştirmişlerdir. Brown-Schlesinger

prosesi endüstride sodyum borhidrür sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Olu, 2015).

Sodyum borhidrür üretiminin diğer bir endüstriyel yolu ise Bayer prosesidir. Bayer prosesi, Denklem (1.1)'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta (400-500°C) ve H₂ basıncı altında, borosilikat camı (boraks ve kuvars kumunun karışımı) metalik sodyum ve hidrojenin tek bir reaksiyonundan oluşmaktadır. Elde edilen sodyum borhidrür/silikat karışımı basınç altında sıvı amonyak ile ekstrakte edilir (Olu, 2015).

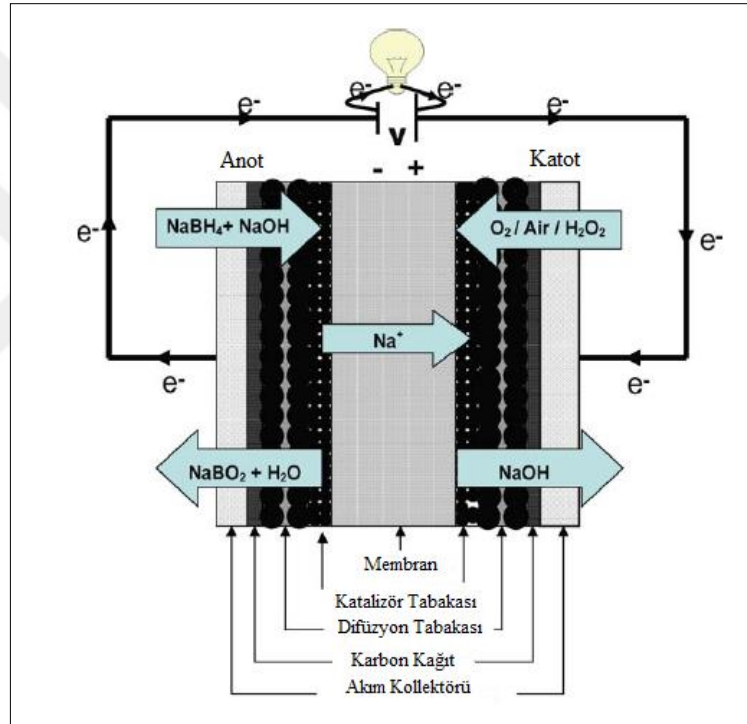


Daha önce farmasötiklerin üretiminde indirgeyici madde olarak kullanılan, kâğıt üretiminde ağartma maddesi olarak bilinen sodyum borhidrür, şimdilerde enerji/hidrojen taşıyıcı olarak önem kazanmaktadır. Bir DBFC'ye doğrudan güç sağlandığında enerji taşıyıcısı olarak görev yapar. PEMFC'ye güç vermek üzere kullanıldığında ise hidrojeni depolar ve serbest bıraktığı zaman hidrojen taşıyıcısı olarak çalışır. Diğer bir deyişle sodyum borhidrür doğrudan ya da dolaylı olarak güç sağlayabilir (Santos ve Sequeira, 2011).

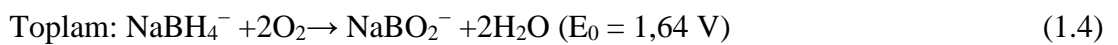
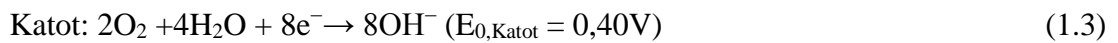
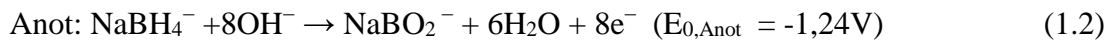
Hidrazin gibi karbon içermeyen sodyum borhidrür (NaBH₄) kapasite değeri 5,67 Ah/g ve ağırlıkça %10,6'lık H₂ içeriğiyle yakıt olarak öne çıkmaktadır. Yakıt olarak sodyum borhidrür (NaBH₄) sulu çözeltisini kullanan iki tip yakıt pili sistemi vardır. Sodyum borhidrür (NaBH₄) hidroliz reaksiyonundan elde edilen (in-situ) H₂'yi kullanan geleneksel PEMFC gibi çalışan sisteme dolaylı borhidrür yakıt pili denmektedir. Doğrudan anodik bir yakıt olarak NaBH₄ sulu çözeltisinin yakıt piline beslendiği durumda ise doğrudan borhidrür yakıt pili (DBFC) olarak isimlendirilmiştir. Yakıt olarak sodyum borhidrür kullanılan bu iki sistem arasındaki önemli fark hidrojen oluşumu üzerinedir. PEMFC'de BH₄ hidrolizinden oluşan H₂ oluşumunu maksimize etmek gerekirken, DBFC sisteminde ise yeterli hücre performansı için H₂ üretimini mümkün olduğunca bastırmak gerekmektedir (Santos ve Sequeira, 2011).

DBFC kavramı ilk kez 1960'ların başında Indig ve Snyder tarafından ortaya atılmıştır (Indig ve Snyder, 1962). Amendola ve arkadaşları ise elektrolit olarak bir anyon değişimli membran ile katotta hava kullanarak doğrudan bir borhidrür yakıt hücresini bildiren ilk çalışma grubudur (Amendola, ve diğerleri, 1999).

DBFC'de borhidrür, güçlü alkali ortamlarda ($\text{pH}>12$) oksitlenmektedir. Reaksiyon sonucunda ise sodyum metaborat (NaBO_2^-) ve su oluşturmakta ve teorik olarak 8 elektron üretmektedir. Nemlendirilmiş oksijen veya hava ise katot katalizörü ile sulu elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmekte ve 8 elektron harcanmaktadır (Santos ve Sequeira, 2011). Oksitleyici olarak oksijen, hava veya hidrojen peroksit kullanılan DBFC'nin genel diyagramı Şekil 1.1'de ve elektrot reaksiyonları da Denklemler (1.2-1.4) ile gösterilmektedir. Membran elektrolit, yakıt pillerinde yalnızca iyon transferine hizmet etmez aynı zamanda anot ve katot bölmeleri arasında bir ayırıcı görevi görmektedir (Ma ve diğ., 2010).



Şekil 1.1. Oksitleyici olarak oksijen, hava veya hidrojen peroksit kullanan bir doğrudan borhidrür yakıt hücresinin şeması (Ma ve diğ., 2010)



DBFC'nin teorik hücre voltajı, PEMFC'nin teorik hücre voltajından yaklaşık 0,4 V daha yüksektir. Bunun yanı sıra metanol, formik asit ve hidrazin sistemlerinden de

yüksek teorik hücre voltajına sahiptir. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pillerinin (DBFC) performansını artırmak için oksitleyici olarak oksijen ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) kullanımı araştırılmaktadır. Sodyum borhidrürün anodik bir yakıt olarak kullanım fikri 1960'larda çıkmış olmasına rağmen, çalışmalar 1990'lı yılların sonlarında yoğunlaşmaya başlamıştır (Santos & Sequeira, 2011). 2005 senesinde, Materials and Energy Institute (MERIT), dizüstü bilgisayarlar için DBFC sisteminin ilk tanıtımını yapmıştır. MERIT, DBFC sistem çıkış gücünü 10'dan 400W'a çıkarmayı başarmıştır. DBFC'ler üzerinde yapılan bu araştırmalar, yakıt pili sisteminin taşınabilir uygulamalar için de umut vadettiğini göstermiştir (Wee, 2006b).

DBFC'ler özellikle taşınabilir uygulamalar için uygun enerji üreticisi olarak kabul edilmektedir. DBFC, kapasite değeri, elektrokimyasal aktivite, teorik açık devre gerilimi (1,67 V) ve ortam sıcaklığında güç performansı açısından DMFC'lerin yerini almaktadır. Bununla birlikte nispeten daha düşük korozyon aktivitesine sahip alkali elektronların kullanımı, hâlihazırda mevcut ve düşük maliyetli değersiz metallerin anot katalizörü olarak kullanımı olasılığını arttırmaktadır (Ma ve diğ., 2010).

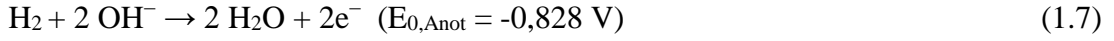
1.2.1.DBFC anot reaksiyonları

Sulu alkali ortamda borhidrür iyonu, çeşitli elektrot malzemeleri üzerinde doğrudan oksitlenebilir ve maksimum sekiz elektron serbest bırakır. BH_4^- 'ün elektrooksidasyon reaksiyonu Denklem (1.2)'de verilmiştir.

DBFC'deki anodik reaksiyonlarla ilgili en büyük problem, BH_4^- 'ün elektrot maddeleri üzerinde hidroksi borhidrür ve hidrojen üretmek için kendiliğinden hidrolize olmasıdır. BH_4^- 'ün hidrolizi, Denklem (1.5)'te gösterildiği gibi hidrojen üretmek amacıyla gerçekleşir ve bunun yanı sıra trihidro hidroksiborat iyonu ara ürün olarak oluşur. Denklem (1.6)'da görüldüğü üzere bu ara ürün hidroliz ile metaborata ve hidrojene dönüşür.



DBFC anodunda atomik hidrojenin varlığı, anottaki potansiyel reaksiyonları karmaşık bir hale getirmektedir ve anot potansiyeli -1,24 V ile -0,828 V arasında belirtilmiştir (Denklem 1.7).



Elektrot yüzeyinde hidrojen molekülleri oluştuğunda, gelişmiş gözenekli elektrotlar aracılığıyla, BH_4^- hidrolizinin çok hızlı gerçekleşmemesi koşuluyla, reaksiyondan sekiz elektron elde etmek mümkün gözükmemektedir.

BH_4^- elektro-oksidasyonunun mekanizmasının ayrıntıları henüz tam olarak anlaşılammıştır. Bununla birlikte BH_4^- 'ün platin elektrot üzerinde elektro-oksidasyonu için olası reaksiyon yolları literatürde incelenmiştir. Mirkin, altın elektrot üzerindeki BH_4^- elektro-oksidasyonunun, kararsız ara maddeler içeren bir reaksiyon mekanizması Denklemler (1.8-1.10) ile gerçekleştiğini bildirmiştir (Mirkin, 1992).



Monoboran (BH_3^-) ara maddesinin oluşumu sekiz elektron üretmek için reaksiyonu ileri taşıdığı gözlenmiştir (Ma ve diğ., 2010).

Olu (2015) gümüş ve altın elektrokatalizörü ile NaOH çözeltisi içindeki NaBH_4 'ün doğrudan oksidasyonu üzerinde çalışmıştır. Değişik $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$ oranlarında, gümüş ve altın elektrotlar üzerindeki BH_4^- elektrooksidasyon mekanizmasının değiştiğini savunmuştur. BH_4^- konsantrasyonu düşük olduğunda, ihmal edilebilir miktarda BH_3OH üretildiği ve oksidasyon reaksiyonu BH_4^- 'ün kimyasal hidrolizi olmadan devam ettiği ve reaksiyon ara maddeleri elektrot yüzeyinde tamamen adsorbe edildiği bildirilmiştir (Denklemler 1.11-1.12). Adsorpsiyon ve elektrokimyasal aşamadan sonra BH_4 oksidasyonu başlamıştır (Olu, 2015).



Düşük [OH]/[BH₄] oranlarında ise, BH₄⁻'ün kendiliğinden hidrolize uğradığı ve göz ardı edilemeyecek miktarda BH₃OH oluştuğu bildirilmiştir. Bu durum çok düşük bir potansiyelde (< -1 V) oksitlenmesine neden olmaktadır.

BH₄'ün doğrudan oksidasyonunun ilk aşamalarının BH₃OH oksidasyonundan daha yavaş gerçekleşebildiği belirtilmiştir. Elektrot yüzeyinin durumu ayrıca tetraborat oksidasyon reaksiyonunda etkin bir rol oynar. Altın elektrotlarda gözlenmeyen reaksiyonu gümüş elektrotlarda sağlayabilmek için yüzey oksitlerinin reaksiyona olanak sağlaması gerekmektedir. Nanoparçacıklar, yığın metallere daha düşük başlangıç oksidasyon potansiyeline sahiptir.

AB₅ ve AB₂ tipi hidrojen depolama alaşımlarının BH₄⁻ üzerindeki elektro-oksidasyon mekanizmasını incelendiğinde ise, BH₄⁻'ün ilk olarak sulu elektrolit çözeltisine elektrokimyasal ayrışma ve oksidasyon yoluyla Denklem (1.13)'teki gibi hidrojen ve elektronu serbest bıraktığı bildirilmiştir.



Serbest kalan hidrojen ise hidrojen depolama alaşımında (M) metal hidrit hidrür (MH_x) olarak depolanmaktadır (Denklem 1.14).



Hidrojen depolama alaşımında metal hidrür dehidrojenasyon yoluyla Denklem (1.15)'teki gösterildiği gibi elektron üretmektedir (Ma ve diğ., 2010).



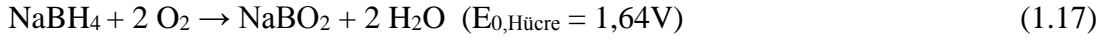
1.2.2.DBFC katot reaksiyonları

Yükseltgen (oksidant) olarak oksijen kullanıldığında katotta Denklem (1.16) ile gösterilen reaksiyon gerçekleşir.



Oldukça kompleks mekanizmaya sahip olan oksijen indirgenme reaksiyonu, yan ürün olarak hidrojen peroksit ve metal oksitlerin oluşması ile elektrokatalizörün aktivitesini

düşürmektedir. DBFC için oksitleyici olarak oksijen kullanıldığında net hücre reaksiyonu Denklem (1.17)'de görülmektedir.



Membranın gözenekliliği, büyük konsantrasyon gradyanı ve membran boyunca elektriksel potansiyel gradyanı nedeniyle, BH_4^- , difüzyon (yayılma) ve migrasyon (taşınma) yoluyla anottan katot bölümüne geçer. BH_4^- 'ün anottan katota geçişi (crossover) katottaki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Chatenet ve diğerleri, NaBH_4 varlığında NaOH çözeltisinde karbon destekli platin, altın gümüş ve manganez elektrokatalizörleri için ORR seçiciliğini araştırmışlardır. Saf sodyum hidroksit ve sodyum borhidrüllü sodyum hidroksit çözeltilerinde denenmiş karbon destekli Pt, Au ve Ag katalizörleri, sodyum hidroksit varlığında ORR için daha az etkili olduğu ve açık devre potansiyelleri büyük ölçüde azaldığı bildirilmiştir. Buna karşılık manganez oksit bazlı elektrokatalizörler, saf sodyum hidroksit çözeltisinde iyi ORR aktivitesi göstermişlerdir ve ayrıca sodyum borhidrüllü sodyum hidroksit çözeltisinde de kayda değer seçicilik gösterdiği belirtilmiştir (Chatenet ve diğ., 2006).

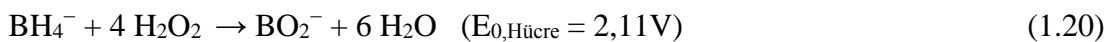
Yükseltgen olarak H_2O_2 kullanıldığında ise gerçekleşen katodik reaksiyon Denklem (1.18)'de gösterilmiştir.



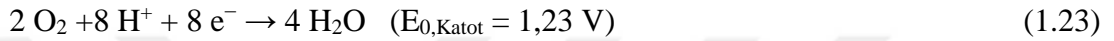
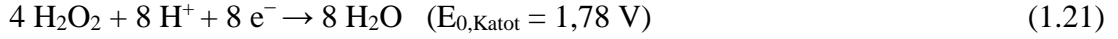
DBFC'de hidrojen peroksit, katalizör yüzeyinde dekompoze olma eğilimindedir, su ve oksijen oluşturur (Denklem 1.19). Serbest kalan oksijen katotta indirgenir (Denklem 1.16).



Dolayısıyla yükseltgen olarak H_2O_2 kullanıldığında DBFC için net hücre reaksiyonu Denklem (1.20) ile ifade edilir.



Katot potansiyeli yükseltgenin pH'ına göre değişmektedir. Yükseltgenin pH'ı azaldıkça katot katalizör yüzeyinde H₂O₂ dekompoze oranı azalmaktadır. Düşük pH değerlerinde H₂O₂'nin doğrudan indirgenme olasılığı artarken, pH yükseldikçe H₂O₂'nin O₂'e dekompoze olma olasılığı yükselmektedir. H₂O₂'nin doğrudan indirgenmesi ve H₂O₂'nin kimyasal ayrışmasını, O₂'nin indirgenme reaksiyonu izlemektedir (Denklem 1.21-1.23).

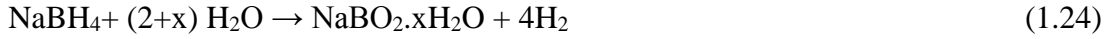


Hidrojen peroksit çözeltisinin pH'ına bağlı olarak teorik açık devre potansiyeli 1,64 ile 3,02 V arasında değiştiği bildirilmiştir (Ma ve diğ., 2010).

1.2.3.Sodyum borhidrür yakıt pili katalizörleri

DBFC pillerinde kullanılan katot katalizörlerinde karşılaşılan en büyük sorun, bütün yakıt pillerinde olduğu gibi katalizörün deaktivasyonudur. Anotta ise borhidrür hidroliz probleminin yanı sıra, borhidrür iyonunun anottan katoda geçişi (cross-over) DBFC'lerin yaygınlaşmasını engelleyen başlıca sorunlardır. Bu durum katalizörleri deaktive eder ve yakıtın verimli kullanılamamasına sebep olur. Bu problemlerin aşılması için DBFC'lerde daha çok anot katalizörü geliştirilmesine ağırlık verilmiştir. DBFC'lerde borhidrür oksidasyonunun geliştirilip, borhidrür hidrolizini azaltmak ve hücre performanslarını geliştirmek için çok sayıda katalizör incelenmiştir. Bunların başında soy metaller (platin, paladyum, altın, gümüş, rutenyum, osmiyum, iridyum, rodyum), geçiş metalleri (kobalt, nikel, bakır, çinko vb.), soy metaller ile geçiş metallerinin ikili ve üçlü alaşımları ve hidrojen depolama alaşımları gelmektedir.

DBFC'de anot reaksiyonunda teorik olarak 8 elektron açığa çıkmaktadır. Ancak pratikte bunu elde etmek genelde mümkün olmamaktadır. Bunun nedeni anot elektrokatalizörünün borhidrür hidroliz reaksiyonuna karşı aktifliğidir. Teorik olarak 1,24 V olan DBFC hücre gerilimi pratikte 0,828 V ile 1,24 V arasında kalmaktadır (Wee, 2006a).



Indig ve Snyder tarafından ilk defa ortaya atılan bu yakıt pili uygulamasında anot katalizörü olarak nikel kullanılmış ve 75°C'de 200 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir (Indig ve Snyder, 1962). Liu ve diğ., (2003) ise yine monometalik Ni kullanarak anodik reaksiyonda 4 elektron elde etmiş yüksek güç yoğunluğuna ulaştıklarını bildirmiştir. Ayrıca H₂ oluşumundan dolayı %50 daha az kulombik verim elde etmişlerdir (Liu ve diğ., 2003). Pt/C katot katalizörü ile karbon destekli monometalik Au, Ni, Pd, Pt, Ag anot katalizörleri denenmiş ve 85 °C'de en yüksek güç yoğunluğuna 89,6 mW/cm² ile Pd/C katalizörü ulaşmıştır. Borhidrür hidrolizi için en düşük kinetiği gösteren ve 7,4 elektron üreten Au katalizörlerin, borhidrür oksidasyonu için ise düşük etkinlik gösterdiği bildirilmiştir. Pt/C katalizörleri ise Au'dan borhidrür oksidasyonu için daha az elektron üretmesine rağmen daha yüksek etkinlik göstermiştir. Borhidrür konsantrasyonunun artmasının Pt/C katalizörlüğünde elektron üretimini arttırdığı gözlenmiştir. Pd/C ise hem borhidrür oksidasyonu hem de hidrolizi için yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Pd/C ile yüksek BH₄ konsantrasyonlarında 4e⁻, düşük BH₄ konsantrasyonlarında ise 6 e⁻ ve yüksek anot akımlarına ulaşılabilmektedir. Ni elektrodu ise borhidrür oksidasyonu için 4e⁻ üretmiş, ancak Pd'dan daha düşük kulombik etki ve daha yüksek açık devre voltajı üretmiştir. Pd/C ile en yüksek güç yoğunluğu elde edilmesine rağmen DBFC işletimi için yeterli kararlılığa sahip olmamasından ötürü yetersiz olarak değerlendirilmiş ve en uygun katalizör olarak Au/C bildirilmiştir (Ma ve diğ., 2018).

Başka bir çalışmada anotta Ni kullanarak 4 elektrona ulaşabilen Liu ve diğ., (2008a) yine anot katalizörü olarak Ni, katot katalizörü olarak ise Pd/C kullanmış ve bu çalışmalarında 80 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmışlardır (Liu ve diğ., 2008a). Nikel ve platinin sinerjik etki oluşturup oluşturmayacağını gözlemlemek amacıyla karbon destekli monometalik Ni, Pt ve bimetalik Pt-Ni anot katalizörleri kullanılarak 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu güç yoğunlukları sırasıyla 150,6 mW/cm², 106 mW/cm² ve 221 mW/cm², akım yoğunlukları ise 360 mA/cm², 250 mA/cm² ve 500 mA/cm² elde edilmiştir (Geng ve diğ., 2008). Elde edilen sonuçlar Pt soy metali ile Ni geçiş metalinin oluşturduğu Pt-Ni bimetalik metalin sinerjik etkiyi arttırarak güç yoğunluklarını yüksettiğini kanıtlamaktadır.

DBFC'nin ilk karakterizasyonunu yapan Amendola ve diğ. (1999) karbon kumaş üzerine yüklenmiş soy metallere olan % 97 Au ve % 3 Pt katalizörü ile 70 °C'de 60 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmıştır (Amendola, ve diğ.leri, 1999). Kim ve diğ., (2004) ise katalizör desteğinin soy metal performansına etkisini gözlemlemek amacıyla Pt ve Pt/C anot katalizörleri kullanmış, 1,5 mg/cm² Pt/C'un performansının 6 mg/cm² Pt performansına yakın olduğunu ve karbon destekli katalizörlerin daha az maliyet ve daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu belirtmiştir (Kim J-H., ve diğ.leri, 2004). Lam (2012) 60°C'de yaptığı testlerde karbon destekli soy metalleri olan Pt/C, PtRu/C ve Os/C katalizörleri denemiş, bu sıcaklıkta en yüksek güç yoğunluğunu 81 mW/cm² ile PtRu/C katalizörü, 25°C'de denenen testlerde ise en yüksek güç yoğunluğunun Os/C olduğunu belirtmiştir (Lam, 2012). Daha önce 60°C'de PtRu/GF (grafit keçe) anot katalizörüyle yaptığı çalışmada ise 130 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşmışlardır (Lam ve diğ., 2009). Başka bir destek maddesi kullanılarak hazırlanan Pd-rGo-C@TiC elektrotuyla elde edilen maksimum güç yoğunluğu ise 68,5 mW/cm²'dir (Cheng ve diğ.leri, 2017).

Sodyum borhidrür yakıt pili için soy metal Pd ve geçiş metali Cu alaşımlayarak test eden diğ. bir çalışma grubu ise Behmenyar ve Akın (2014) ise katot katalizörü olarak Pt/C kullanmıştır. Anot katalizörü olarak monometalik Pd/C ve Pd-Cu/C alaşım katalizörleri 60°C'de denenmiştir. Pd/C ile yalnızca 28 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, Pd-Cu/C anot katalizörü ile 98 mW/cm² güç yoğunluğu ve 223 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir (Behmenyar ve Akın, 2014). Soy metal olan Pd ile geçiş metali Cu'nun alaşımlanması katalizörün sinerjik etkisini artırarak sodyum borhidrür yakıt pili için performansın yükselmesini sağlamıştır.

Zhiani ve Mohammadi (2016) ise bimetalik Ni-Co/C katalizörün soy metal Pd ile kaplayarak performansa etkisini yaptığı çalışmada 126 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişler ve soy metallere performansları arttırdığını kanıtlamışlardır (Zhiani ve Mohammadi, 2016).

Gyenge ve diğ.,(2006) soy metalleri alaşımlayarak sinerjik etkiyi arttırmayı amaçlamış ve Pt ve Au anot katalizörü kullanmış, Pt katalizörünün hidroliz ve BH₄ oksidasyonu üzerinde doğrudan etkili olduğunu ve tiyoüre ilavesinin Pt katalizöründe hidroliz reaksiyonunu giderdiğini belirtmiştir (Gyenge ve diğ., 2006). Ancak Demirci (2007)

bu öneriye karşı çıkararak tiyoüre ilavesinin katalizörü zehirlediğini savunmuştur. (Demirci, 2007a) Yine soy metalleri alaşımlayarak sodyum borhidrür yakıt pili performansına etkisini incelemeyi amaçlayan Boyacı San ve diğ., (2016) hücre sıcaklığı 79,8 °C'de PtRu/C katalizörü kullanmıştır. Elde edilen maksimum güç yoğunluğu 108,5 mW/cm²'dir (Boyacı San ve diğ., 2016).

Simões ve diğ., (2010) Pd ve Pt soy metalleri Bi metali ile alaşımlayarak bu metallerin sodyum borhidrür yakıt piline etkisini gözlemeyi amaçlamıştır. Mikroemülsiyon yöntemiyle Pd_{1-x}Bi_x/C ve Pt_{1-x}Bi_x/C sentezleyen Simões ve diğ., (2010) Pt_{0.9}Bi_{0.1}/C ile 8e⁻ ulaştıklarını ve Pd'nin Bi varlığında potansiyelin 0,2 V daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Simões ve diğ., 2010).

Yakıt olarak 3 M KOH ve NaBH₄ çözeltisi kullanan Verma ve Basu (2005) anot katalizörü olarak Pt karası ve katot katalizörü olarak MnO₂ kullanmış ve 300 mA/cm² akım yoğunluğu elde etmiş, KOH derişiminin arttıkça performansın azaldığını ve sıcaklık artışının performansı arttırdığını belirtmişlerdir (Verma ve Basu, 2005). Borhidrür yakıt pillerinde gözlenen hidroliz problemi Au bazlı katalizörlerle giderilebileceği, katotta ise MnO₂ gibi reaksiyon göstermeyecek bir katalizör sayesinde iyon geçiş probleminin aşılabileceği gözlenmiştir (Demirci, 2007b).

Oh ve diğ., (2014) oksitleyicinin borhidrür oksidasyon reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. 25 °C'de H₂O₂ oksitleyici ile Rh 159,5 mW/cm² Ru 178,9 mW/cm² Pt 135,5 mW/cm², Au 94,3 mW/cm², Ag 25,8 mW/cm², Pd 170,9 mW/cm², Ni 112,2 mW/cm² ve Cu 51,1 mW/cm² güç yoğunluğu göstermiştir (Oh ve diğ., 2014). Oksitleyici değişiminin borhidrür güç yoğunluğu üzerindeki etkisini araştıran bir diğer çalışma grubu ise anot katalizörü olarak Pd, katot katalizörü olarak ise Au kullanmıştır ve membran olarak nafyon ve oksitleyici olarak asitleştirilmiş H₂O₂ kullanarak 60°C'de 680 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Oksitleyici olarak H₂O₂ kullanan Balçiünaité ve diğ., (2017) ise 25 °C'de Au/Co/Cu ve Au/CoB/Cu anot katalizörleriyle 150 mA/cm², 55 °C'de 240 mA/cm² güç yoğunluğuna ulaşmışlardır (Balçiünaité ve diğ., 2017).

Soy metaller yerine AB₅ türü (LmNi_{4.78}Mn_{0.22}) hidrojen depolama alaşımları kullanıldığında ise katalizörlerin DBFC'de yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiş, akım yoğunluğunun artması oksidasyonu hızlandırmış ve yakıt kullanım

miktarı artmıştır. Akım yoğunluğu 300 mA/cm^2 ’deyken yakıt verimi % 50 olarak belirtilmiştir. Anoda Si eklenmesiyle yakıt verimi % 95,27’ye çıkmıştır (Wang ve diğ., 2005).

1.2.4.Pd-Co alaşım elektrokatalizörleri

Son yıllarda Pd ve Pd alaşımlarının kullanılması, Pt’e alternatif oluşturduğunu göstermiştir. Pd bazlı katalizör araştırmalarının temeli, Pd’un yüksek katalitik aktivite göstermesi için çeşitli sentez metodlarının geliştirilmesine dayanmaktadır. Metal bazlı alaşımların elektrokatalitik aktivitesi saf metalden daha yüksek bulunmuştur (Maheswar ve diğ., 2012). Soymetaller ile ikili ya da üçlü alaşım oluşturularak sinerjistik etki sayesinde katalizör performans sergiler. Bu nedenle Co ve Pd’un ikili alaşım katalizörünün yalnız Pd ve yalnız Co’ın gösterdiği elektrokatalitik performanstan daha yüksek olması beklenmektedir (Jiang ve diğ., 2014). Bard ve diğerleri Pd-M alaşımlarında metal olan M’in O-O bağlarını kırma bölgesi oluşturduğunu ileri sürmüştür. Bununla birlikte Co, Fe, Pt gibi ikinci bir metalin eklenmesi metal tanecik boyutunu düşürmektedir (Maheswar ve diğ., 2012).

Kobalt, hem anodik hem de katodik reaksiyonlar için önemli geçiş metali elektrokatalizörlerinden bir tanesidir. Co, Pd ile alaşımlandığında yalnızca Pd’nin yapısal parametrelerini değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda Pd’nin normalde oksit kaplı yüzeyinin de kemisorpsiyon davranışını etkilemektedir. Ayrıca Co, katalizör zehirlenmesini azaltmak için etkili bir katalizör olarak görev aldığı belirtilmiştir (Xie, ve diğ., 2014).

Fernandez (2005) termodinamik olarak PdCo alaşımının AuCo ve AgCo katalizörleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini açıklamıştır. Düşük pH ortamında, geçiş metalli alaşım katalizörünün çözünmesi büyük bir dezavantajdır çünkü geçiş metalleri 0,3 V ile 1 V’luk potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak çözünürdür. Asidik ortamda Co’nun kobalt oksitler olarak çözündüğü ancak alkali ortamlarda stabil olduğu bildirilmiştir (Maheswari ve diğ., 2012).

Literatürde DBFC için yalnızca bir çalışmada olan Pd-Co alaşım katalizörleri, diğer yakıt pili uygulamaları için denenmiş ve elektrokimyasal reaksiyonları üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir. Gözlu (2018) tarafından polirol yöntemiyle sentezlenen

PdCo/C katalizörlerinin sıcaklık (150-260 °C), pH (9-11), reaksiyon süresi (1-3 saat) ve alaşımdaki metal oranı (Pd:Co= 1:1, 2:1, 3:1) parametreleri denenmiş ve en aktif katalizör pH 10 ortamında, 210 °C'de ve 2 saatte hazırlanan Pd₁Co₁/C olarak bulunmuştur. TEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre parçacık boyutu 4,9 nm olarak ölçüldüğü belirtilmiştir (Gözlü, 2018).

Pt ve Pd, oksijen indirgeme reaksiyonu için en düşük potansiyele sahip metaller olarak göze çarpmaktadır. Saf Pd'nin aktivitesi, saf Pt'nin aktivitesinden biraz düşüktür. Pt'nin Ni, Co, Fe ve Cr ile alaşımları ise saf Pt'dan daha düşük oksijen bağlanma enerjisine sahiptir. Pd-Co/C katalizörleri ise (10-30 % Co) karbon destekli Pt'a yakın aktivitesiyle dikkat çekmiştir (Antolini, 2009).

Pd/C'nin Co ile alaşımlamanın sinerjik etkilerini inceleyen Wei ve diğ., (2011) oksijen indirgeme reaksiyonu üzerinde 247°C'de Pd-Co/C alaşımıyla optimal koşulları elde ettiklerini belirtmiştir. Parçacık boyutlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve ortalama 5,1 nm olduğu ifade edilmiştir (Wei ve diğ., 2011).

DMFC için öncü tuzun yakıt piline etkisini inceleyen Serov ve diğ., (2010) Pd-Co katalizörünü hazırlarken paladyum klorür ve paladyum nitrat kullanmış ve paladyum klorür ile hazırlanan PdCo katalizörü, 125 mW/cm² güç yoğunluğu ile daha yüksek performans göstermiştir. Paladyum klorür ile hazırlanan katalizörle ise 19 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir (Serov ve diğ., 2010).

Emdirme yöntemiyle hazırladıkları Pd_xCo/C alaşım katalizörlerini farklı atomik oranlarda (x= 1, 2, 3 ve 10) deneyen Gharibi ve diğ., (2013), en yüksek katalitik aktivitenin asidik ortamda Pd:Co 3:1 katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Ancak DMFC için hazırlanan bu katalizör metanol adsorpsiyonu ve oksidasyonu için etkin bulunmamıştır (Gharibi ve diğ., 2013).

Kovuk (hollow) PdCo alaşım nano-küreleri Sheng ve diğ., (2018) tarafından galvanik yer değiştirme metoduyla üretilmiş olup, üretilen bu katalizörlerin çapının 25 nm ve mezopor kabuğunun 4-5 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir. DMFC için sentezlenen PdCo ile elde edilen elektrokimyasal aktif yüzey alanı 53,91 m²/g, kütle aktivitesi 1488 mA/mg ve akım yoğunluğu 2,76 mA/cm² olarak bulunmuştur (Sheng ve diğ., 2018).

Borhidrür indirgeme metoduyla hazırlanan Pd_xCo_{100-x}/C elektrokatalizörleri 300 C'de tavlendiğinde çekirdek-kabuk yapısı gösterirken, 500 C'nin üzerinde alaşım faz yapısı göstermiştir. 300°C'de tavlanan Pd₅₀Co₅₀/C en yüksek oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) potansiyeli göstermiştir. Artmış bu ORR aktivitesi d-bant merkez pozisyonunun aşağı kaymasına bağlanmıştır. Ancak çekirdek kabuk yapısı, Pd çözünmesi nedeniyle yeterince dayanıklılık gösterememiştir (Kim D.-S. ve diğ., 2012).

Pd_xCo alaşım katalizörünü sentezlemek için borhidrür indirgeme metodunu kullanan bir diğer araştırma grubu Rahul ve diğ., (2014) hazırladıkları katalizörlerin ORR aktivitelerinin büyükten küçüğe Pd₃Co, Pd₂Co, Pd_{6,3}Co, PdCo, Pd_{1,5}Co ve Pd şeklinde sıralandığını belirtmiştir (Rahul ve diğ., 2014).

Formik asit yakıt pili için Pd-Co/polipropilenimin katkılı grafen katalizörü hazırlayan Hosseini ve diğ., (2013) PdCo/PPI-g-G katalizörünün Pd/PPI-g-G katalizöründen daha yüksek aktivite gösterdiğini ve yüzey zehirlenmesine direncinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Hosseini ve diğ., 2013).

Emdirme yöntemiyle hazırlanan Pd bazlı Co anot katalizörlerinin mikro-akışkan formik asit yakıt pilinde deneyen Morales-Acosta ve diğ., (2011) destek olarak multi-duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanmış ve Pd:Co oranının aktiviteye etkisini incelemişlerdir. Deneysel sonucu PdCo₂/MWCNT ile 8 mA/cm², Pd/MWCNT ile 5,2 mA/cm² maksimum enerji yoğunluğu elde edilmiş ve Pd'a Co eklenmesiyle Pd zehirlenmesi eğilimine dayanımın gelişmesini sağladığı böylece katalitik aktiviteyi ve hücre stabilitesini arttırdığını gözlenmiştir (Morales-Acosta ve diğ., 2011).

Yükleme-çöktürme (DP) yöntemiyle hazırlanan PdCo/C katalizörünün pH'ın etkisini incelemek için 9, 11 ve 13 denenmiş ve optimum sonuçlar pH 9'da 390K'de elde edildiği ve daha yüksek pH'larda ORR etkinliğinin azaldığı belirtilmiştir (Wei ve diğ., 2010).

Poliol yöntemiyle hazırlanan Pd-Co bimetalik nanoparçacıkları değişik Pd:Co atomik oranlarda denenmiş ve 500° C'de DMFC aktivitesi için en yüksek katalizör Pd₂Co/C olduğu tespit edilmiştir. Pd-Pd atomlar arası mesafe 0,273 nm olarak hesaplanmıştır (Wang ve diğ., 2007).

PdCo@Pd/C çekirdek-kabuk katalizörünü emdirme yöntemiyle hazırlayan Wang ve diğ., (2010a) DMFC için denenmiş ve Pt/C katalizörü ile karşılaştırıldığında stabilitesinin ve ORR aktivitesinin arttığını, ayrıca metanol toleransının yükseldiği gözlenmiştir (Wang ve diğerleri, 2010a).

Pd/C ve PdCo/C elektrokatalizörlerini indirgeme yöntemiyle hazırlayan Wang (2010b) Pd:Co atomik oranları denemiş ve CV (döngüsel voltametri) sonucunda Pd:Co 8:1 oranının en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiğini ve Co eklenmesinin Pd katalizörünün CO zehirlenmesine toleransının arttırdığını belirtmiştir. Katalizör desteğinin aktiviteye etkisini incelemek amacıyla hazırlanan PdCo/CNT katalizörü PdCo/C katalizöründen daha yüksek elektrokatalitik performans göstermiş ve özgül alanının artması sağlanmıştır (Wang ve diğ., 2010b).

1.3.Yakıt Pili Katalizörleri Sentez Yöntemleri

Elektrokatalizörlerin katalitik aktiviteleri sentez metodu ve hazırlama parametrelerinden doğrudan etkilenirler. Bu nedenle katalizör sentez sürecinin tasarımında her bir adım önemlidir.

Nanokatalizörler, yüzey/atom oranlarının hızlı bir şekilde artması ve kuantum kuşatma etkisinden dolayı üstün katalitik özellikler gösterir. Nanokristal metaller ve intermetalik bileşikler, diğerlerinin yanı sıra ilginç katalitik, optik ve manyetik özellikler gösterir (Teichert ve diğ., 2017).

Bu bölümde yakıt pili için hazırlanan nano boyutlu elektrokatalizörlerin başlıca sentez yöntemlerinden bahsedilmiştir.

1.3.1.Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi

Çöktürme yöntemi katalizör sentezinde en çok kullanılan metotların başında gelmektedir. Bu yöntemle hem destekli ve desteksiz katalizörler hem de bimetalik ve üç metalli katalizörler düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmektedir. Bimetalik ve üç metalli katalizörler birden fazla metal öncülün çözeltilerinin birlikte çöktürülmesi yöntemiyle hazırlanabilmektedir. Öncül tuzlar ilk olarak metalik duruma indirgenir ve çökelti oluşturarak katalizör elde edilir (Bock ve diğ., 2008).

Çöktürme yönteminde kullanılan başlıca öncül metal tuzlar genellikle klorür, nitrat ve sülfatlardır. Metal tuzlar çözücü karışımına eklendikten sonra çöktürme kimyasalları ve indirgeme kimyasalları eklenerek çökelti elde edilir. Bu metal tuzlar için çöktürme, genelde karbonat, hidroksit, sitrat, format ve okzalat ortamlarında yapılmaktadır. Bu çökelti nihai metal tozlarını oluşturmak için oluşan çözelti süzülür, yıkanır ve kurutulur (Sharma ve diğ., 2017).

Oluşan katalizörün fiziksel ve kimyasal özellikleri sıcaklık, karıştırma hızı ve pH'ın yanı sıra çözelti derişimi ve tuz seçimine de bağılı olarak değişmektedir. Birlikte çöktürme yönteminde istenmeyen kirlilikler metallerle birlikte çökebilmektedir. Bu problem genellikle numunenin yeniden çözülmesi ve çökeltmesiyle giderilebilmektedir (Bellardita ve diğ., 2019).

1.3.2.Kolloidal yöntem

Kolloidal yöntem, çöktürme yöntemine oldukça benzemektedir. Ancak bir kaplama (capping agent) ajanı eklenmesiyle katalizörlerin boyut kontrolü sağlanır ve kümeleşmesi engellenir. Katalizöre adsorbe olan herhangi bir molekül kaplama ajanı olarak davranabilmektedir. Deneysel prosedür, metal kaynak, indirgeyici madde ve kaplama ajanı bir araya getirip karıştırmaktan ibarettir (Bock ve diğ., 2008).

1.3.3.Sol jel yöntemi

Sol-jel prosesi temel olarak kolloidal sol fazından katı jel fazına geçiş sistemini ifade etmektedir. Bir sıvı içinde katının nm-µm boyut aralığında kolloidal partiküller halinde bulunduğu süspansiyona sol denmektedir. Moleküller arası Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetinden daha büyük olduğundan solü oluşturan maddeler çökmez. Jel ise sol formunun kümeleşmiş yani katının, sıvı tarafından hapsedilmiş halidir (Hutchings ve Vedrine, 2004).

Sol-jel metodu, öncül maddelerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sayesinde jelleşmenin meydana gelmesiyle oluşturulmaktadır. Alkolat (alkoksit) grupları, katalizör yardımıyla hidrolizle uzaklaştırılır. Hidroksil grupları bu sayede alkolat (alkoksit) gruplarıyla yer değiştirir. Polimer ağların bir araya gelmesi sayesinde de

jelleşme oluşur. Ardından kuru jeli (xerogel) veya aerogel oluşumu için kurutma uygulanır (Toygun ve diğ., 2013).

Bu yöntem yaygın olarak metallerin korozyona uğramasını önlemek, malzemelerin kimyasal dayanımını arttırmak için kullanılmaktadır (Hutchings ve Vedrine, 2004).

Olgunlaşma ve kalsinasyon adımları, sıcaklık, zaman, ısıtma hızı ve gözenek sıvı bileşimi gibi deneysel parametreler, gözenek boyut dağılımının ve hacminin hassas bir kontrolünü sağlamaktadır. Bu yöntemle yüksek gözenekliliğe sahip nano-parçacıklar hazırlanabilir. Ancak katalitik nanoparçacıklar, yapı içine gömülebilmektedir. Nanoparçacıklar gözeneklerin yanında konumlanmadığında, reaktanlara erişim sağlanamayacaktır ve bu nedenle sentezlenen katalizörler verimli olmayacaktır (Bock ve diğ., 2008).

1.3.4.Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi ile katalizör hazırlama, kolay uygulanabilirliği sayesinde öne çıkan tekniklerden biridir. Yöntemin temel prensibi destek madde üzerine aktif bileşenlerin emdirilmesidir.

Emdirme yöntemi özellikle Pt ve Pd gibi değerli metal katalizörler için kullanılan bir yöntemdir. Bazik çözelti ortamında iyonlaştırılan metal tuzları, indirgeyiciler yardımıyla metalik hale getirildikten sonra yüksek yüzey alanına sahip destek üzerine emdirilmektedir.

Emdirme yöntemi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, enerji tüketimine daha az ihtiyaç duyması ve sulu ortamda gerçekleştirilmesi açısından yeşil bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı ise sıvı ortamda kolayca kümeleşmenin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sıvı çözeltilerin yüksek yüzey gerilimi, kırılman desteklerin (aerogel gibi) bozulmasına neden olabilmektedir (Bock ve diğ., 2008).

1.3.5.Mikroemülsiyon yöntemi

Yarı iletken, metal ve alaşım katalizörlerin sentezi için mikroemülsiyon (ters miselleme) yöntemi kullanılan yöntemlerden biridir. Mikro-emülsiyon yöntemi, misel

yüzeyinde karışmayan solventler ve amfifilik (hidrofilik ve hidrofobik bileşik) yüzey aktif madde içeren küçük damlacıkları oluşturan, izotropik ve termodinamik olarak stabil bir sistem olarak tanımlanabilir. Bu yöntem seçmeli sentez ve partikül boyutunun kontrolünün kolayca uygulanmasını sağlamaktadır (Sharma ve diğ., 2017).

Bir emülsiyon yüksek su konsantrasyonlarında yüzey aktif maddelerle çevrili küçük yağ damlacıklarından, yüksek yağ konsantrasyonlarında ise yüzey aktif maddelerle çevrili küçük su damlacıklarından oluşur. Çoğu metal öncülleri ve inorganik tuzları yağ içinde çözünemeyip su içinde çözünebilmektedir. Bu nedenle, genellikle yüksek yağ ve düşük su konsantrasyonlarına sahip emülsiyonlar kullanılmaktadır. Ters miseller, bir yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş yağda su damlacıklarıdır. Damlacıklar çözeltide rastgele yer değiştirip Brownian hareketine maruz kalırlar.

Nanoparçacıklar elde edebilmek için, mikroemülsiyon sistemine indirgeyici bir ajan eklenir ve öncül tuzu indirgenir. Nanokatalizör oluşturulduktan sonra mikroemülsiyon sistemine bir solvent eklenerek destek madde üzerinde çökmesi sağlanabilir. Solvent mikroemülsiyon sistemini destabilize ederek, partiküller destek üzerinde adsorbe olur. Destek üzerinde birikme gerçekleştikten sonra yüzey aktif moleküller ısı işlemlerle katalizörden uzaklaştırılır.

Mikroemülsiyon sistemleri sıcaklığa karşı çok hassas sistemlerdir bu nedenle yağ ve yüzey aktif maddeler dikkatli seçilmelidir. Bu yöntemle katalizör üretimi oldukça maliyetlidir. Ayrıca yüzey aktif madde ve yağ kullanımı çevreye olumsuz etkiye sahip olduğundan yeşil bir yöntem olarak sınıflandırılmaz.

1.3.6.Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal çöktürme, elektrik akımı yardımıyla, metal tuzu içeren elektrolit çözeltisi ortamında metal iyonlara indirgenip elektriksel iletken bir substrat üzerine çöktürülmesiyle gerçekleşir. Metallerin elektrokimyasal çöktürülmesi işlemi 5 ana basamaktan oluşur. Öncelikle çözeltideki metal iyonları elektrot yüzeyine taşınır ve elektron transferi gerçekleşir. Adsorpsiyon yoluyla metal ad-atomlar oluşur. Ardından metal parçacıkların iki veya üç boyutlu çekirdeklenmesi ve büyümesi gerçekleşir. Bu adımda büyüme süreci durdurulursa nanokatalizörler elde edilir. Eğer parçacıkların büyümesine izin verilirse metal filmler oluşturulur (Bock ve diğ., 2008).

1.3.7.Sprey piroliz yöntemi

Deneysel prosedürü oldukça basit olan sprej piroliz yöntemi, önce metal bir başlatıcı içeren sulu çözeltinin fırından geçen taşıyıcı bir gaz halinde atomize edilmesi ve ardından atomize olmuş metal öncü çözeltisinin substrat üzerinde çöktürülmesi temeline dayanmaktadır. Nanoparçacıklar oluşturabilmek için aerosol pirolize edilir. Bu sistem işletim kolaylığı ve ölçeklenebilirlik açısından oldukça avantajlıdır. Bu sayede endüstride kullanımı yaygınlaşmıştır (Bock ve diğ., 2008).

1.3.8.Bönnemann metodu

Yakıt hücresi katalizörlerinin hazırlanması için birçok çalışmada Bönnemann metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde öncül metal tuzları, tetrahidrofur (THF) içinde çözdürülür. Tetraoktilamonyum trietilhidroborat hem indirgeyici hem de stabilizör görevi görerek metallerin çöktürülmesi sağlanır. Bu yöntemle genelde monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezinde kullanılmaktadır.

Bu yöntemin bir dezavantajı, stabilizör molekülün uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıklar gerektirmesidir. Yüksek sıcaklıkta muamele edilen katalizörlerin yapısında değişiklik meydana gelebilmektedir (Bock ve diğ., 2008).

1.3.9.Poliol yöntemi

Alaşımın hazırlanma aşamasında farklı teknikler kullanılabilir ancak metal tuzlarının dağılması ve metal forma indirgenmesi temel aşamalardır. Nanoboyutlu parçacıkların hazırlanması için polioli yöntemi öne çıkan bir kimyasal indirgeme yöntemidir ve ilk kez Fievet ve diğerleri tarafından ince bölünmüş metal tozu hazırlama yönteminde tanımlanmıştır (El-Deeb ve Bron, 2014).

Polioli yönteminde, metal öncül tuzu polioli içinde dağılır. Polioli prosesinde, sadece bir solvent değil aynı zamanda indirgeyici bir ajan olan ve bir baz eklendiğinde öncül metal tuzlarının indirgenmesi için mükemmel bir ortam görevi gören bir poliialkol yer almaktadır. Bu işlemde, katı bir inorganik öncül, sıvı polioli içinde süspansiyon halinde tutulur ve karışım polioliün kaynama noktasına doğru belirli bir sıcaklığa ısıtılır. Polioliün ısıtılmasıyla metal iyonlar dekompoze olur ve metal parçacıklara indirgenmektedir (El-Deeb ve Bron, 2014).

Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığı ile 320 °C arasında ve reaksiyon süresi ise birkaç dakikadan birkaç saat arasında değişebilmektedir. Kimyasal sistem ve proses parametrelerine bağlı olarak ya farklı metal parçacıkları, çekirdek kabuk parçacıkları, gradyan kristalleri, homojen alaşımlar ya da kendi yapısal özelliklerini taşıyan arametel karışımları oluşmaktadır (Teichert ve diğ., 2017).

Başlangıç malzemeleri olarak hidroksitler, nitratlar, oksitler, klorürler veya asetatlar kullanılabilir. Metal indirgenme reaksiyonları etilen glikol, propilen glikol, dietilen glikol, trimetilen glikol ve bütilen glikol gibi çeşitli polioller aracılığıyla gerçekleştirilebilir. Polioller içinde en yaygın olarak kullanılan etilen glikoldür (Carroll ve diğ., 2011).

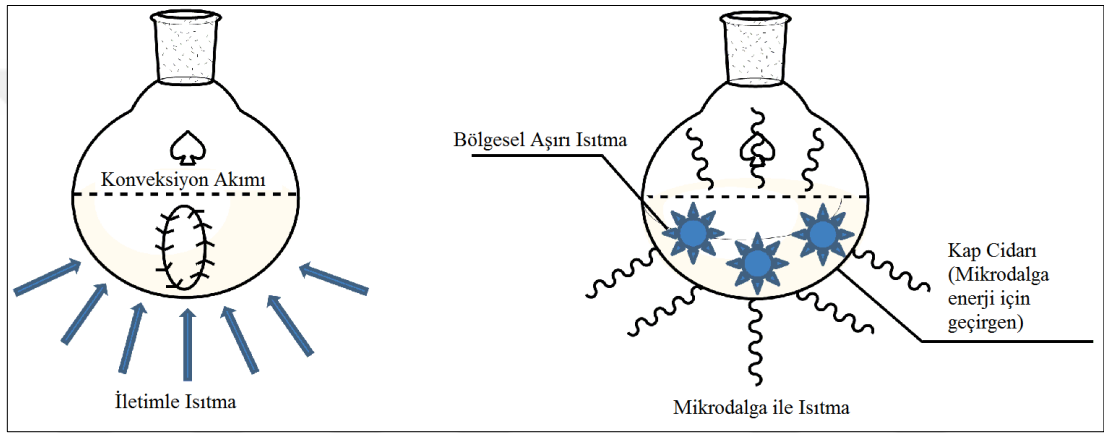
Etilen glikolün indirgeme potansiyeli sıcaklığa bağlı olarak değişir. Poliollerin sıcaklığı arttıkça metallerin indirgenme potansiyeli artar. Ancak tüm metalik katyonlar polioller tarafından indirgenemez. Poliollerde literatürde Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, Pb ve Bi metallerinin indirgenmesi ve nanoparçacık üretimi için kullanılmıştır (Teichert ve diğ., 2017).

Genellikle poliollerin termal olarak aktifleştirilmesi için geleneksel ısıtma işlemi uygulanır. Geleneksel ısıtmanın özünde ise heterojen sıcaklık dağılımı gözlenmektedir. Ancak son yıllarda inorganik ve organik sentez teknolojisinde mikrodalga dielektrik ısıtma yöntemi öne çıkmaya başlamıştır. Bu yöntemin en önemli avantajı, indirgenme hızındaki ivmenin yanı sıra, nanoparçacıkların boyutu ve dağılımındaki homojenliktir (El-Deeb ve Bron, 2014).

Isıtma modundan bağımsız olarak poliollerin prosesinin avantajlarından biri ise nanoparçacıkların fiziksel olarak izole olmasını sağlaması ve kümeleşmelerini (aglomerasyon) engellemesidir. Bu izolasyon prosesi için kaplama ajanı olarak genelde polivinil prolidon (PVP) kullanılır. Bununla birlikte, reaksiyon karışımına bir desteğin eklenmesi, nanoparçacıkların destek üzerinde doğrudan birikmesini ve stabilizasyonu sağlar (El-Deeb ve Bron, 2014).

1.3.10.Mikrodalga ışıma altında poliol yöntemi

Mikrodalga destekli sentez, kimya biliminde sürdürülebilir araçlar içerisinde en güçlüsü kabul edilmiştir. Atomların verimli kullanımına, gelişmiş sıcaklık düzenlemesine, reaksiyon homojenliğine ve aktivasyon parametrelerinin değişimine olanak sağlaması nedeniyle mikrodalga destekli ısıtma yöntemi kendine özgü özellikler sergilemektedir. Metal kataliz reaksiyonlarının ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının büyük bir kısmında mikrodalga destekli ısıtmanın reaksiyon kinetiğini hızlandığı görülmüştür. (Rathi, 2015)



Şekil 1.2. Geleneksel ve mikrodalga destekli ısıtma arasındaki ısıtma mekanizmasının farkı (Rathi, 2015)

Şekil 1.2’de gösterilen geleneksel ısıtma prosesinde, termal(ısı) enerjisi reaksiyon kabının yüzeyine ulaşır ve buradan iletim ve taşınım yoluyla reaksiyon materyallerine iletilir. Buna karşılık, mikrodalga ışıması ise doğrudan reaksiyon karışımına iletilir. Elektromanyetik enerji termal (ısı) enerjisine dönüşür. Mikrodalga ile solventin etkileşimi, dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ile ilişkilendirilmektedir (El-Deeb ve Bron, 2014).

Dielektrik ısıtmanın geleneksel yöntemle göre en büyük avantajı, mikrodalgaların, reaksiyon ortamında bulunan dipol veya iyonik moleküllere doğrudan enerji aktarımının gerçekleşmesidir. Sıcaklığın yükselmesi bir nanosaniyeden (10^{-9}) daha hızlı gerçekleşmektedir. Buna karşılık, geleneksel ısıtma yönteminde yavaşça yayılan ısı, önce kabın cidarlarına daha sonra solvent ve reaktanlara ulaşarak nispeten yavaş ve verimsiz bir reaksiyon ortamına neden olabilmektedir (Rathi, 2015).

Mikrodalga ışıması ile reaksiyon ortamındaki solvent, reaktif ve katalizör moleküllerinin buluşması sonucu, doğrudan iç hacimsel ısı üretilir. Bir mikrodalga fırınının ısıtma temel prensibi, elektromanyetik dalgaların, reaksiyon ortamındaki polar (kutuplu) oluşumların etkileşimidir. Bu elektromanyetik ışıma ile ısı üretimi bazen çarpışma, bazen iletim ve bazen her ikisi ile gerçekleşmektedir (Rathi, 2015).

Mikrodalga ısıtma, ısı transferinden ziyade elektromanyetik enerjinin ısı enerjisine dönüşmesidir. Elektromanyetik alanda, dipolar polarizasyon mekanizması ve iletim mekanizması elektrik bileşenlerinin ısınmasıyla sonuçlanır. Polarizasyon (kutuplanma) mekanizmasında, kimyasal maddenin mikrodalga ışımasıyla ısı üretebilmesi için su molekülleri gibi dipol momentine sahip olması gerekir. Bir dipol molekülü dış elektrik alanlarına duyarlıdır ve kendisini elektrik alanıyla birlikte dönerek (rotasyon) hizalamaya çalışır. Uygulanan alan bu dönüş için enerji sağlar. Moleküller, elektrik alanını takip etmeye çalıştıkça birbirleriyle çarpışır ve uygulanan numunede ısınma gözlenir. Yüksek ve düşük frekanslı ışıma verimli ısınmaya yol açmaz. Yüksek ışıma durumunda moleküller etki yaratamayacak kadar hızlı salınım yapar. Düşük ışıma durumunda ise moleküller elektrik alanını rastgele hareket oluşmayacak kadar düzgün takip eder (Motshekga ve diğ., 2012).

Bu metot, reaksiyon hızında ivme, verim artışı, kısa reaksiyon süresi, küçük partikül boyutu, dar partikül boyut dağılımı, yüksek saflıkta malzeme gelişmiş elektrokimyasal özellikler göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar yalnızca hızlı ısıtmanın etkisiyle açıklanamaz, bazı yazarlar "mikrodalga etkisinin" varlığını öne sürmüşlerdir. Mikrodalga ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerin, geleneksel yöntemlerle ısıtılarak elde edilen sentezlerden farklı olduğu durumlarda, "özgül mikrodalga etkileri" olduğu iddia edilmiştir (Motshekga ve diğ., 2012).

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun 300 MHz ile 300 GHz arasında değişen frekansa sahip kısmını oluşturur. Bu frekanslara karşılık dalga boyları ise 1 m ile 1 mm'dir. En sık kullanılan frekans 2,45 GHz'dir. Mikrodalgaların dielektrik ortamla etki derecesi, malzemenin dielektrik katsayısı ve dielektrik kaybı ile orantılıdır. Mikrodalgalar, dielektrik bir çözelti ya da süspansiyona nüfuz edip iletildiğinde, etkilenen hacim, elektronlar veya iyonlar gibi serbest veya bağlı yüklerin ötelenme hareketi ile indüklenir ve dipoller gibi yük bileşenlerini döndürür ve böylece dahili

elektiriksel alanları üretilir. Eylemsizlik kuvveti, elastik ve sürtünme kuvvetlerinden kaynaklanan bu hareketin direnci, frekansa bağılıdır, kayıplara neden olur ve elektrik alanının daralmasına neden olur. Bu kayıpların bir sonucu olarak da hacimsel ısıtma gerçekleşir.

%90'a kadar enerji tasarrufu sağlayabilen kristalleşme kinetiğine sahip ve çevreye zarar vermeyen kapalı sisteme sahip mikrodalga poliol (MP) yöntemi nanofazdaki metal tozların sentezi için ideal bir yöntemdir (Komarneni ve diğ., 2002). Mikrodalga destekli poliol işlemleri ile yüksek verimli küçük partikül boyutlu dağılıma sahip iyi şekillenmiş kristalitler elde etmek mümkündür (Teichert, ve diğ., 2017).

Bu tez kapsamında mikrodalga ışımaya altında poliol yöntemiyle hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin sentez koşullarının katalizör özelliklerine ve DBFC de anot katalizörü olarak performansına etkisini belirlemek ve sonuçları daha önce aynı laboratuarda geleneksel poliol yöntemiyle hazırlanmış PdCo/C katalizörlerinin sonuçları ile karşılaştırmak amaçlanmıştır.

1.4.Mikrodalga Destekli Elektrokatalizörler

Literatürde mikrodalga ışımaya altında sentezlenen katalizörlerin oldukça etkin katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Bununla birlikte literatürde mikrodalga ışımaya altında poliol yöntemiyle PdCo/C katalizörün sentezlendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bölümde mikrodalga destekli diğer yöntemler ile hazırlanmış diğer elektrokatalizör çalışmaları derlenmiştir.

Mikrodalga destekli çöktürme yöntemiyle 110° C'de 2 dakika reaksiyon süresi sonunda sentezlenen Pd-NP/MWCNT katalizörlerinin partikül büyüklüğü 2 nm-5 nm iken geleneksel çöktürme yöntemiyle 120 dakikada 140°C'de sentezlenen Pd-NP/MWCNT katalizörlerinin 4 nm ile 6 nm aralığında değişmektedir. Mikrodalga destekli yöntemle sentezlenen katalizörlerin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği ve geleneksel yöntemle hazırlanan Pd-NP/MWCNT hibrit maddelere göre hidrojenasyon reaksiyonu için daha yüksek aktiflik gösterdiği belirtilmiştir (Cano ve diğ., 2011).

Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlenen Ag katalizörü parçacık boyutu 0,3-2 µm arasında olduğu değişmektedir. Geleneksel yöntemli poliol yöntemi sonucunda reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi arttığından dolayı parçacık boyutu atmış ve

kümeleşme gözlenmiştir. Gümüş nitrattan poliol yöntemiyle gümüş katalizörlerinin sentezini için geleneksel ısıtma yöntemi kullanıldığında indirgenme reaksiyonu için 23 dakikada gözlenen verim %98,6 iken, mikrodalga ısıtma ile 2 dakikada %97,4 verim gözlenmiştir (Katsuki ve Komarneni, 2003).

Pt/Ti_{0,7}W_{0,3}O₂ nanokatalizörü sentezlenirken mikrodalga destekli poliol yöntemi ve solvotermal metodları kullanılmış ve aradaki farklar belirlenmiştir. Solvotermal yöntemle 200° C'de 10 saatte sentezlenen katalizörler 202 m²/g özgül yüzey alan göstermiş ve daha yüksek elektrik iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Mikrodalga destekli poliol sentezi ise 240W mikrodalga gücüyle 2 dakikada gerçekleştirilmiş ve 3 nm çap elde edilmiştir. Solvotermal yöntemiyle partikül boyutu büyüdüğü (~9 nm) ve kümeleşmenin daha yoğun olduğu gözlenmiştir. Kümeleşme katalitik etkiyi ve katalizör etkinliğini düşürdüğünden, mikrodalga destekli yöntem Pt/Ti_{0,7}W_{0,3}O₂ katalizör sentezi için etkili bir yöntem olduğu ifade edilmiştir (Pham ve diğ., 2018).

Pd/C katalizörü Gökdoğan Şahin (2017) tarafından mikrodalga destekli poliol yöntemiyle hazırlanmış ve formik asit yakıt pili için elektrokatalitik performansı değerlendirilmiştir. Reaksiyon süreleri (10-60 sn) ve reaksiyon sıcaklığı (30-200°C) parametreleri denenmiş ve optimum sonuçlara 130°C'de 30 sn'de ulaşıldığı bildirilmiştir. Mikrodalga ısıtma süresinin ve sıcaklığın artışı Pd nanoparçacıklarının boyutunu arttırarak katalitik aktiviteyi düşürmüştür (Gökdoğan Şahin, 2017).

DBFC için mikrodalga destekli indirgeme yöntemiyle hazırlanan Au/C nanoparçacıkları, 7,2 elektron üreterek teorik elektron sayısına oldukça yakın sonuç elde edilmiştir. Yığın Au ile karşılaştırıldığında Au nanoparçacıkları BOR için gelişmiş katalitik aktivite göstermiştir (Gasparotto ve diğ., 2012).

2.MALZEME VE YÖNTEM

2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmaları kapsamında yapılan deney ve analizlerde kullanılan kimyasallar Tablo 2.1’de belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasallar listesi

Kimyasal	Formül	Üretici Firma	Saflık
Paladyum Asetat	$PdII(OAc)_2$	Merck	%99,0
Kobalt Asetat	$CoII(OAc)_2$	Sigma Aldrich	%99,995
Karbon	C	Cabot Vulcan XC72	
Etilen Glikol	$C_2H_6O_2$	Merck	%99,0
1,4 Dioksan	$C_4H_8O_2$	Merck	%99,0
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck	%99,0
Nafyon D-521	$C_9HF_{17}O_5S$	Alfa Aesar	Ağırlıkça %5
Aseton	C_3H_6O	Merck	%99,8
Sodyum Bor Hidrür	$NaBH_4$	Merck	%98,0
Karbon Destekli Ticari Paladyum Katalizörü	Pd/C	ETEK	Ağırlıkça %20 Pd
Nafyon 117	$C_9HF_{17}O_5S.C_2F_4$	Erdes	Ağırlıkça %5
Karbon Destekli Ticari Platin Katalizörü	Pt/C	ETEK	Ağırlıkça %20 Pt

2.2.Deneysel Sistemler

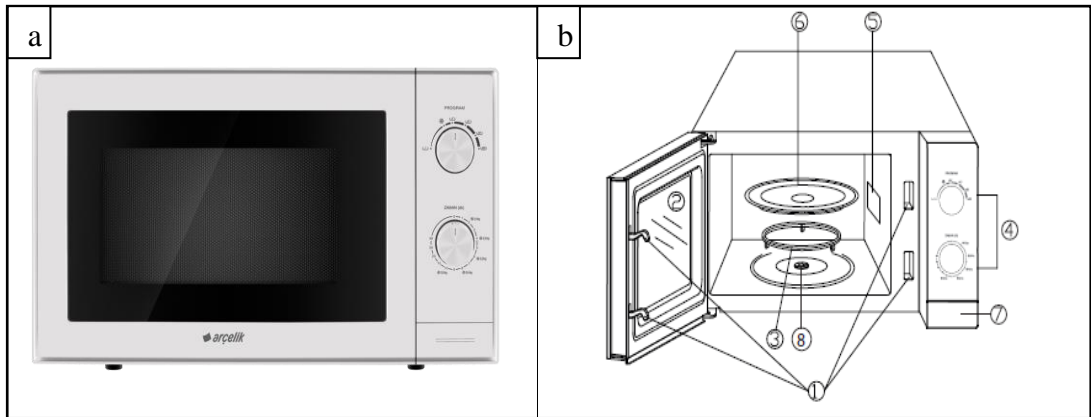
2.2.1.Katalizör sentez sistemi (düzeneği)

Elektrokatalizörler hazırlanırken reaksiyon kabı olarak Şekil 2.1’deki Isotherm marka borosilikat cam beher kullanılmıştır. Karıştırıcı olarak Blulab marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Elektrokatalizör reaksiyon sistemi 1. Isotherm marka beher 2. Blulab marka ultrasonik banyo

Elektrokatalizörlerin hazırlanmasında kullanılan Arçelik marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırın Şekil 2.2a’da gösterilmiştir.



Şekil 2.2. a.Arçelik marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırın b. Mikrodalga fırın parçaları 1.Kapak kilit sistemi 2. Ön kapak camı 3. Döner destek 4.Kontrol panosu 5.Mikrodalga yönlendiricisi 6.Döner cam tepsi 7. Kapı açma tuşu 8.Şaft

Mikrodalga fırının teknik bileşenleri Şekil 2.2b’de gösterilmiştir. Mikrodalga fırın içinde bulunan magnetron isimli cihaz mikrodalga üretir ve fırın duvarları oluşan bu mikrodalga enerjisini doğrudan reaksiyon kabına yansıtır. Reaksiyon kabındaki

moleküllerde meydana gelen titreşimler sayesinde ısı üretilmiş olur. Döner desteğin altında bulunan şaft ise döner desteğin üzerindeki reaksiyon kabının dönerek homojen bir sıcaklık dağılımına ulaşmasını sağlamaktadır. Mikrodalga üzerinde bulunan kontrol paneli sayesinde de istenilen güç seviyesi ve reaksiyon süresi ayarlanabilmektedir. Çıkış gücü 700 W, toplam gücü 1200 W olan Arçelik Marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırında 700, 600, 460, 350, buz çözme ve 120W olmak üzere 6 güç seviyesi bulunmaktadır. (Arçelik Web sitesi, 2019) Reaksiyon ortamının sıcaklığı reaksiyonun hemen ardından CEM marka infrared termometre ile ölçülmüştür.

Reaksiyon ortamından alaşım katalizör kekini elde etmek için kullanılan Çalışkan marka vakum filtrasyon seti ve Albar marka Vacuubrand ME 2C NT model vakum pompası Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Süzme kağıdı olarak 0,05 µm gözenekliliğe sahip MF-Millipore marka membran filtre kağıdı kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Vakum filtrasyon seti ve vakum pompası

Süzme ve yıkamanın ardından elde edilen nemli katalizör keki Şekil 2.4'te gösterilen Memmert marka UN 55 model etüvde kurutulmuş ve nano boyutlu PdCo/C katalizörleri elde edilmiştir.



Şekil 2.4.Memmert marka etüv

2.2.2.Sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

Katalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan başlıca fiziksel yöntemlerden biri olan XRD (X ışını kırınımı) analizleri Kocaeli Üniversitesi AYARGEM (Alternatif Yakıtlar Araştırma ve Geliştirme Merkezi) laboratuvarında Rigaku marka MiniFlexII model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan XRD cihazı Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5.Rigaku MiniFlexII XRD cihazı

Diğer bir fiziksel karakterizasyon yöntemi olan ICP-OES (indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ise katalizördeki metallerin kütlece yüzdelerinin belirlenmesinde kullanılır. Katalizör numunesi yüksek sıcaklıklı plazmaya gönderilir ve bu sayede atomlar ve iyonlar uyarılmış olur. Uyarılan her atom ve her iyon kendilerine özgü dalga boylarında ışımaya yapmaktadırlar. Bu ışımaların dalga boylarının belirlenmesi sonucu katalizör içindeki maddelerin kütlece oranları belirlenmiş olur. ICP-OES analizleri Şekil 2.6'da gösterilen Thermo Scientific iCAP Serisi İcap7400 Radial MFC Model cihazla yapılmıştır.



Şekil 2.6. Thermo Scientific İcap7000 Serisi iCAP7400 Radial MFC Model

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ise katalizörlerin yüzeyleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılan bir analiz metodudur. Bir x-ışın demeti katı örneğe gönderilir ve katalizör yüzeyini uyararak fotoelektron saçılımına neden olur. Atomlar bağlanma enerjisine sahip pik oluştururken bu analiz sayesinde metal miktarları ve metal atomların değerlikleri belirlenir. Tez kapsamında uygulanan XPS analizleri Şekil 2.7'deki Thermo Scientific K- Alpha X-Ray Fotoelektron Spektrometresi ile yapılmıştır.

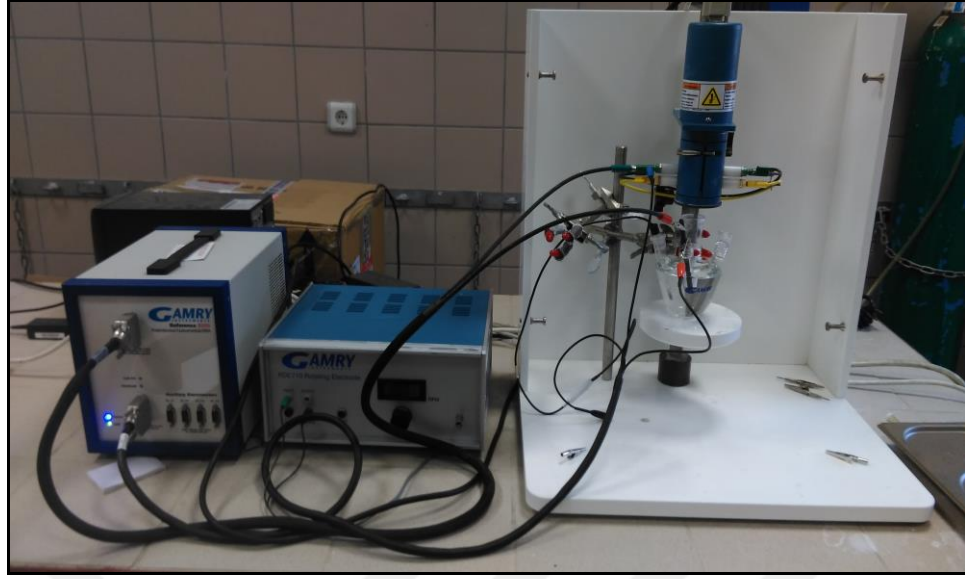


Şekil 2.7. Thermo Scientific K- Alpha X-Ray fotoelektron spektrometresi

2.2.3.Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları Şekil 2.8’de gösterilen Gamry Reference 3000 Galvanostat/Potansiyostat/ZRA (sıfır dirençli ampermetre), Gamry RDE710 döner elektrot ve standart Dr. Bob’s Cell kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analizler yapılırken çalışma elektrodu, karşı elektron ve referans elektrodu kullanılmıştır ve aşağıda listelenmiştir.

1. Çalışma (working) elektrodu olarak camsı karbon döner elektrot (RDE) kullanılmıştır.
2. Karşı (counter) elektrot olarak grafit çubuk kullanılmıştır.
3. Doygun KCl çözeltisi içinde Ag/AgCl elektrot ise referans elektrodu olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.8. Elektrokimyasal karakterizasyon sistemi

2.3.Deneysel Yöntem

2.3.1.Mikrodalga ışıma altında poliöl yöntemiyle katalizör sentezi

Mikrodalga ışıma altında PdCo/C nano boyutlu alaşım katalizörlerinin poliöl yöntemi ile sentezlenmesi için reçete oluşturulmuştur. Bu reçetede metal öncülleri olarak, Pd ve Co metallerinin asetatları kullanılmıştır. Paladyum asetat çözücüsü olarak 1,4 dioksan, kobalt asetat çözücüsü olarak etilen glikol (EG) kullanılmıştır. Destek maddesi olarak da karbon seçilmiştir. Sentez reaksiyonu ev tipi mikrodalga ortamında gerçekleştirilmiştir.

Mikrodalga destekli poliöl yöntemiyle sentezlenen PdCo/C katalizörünün incelenen parametreleri şunlardır: reaksiyon ortamının pH değeri: 10, 11, 12; mikrodalga gücü: 700 W, 600 W, 460 W reaksiyon süresi: 30 sn, 60 sn, 90 sn; ve alaşımdaki kütlece Pd:Co oranı: 1:1, 2:1, 3:1.

Pd:Co=1:1 oranında alaşım katalizörlerinin hazırlanabilmesi için 0,105 gr paladyum asetat tuzu 50 mL'lik 1,4 dioksan ile ultrasonik ortamda karıştırılmıştır. 0,150 gr kobalt asetat tuzu ise 100 mL'lik etilen glikol ile ultrasonik ortamda karıştırılmıştır.

Destek olarak seçilen karbon ise etilen glikol ile karıştırıldıktan sonra bütün çözeltiler bu kaba alınarak pH ayarı yapılmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan reaksiyon ortamında pH ayarı 1M'lık NaOH çözeltisi ile Şekil 2.9'da gösterilmiş olan Mettler

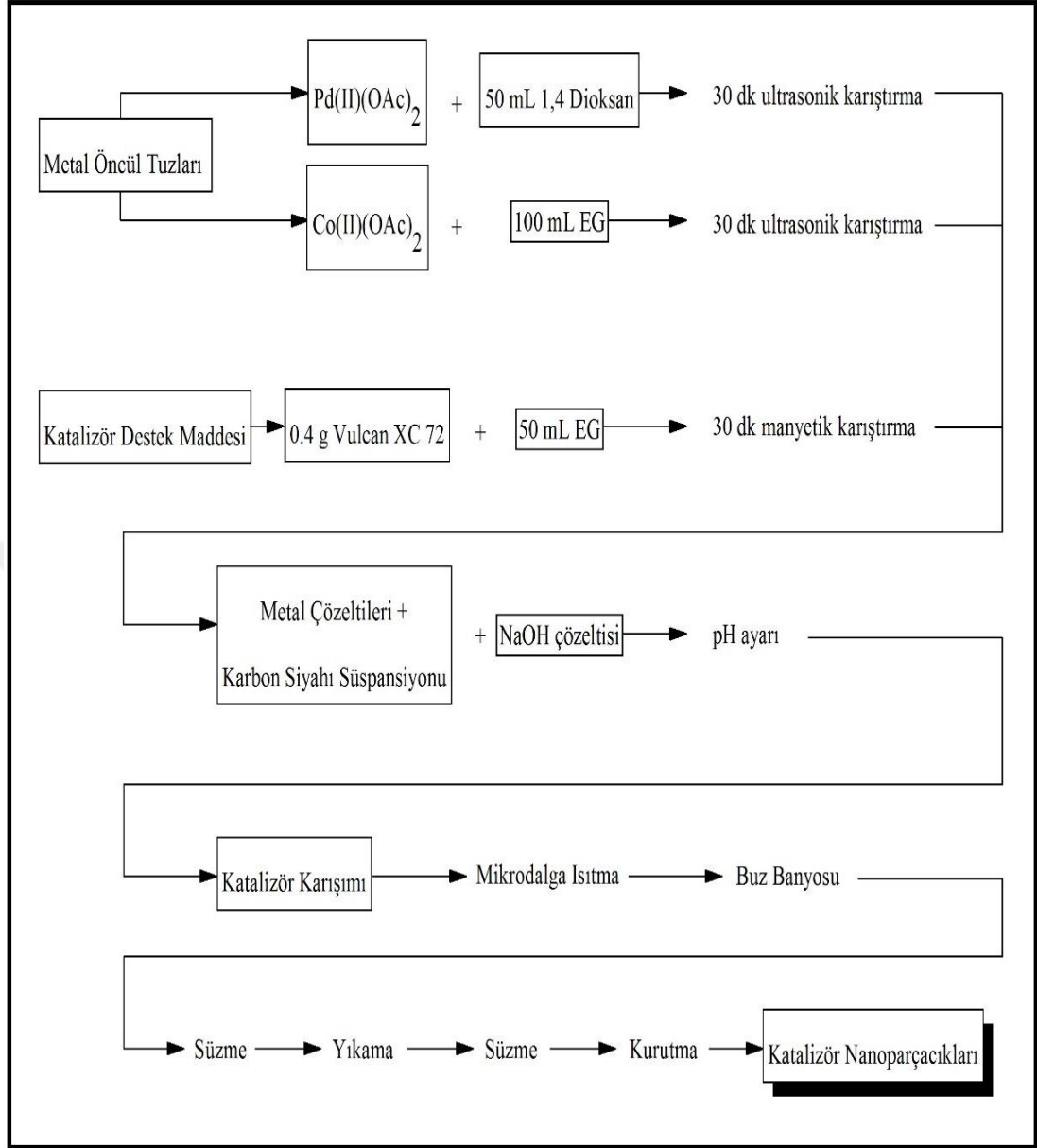
Toledo marka pHmetre yardımıyla yapılmıştır. İstenilen pH ayarına ulaşıldığında reaksiyon kabı ev tipi Arçelik marka MD674 model mikrodalga fırında ısıtılmış ve reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Reaksiyon süresi kronometre ile ölçülmüş ve reaksiyonun hemen ardından, reaksiyon kabı mikrodalga fırından alınarak buz banyosuna konulmuştur. Bir gün boyunca buz banyosunda yaşlandırılmış katalizör süzme setine konulmuş ve vakum pompa yardımıyla süzülmesi sağlanmıştır.

Yaklaşık bir gün süren süzmenin ardından MF-Millipore marka filtre kâğıdında kalan katalizör kek, tekrar yıkanmak üzere aseton ve su karışımı ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve tekrar süzme işlemi uygulanmıştır. Son olarak filtre üzerinde kalan katalizör keki, Memmert marka etüv içerisinde 105 °C’de kurutulmuştur. Katalizör hazırlama Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Mettler Toledo marka pHmetre



Şekil 2.10. Nanokatalizörlerin mikrodalga destekli poliöl yöntemiyle hazırlanma adımları

2.3.2. Fiziksel karakterizasyon yöntemleri

Sentezlenen PdCo/C katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesi, kristalin boyutu ve latis (kafes) parametrelerinin hesaplanması için XRD yöntemi kullanılmıştır.

Sentezlenen elektrokatalizörlerin kristal yapı analizleri Cu K α (1,54056 Å= 0,156056 nm) radyasyon üreten Rigaku marka XRD cihazı ile belirlenmiştir. Analiz, 10°- 80° arasında, 0,02° adım aralığında ve 1°/dakika hızda gerçekleştirilmiştir. Cihazın güç şalteri, cihazın soğutucusu ve cihazın kendisinin açılmasının ardından cihazın hazır

hale gelmesi beklenmiştir. Cihaz hazır hale geldikten sonra sentezlenen numune özel kuartz bir lam üzerinde sıkıştırılarak sabitlenmiş ve cihaz içinde dökülmemesi sağlanmıştır. Lam cihazın içine yerleştirildikten sonra belirtilen analiz şartları girilmiş ve analiz gerçekleştirilmiştir.

ICP-OES analizi Tübitak Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Kimyasal Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir.

XPS analizi ise Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler AR-GE Merkez Laboratuvarında hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir. Al K α X-ışını kullanılmış olan bu cihazda ölçümler 0,1 eV adım aralığında standart bir lensle gerçekleştirilmiştir.

2.3.3. Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri

Sentezlenen yakıt pili katalizörlerin elektrokimyasal aktiflikleri dönüşümlü voltametri (CV) doğrusal süpürmeli voltametri (LSV) ve kronoamperometri kullanılarak ölçülmüştür.

Akım-gerilim-derişim ilişkilerinin çalışma elektrotu denilen polarize (potansiyeli değişebilen) bir elektrotla incelendiği yöntem voltametri denir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ise potansiyelin zaman içinde değişmesine dayanan bir tekniktir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli ve bir bitiş potansiyeli arasında sadece ileri yönde yapılırsa, bu metot doğrusal taramalı (linear sweep voltammetry, LSV) metot olarak adlandırılır. Eğer bitiş potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönünün tersi yönde bir tarama daha yapılırsa bu metot dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry, CV) olarak adlandırılmaktadır.

CV elektrokimyasal yüzey aktif alanın (ECSA) belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Katalizör hazırlama parametreleriyle değişen elektrokimyasal ECSA değeri katalizörler için ayırıcı bir özelliktir. Bu değer, Pd ve Pd bazlı elektrokatalizörler için alkalın ortamda tek katmanlı (monolayer) Pd oksidasyonunu kullanarak hesaplanmaktadır. Kronoamperometri yönteminde ise akımın zamana bağlı değişimi incelenir. Katalizörler için hızlı bir yaşam süresi testi olarak nitelendirilebilen kronoamperometri katalizörün stabilitesi hakkında bilgi vermektedir.

Bu elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilebilmesi için RDE üzerine hazırlanan katalizör mürekkebi kaplanarak kurutması sağlanır ve ardından test gerçekleştirilir. Dönüşümlü voltametri (CV) için kaplama belirlenen kaplama reçetesi şu şekildedir: 10 mg katalizör, 0,75 mL su ve 0,25 mL Nafyon çözeltisi ependorf içinde ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. 10 µL katalizör mürekkebi mikropipet yardımıyla RDE (döner disk elektrot) üzerine kaplanarak 80°C'de etüv içerisinde kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma tamamlandıktan sonra elektrokimyasal analizin gerçekleştirileceği sistem bağlantısı yapılmış ve analizler gerçekleştirilmiştir.



3.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında mikrodalga ışına altında poliol yöntemiyle karbon destekli PdCo/C elektrokatalizörleri sentezlenmiştir. Literatürde DBFC için ilk kez bu tez kapsamında mikrodalga ışına altında poliol yöntemiyle hazırlanan PdCo/C elektrokatalizörlerin pH, mikrodalga gücü, reaksiyon süresi ve farklı metal oranlarının etkileri incelenmiş, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

3.1.Fiziksel Karakterizasyonlar

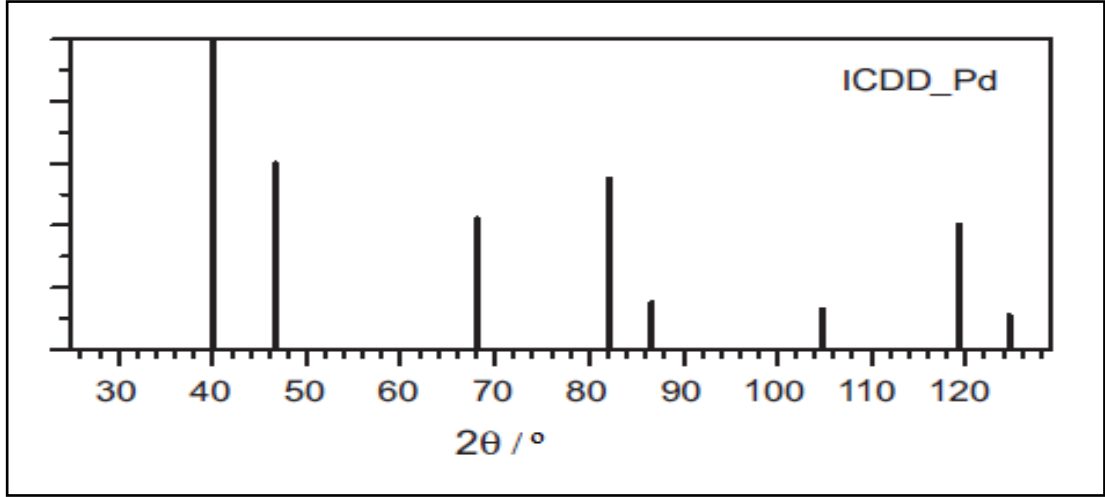
Hazırlanan PdCo/C katalizörlerin yapısal analizleri XRD yöntemiyle belirlenmiştir. Katalizörlerin ortalama kristal boyutları Denklem (3.1)'de gösterilen Debye-Scherrer denklemi ile, kırınım desenleri ve latis (kafes) yapısı Denklem (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$d = \frac{k \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (3.1)$$

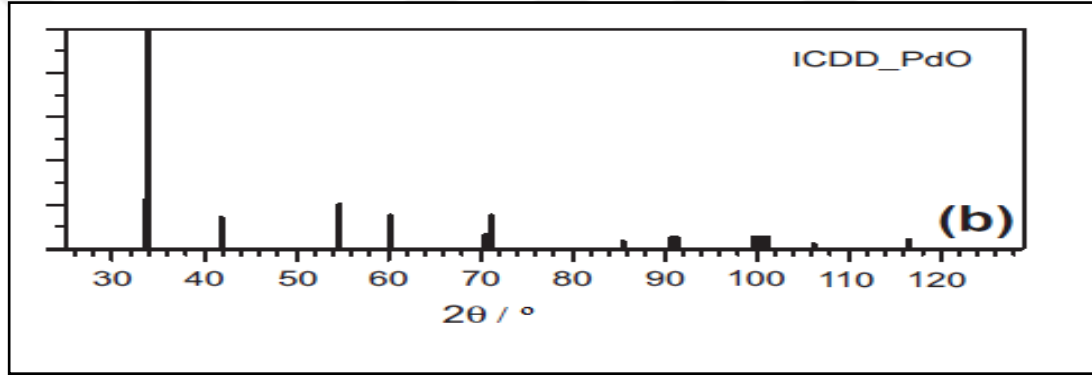
$$a = \frac{\sqrt{3}}{2 \sin \theta} \lambda \quad (3.2)$$

a: Lattice (kafes) parametresi, d: kristalit boyutu (nm), k: parçacık şekil faktörü (0,9), λ : dalgaboyu (0,15406 nm), $B_{2\theta}$: yarı-doruk (rezonans) genişliği (FWHM), ve θ_{\max} : maksimum 2θ açısıdır (El-Deeb ve Bron, 2014).

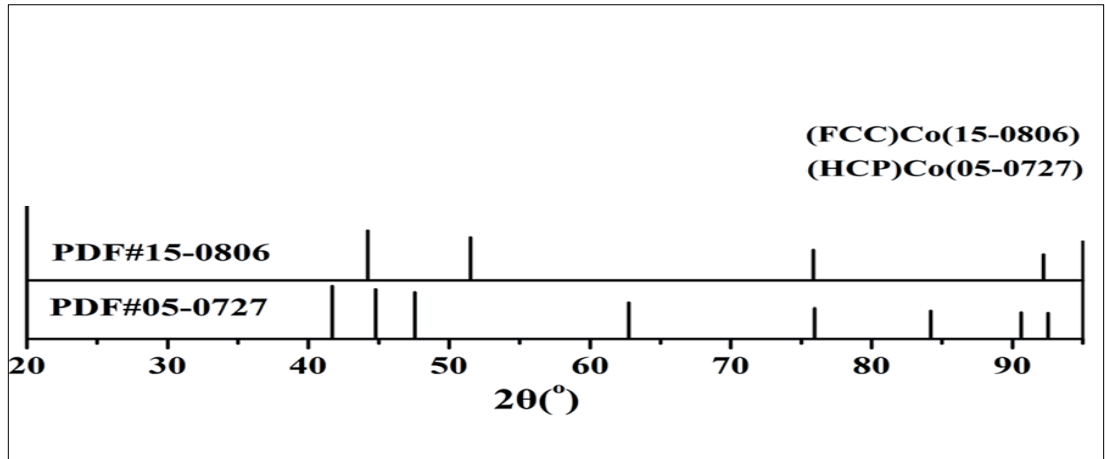
Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de verilen ICDD kartlarında görüldüğü üzere Pd metaline ait karakteristik pikler $2\theta = 40,1^\circ$, $46,5^\circ$ ve $68,5^\circ$ 'de Şekil 3.1'de (JCPDS 46-1043) gözlenmektedir. Co metalinin fcc yapısına ait karakteristik pikleri $2\theta = 44,43^\circ$, $51,52^\circ$, $75,94^\circ$ 'de Şekil 3.2'de (JCPDS 15-0806), hcp yapısına ait pikler ise $2\theta = 41,69^\circ$, $44,76^\circ$, $47,57^\circ$, $62,73^\circ$, $75,94^\circ$ 'de Şekil 3.3'te (JCPDS 05-727) gözlenmektedir. Alaşım yapısının desenlerinin piklerinde ise kayma olması veya kaybolması beklenmektedir (Wisniewski ve diğ., Hümmelgen, 1995).



Şekil 3.1. ICDD Card Pd XRD paterni (Cimino, ve diğerleri, 2013)



Şekil 3.2. ICDD Card PdO XRD paterni (Cimino, ve diğerleri, 2013)

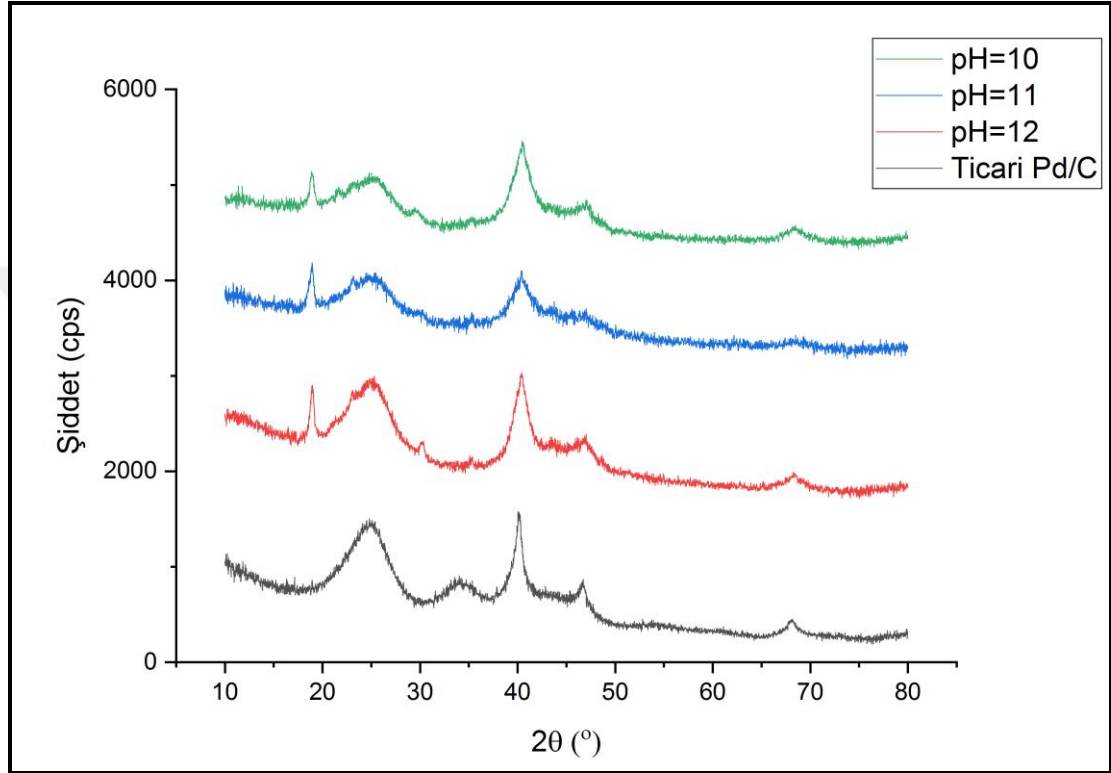


Şekil 3.3. JCPDS Co (fcc) ve Co (hcp) XRD Paterni (Xiao, ve diğerleri, 2016)

3.1.1. pH etkisinin incelenmesi

Ortam pH'ı poliol metodu ile hazırlanan katalizörlerin tanecik boyutunu etkileyen önemli bir parametredir. pH'ın yapıya etkilerini incelemek amacıyla reaksiyon

ortamı pH:10, pH:11 ve pH:12 olmak üzere 3 farklı Pd₁Co₁/C elektrokatalizörleri mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlenmiştir. Mikrodalga gücü 700 W ve mikrodalga ısıtma süresi 60 saniyede reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal karakterizasyonu XRD kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen XRD desenleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Farklı pH değerlerinde 60 saniyede 700 W mikrodalga gücünde sentezlenen Pd₁Co₁/C katalizörlerin XRD desenleri

Farklı pH'larda hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin her biri $2\theta = 25,0^\circ$ civarında geniş bir pik vermiştir. Bu pik destek olarak kullanılan Vulcan XC-72'ye ait karbon piki (JCPDS 75-1621) $2\theta = 24,88^\circ$ ile uyumludur.

pH:10, pH:11, pH:12'de sentezlenmiş katalizörlerin Pd(111) piklerinin 2θ değerleri ise sırasıyla $40,48^\circ$, $40,38^\circ$ ve $40,38^\circ$ 'dir. Bu değerlerin standart Pd(111) pikinin (JCPDS 46-1043) pik derecesi olan $40,1^\circ$ 'den daha büyük olması Pd ile Co alaşım yapısının oluşmasını ifade etmektedir. pH:11 ve pH:12'de sentezlenen katalizör piklerinde gürültünün fazla olması ve 2θ değerlerinin pH:10 ortamında sentezlenen katalizörün 2θ değerlerinden düşük olması pH:10'da elde edilen katalizördeki kadar

Co piklerine doğru yaklaşmadığını göstermektedir. Piklerdeki gürültülü yapı amorf yapının daha baskın olduğunu ve kristal yapı daha az olduğunu ifade etmektedir.

Pd(200) piklerinin pH:10, pH:11, pH:12'a göre 2θ değerleri ise sırasıyla $47,02^\circ$, $46,9^\circ$ ve $46,94^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(200) pikinin 2θ değeri $46,5^\circ$ ile uyumlu olup en yüksek değeri gösteren yine pH:10'da hazırlanan katalizördür.

Pd(220) yapısının pikleri incelendiğinde 2θ değerleri sırasıyla $68,48^\circ$, $68,28^\circ$ ve $68,28^\circ$ olarak bulunmuştur. Standart Pd(220) piki 2θ değeri olan $68,5^\circ$ 'ye en yakın piki $68,48^\circ$ ile pH:10'da hazırlanan katalizör göstermiştir. Ayrıca pH:11'de hazırlanan katalizörünün Pd(220) piki yeterince keskin değildir. Bu da yeterli alaşım yapısının oluşmadığını ve amorf fazın baskın olduğunu göstermektedir. pH:12'de ise pH:11'e göre daha keskin bir pik gözlenmiş, ancak pH:10'da gözlenen şiddet daha yüksek bulunmuştur.

pH:10'da gözlenen diğer pikler sırasıyla $18,92^\circ$, $29,56^\circ$ ve $35,42^\circ$ 'dir.

pH:11'de gözlenen diğer pikler $18,94^\circ$, $30,2^\circ$, $35,26^\circ$, $43,56^\circ$ ve $45,48^\circ$ 'dir.

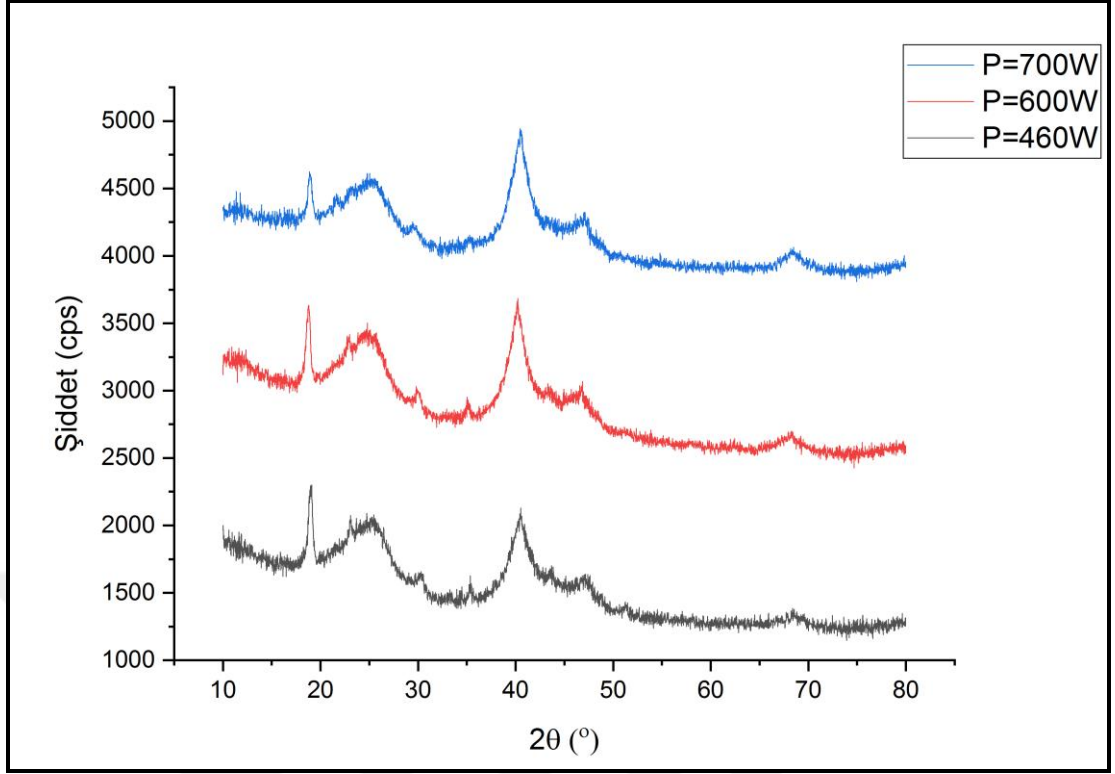
pH:12'de gözlenen diğer pikler $18,92^\circ$, $30,24^\circ$, $35,2^\circ$, $43,62^\circ$ ve $48,56^\circ$ 'dir.

Bütün katalizörlerde $2\theta = 18,9$ civarında gözlenen ilk pik JCPDS 073-1701 ile uyumlu kobalt oksit (Co_3O_4) pikidir. Bununla birlikte 30° ve 35° civarında gözlenen pikler de JCPDS 43-1004 ile uyumlu kobalt oksit (CoO) pikleridir.

pH:10, pH:11 ve pH:12 değerlerinde hazırlanan PdCo/C alaşımlarının kristal boyutu Pd(111) yapısına ait pikler Denklem 3.1 ile verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak sırasıyla 4,84 nm, 4,12 nm ve 6,09 nm olarak hesaplanmıştır. Kafes parametreleri ise sırasıyla 3,86 Å, 3,84 Å ve 3,87 Å olarak bulunmuştur. Kafes parametre değerleri Pd metalinin değeri olan 3,89 Å ile uyumludur.

3.1.2. Mikrodalga gücünün etkisi

Mikrodalga gücünün katalizör yapısına etkisini incelemek için hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Farklı mikrodalga güç değerlerinde 60 saniyede pH=10 değerinde sentezlenen Pd₁Co₁/C katalizörlerin XRD desenleri

Farklı mikrodalga güçlerinde hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin XRD pikleri incelendiğinde her bir katalizör $2\theta = 25,0^\circ$ civarında geniş bir pik vermiştir. Bu pik destek olarak kullanılan Vulcan XC-72'ye ait karbon piki (JCPDS 75-1621) $2\theta = 24,88^\circ$ ile uyumludur.

Güç değerleri sırasıyla 700 W, 600 W ve 460 W'ta sentezlenmiş katalizörlerin Pd(111) pikleri ise sırasıyla $40,48^\circ$, $40,16^\circ$ ve $40,52^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(111) piki (JCPDS 46-1043) ile uyumlu bulunmuştur. Pd(200) pikinin 2θ değerleri ise sırasıyla $47,02^\circ$, $46,7^\circ$ ve 47° 'dir. Bu değerler standart Pd(200) pikinin 2θ değeri olan $46,5^\circ$ ile uyumludur. Pd(220) yapısının pikleri incelendiğinde 2θ değerleri sırasıyla $68,48^\circ$, $68,2^\circ$ ve $68,44^\circ$ 'te görülmüştür. En yüksek şiddet ve en keskin pikler 700 W'ta hazırlanan katalizör ile elde edilmiştir. 460 W'ta sentezlenen katalizörün piklerinin gürültülü yapısı amorf yapının daha baskın olduğunu göstermektedir. 700W ve 600 W'ta hazırlanan katalizörlerin piklerinin şiddeti yaklaşık olarak aynı olduğu gözlenmiştir. Ancak 700W'ta gözlenen pikin daha dar ve daha yüksek pike sahip olması kristal yapının 600 W ve 460 W'ta sentezlenmiş katalizörlere göre daha fazla olduğunu ifade etmektedir.

700 W'ta sentezlenen katalizörün XRD desenlerinde gözlenen diğer pikler sırasıyla 18,92°, 29,56° ve 35,42°'dir.

600 W'ta sentezlenen katalizörün XRD desenlerinde gözlenen diğer pikler sırasıyla 18,74°, 29,96°, 35,12°, 43,32°, 51,5° ve 62,52°'dir.

460 W'ta sentezlenen katalizörün XRD desenlerinde gözlenen diğer pikler sırasıyla 18,96°, 30,26°, 35,34°, 43,65°, 47,0° ve 51,34°'dir.

Bütün katalizörlerde gözlenen ilk pikler JCPDS 073-1701 ile uyumlu kobalt oksit (Co_3O_4) pikidir. Bununla birlikte 30° ve 35° civarında gözlenen pikler de JCPDS 43-1004 ile uyumlu kobalt oksit (CoO) pikleridir.

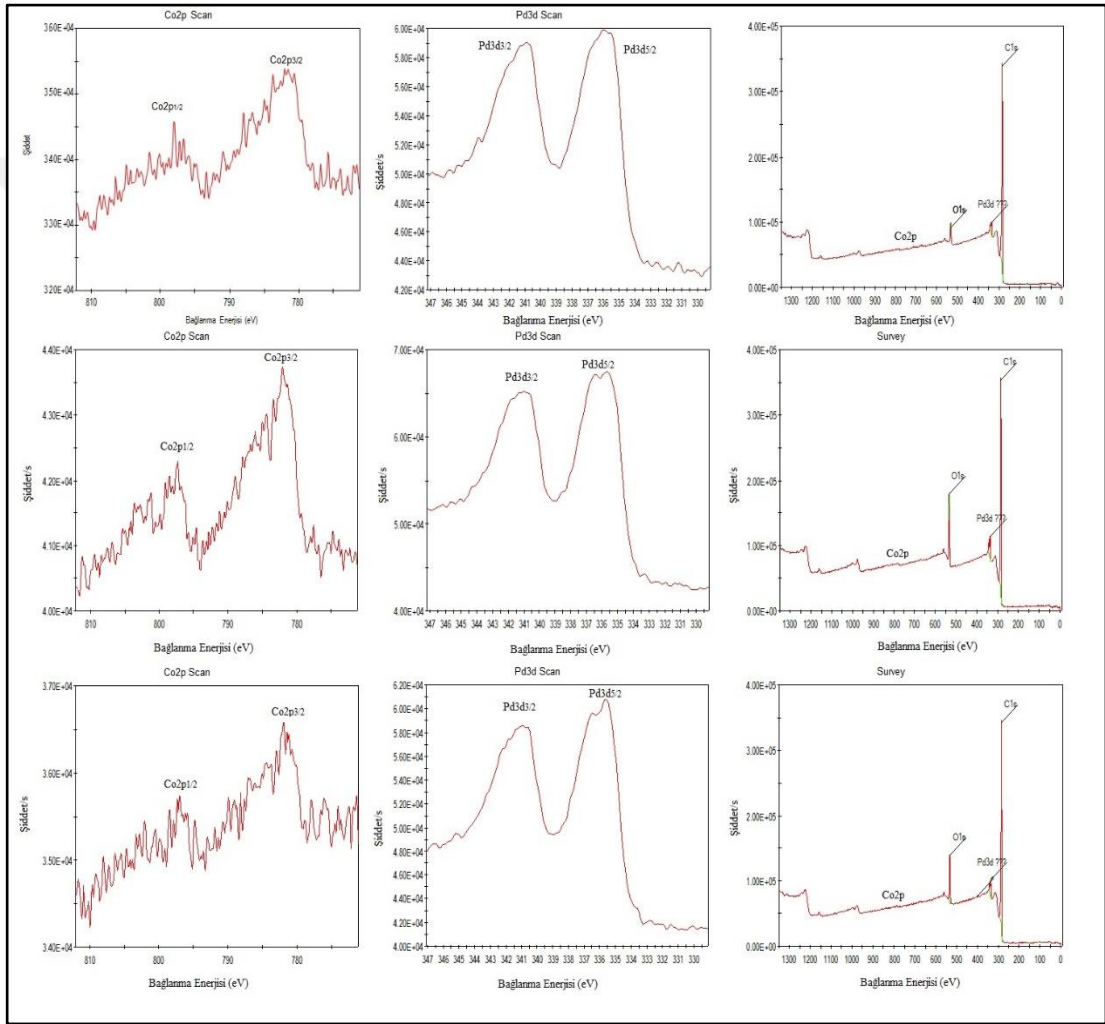
Mikrodalga gücü 700 W, 600 W ve 460 W değerlerinde hazırlanan PdCo/C alaşımlarının kristal boyutu hesabı için Pd(111) yapısına ait pikler kullanılmış ve Denklem 3.1 kullanılarak sırasıyla 4,84 nm, 5,24 nm ve 5,35 nm olarak bulunmuştur. Kafes parametre değerleri ise Pd metalinin standart kafes parametre değeri olan 3,89 Å ile uyumlu olup, sırasıyla 3,86 Å, 3,88 Å ve 3,86 Å'dür (Hermann, 2011).

Farklı mikrodalga gücü altında sentezlenen katalizörlerdeki metallerin kütlece yüzdeleri belirlemek amacıyla uygulanan ICP-OES test sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Toplam metal oranı %20 olması amaçlanmış, ancak kullanılan ev tipi mikrodalga gücü poliol reaksiyonu için yeterli verimi sağlayamamıştır. İstenilen Pd:Co 1:1 oranına en yakın sonucu 1,6:1 ile 460 W mikrodalga gücü ile sentezlenen katalizörde elde edilmiştir. Buna rağmen XRD'de elde edilen desenler ile ICP-OES verileri değerlendirildiğinde, 460 W ile daha düşük kristal alaşım yapısının oluşması ve daha büyük kristal boyutlarının gözlenmesinden dolayı istenilen 700 W mikrodalga gücü seçilmiştir. Bu mikrodalga gücüyle ise yaklaşık 2:1 metal oranı oluşmuştur.

Tablo 3.1. Farklı mikrodalga güçleriyle sentezlenen katalizörlerin ICP-OES sonuçları

Katalizör	Kütlece Pd Yüzdesi (%)	Kütlece Co Yüzdesi (%)
700 W	8,54	3,92
600 W	9,95	3,01
460 W	8,13	5,03

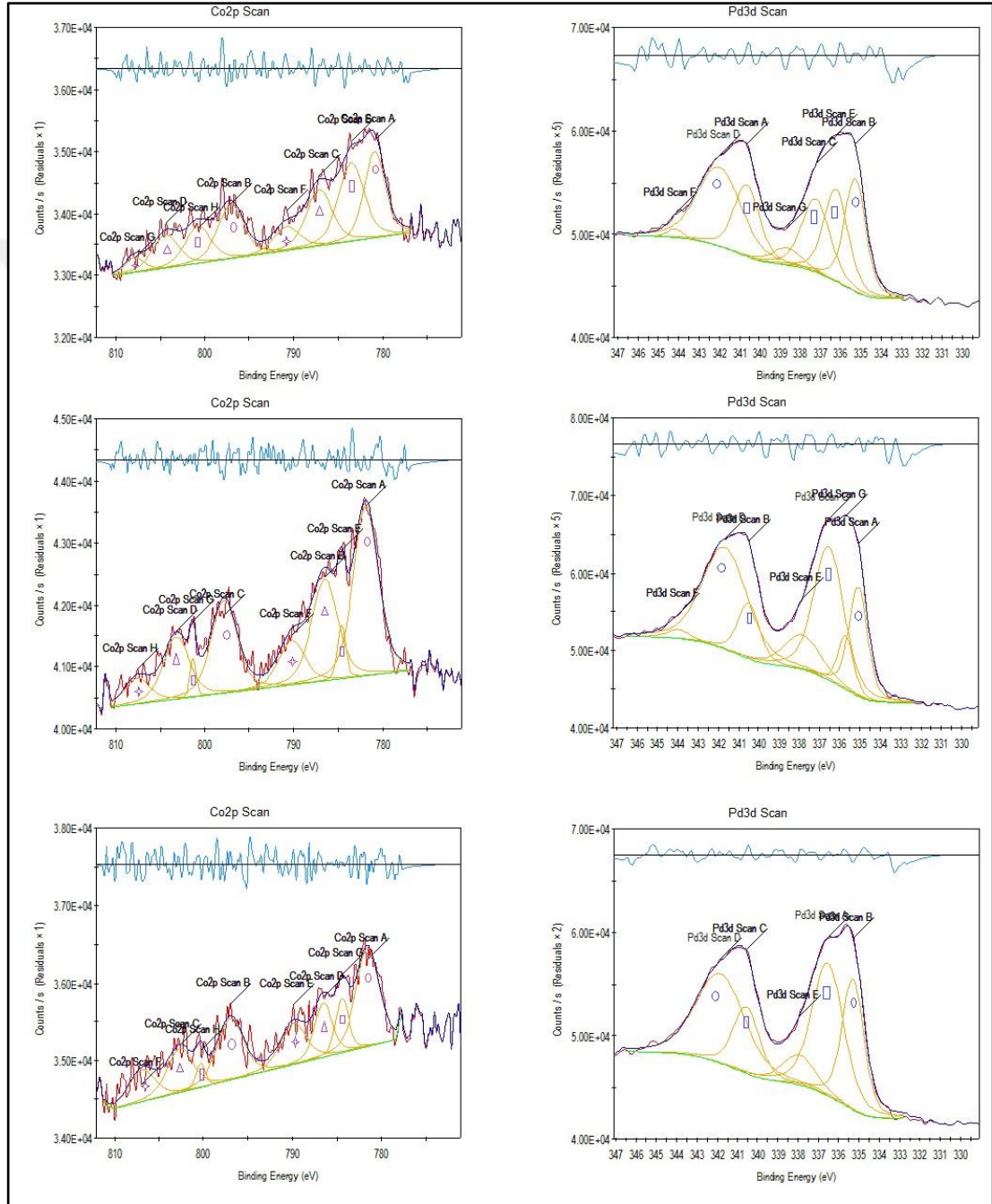
Mikrodalga gücünün etkisi XPS analizi ile de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Güç 460 W ve 600 W ile elde edilen Co piklerinin 700 W piklerine göre daha gürültülü olması düşük mikrodalga gücünde sentezlenen katalizörlerin kristalinitesinin düşük olduğunu göstermektedir ve bu sonuç XRD sonuçları ile örtüşmektedir. Mikrodalga gücünün yükselmesi ile Co (2p) pikleri 783 ve 796 eV’de ve Pd (3d) pikleri ise 336 ve 341 eV’de gözlenmiş olup literatürle uyumlu bulunmuştur (Biesinger ve diğ., 2011).



Şekil 3.6. Farklı mikrodalga güçlerinde sentezlenen katalizörlerin XPS desenleri. (700W mikrodalga gücü altında sentezlenen PdCo/C katalizörün 1) Co deseni 2) Pd deseni 3) Genel deseni, 600 W mikrodalga gücü altında sentezlenen PdCo/C katalizörün 4) Co deseni 5) Pd deseni 6) Genel deseni, 460 W mikrodalga gücü altında sentezlenen PdCo/C katalizörün 7) Co deseni 8) Pd deseni 9) Genel deseni

Farklı mikrodalga güçlerinin sentezlenen katalizörlerde metal/oksit oranına etkisini belirlemek için XPS desenlerinin Şekil 3.7’deki Co2p ve Pd3d görüntüleri

incelenmiştir. Co (0) bağlanma enerjisi 782 eV ve 797 eV’de pik gösterirken Co⁺² bağlanma enerjileri 783,5 eV ve 800,75’te, Co⁺³ ise 787,15 eV ve 804,35 eV’de pik vermektedir. Pd (0) bağlanma enerjileri ise 335 eV ve 342 eV’de, Pd⁺² formu ise 336 eV ve 345,5 eV’de pik vermektedir. Farklı mikrodalga güçlerinde hazırlanan katalizörlerin metal/ metal oksit oranı Tablo 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Farklı mikrodalga güçlerinde sentezlenen PdCo/C katalizörlerin Co2p ve Pd3d XPS desenleri: 700 W güç altında sentezlenen katalizörün 1) Co2p 2) Pd3d deseni, 600 W altında sentezlenen katalizörün 3) Co2p 4) Pd3d deseni; 460 W altında sentezlenen 5) Co2p 6) Pd3d deseni.

Metal/metal oksit formların oranı XPS desenlerinde metallerin farklı değerliklerinin desenlerinin altında kalan alanlar belirlenerek hesaplanmaktadır. Co/Co_xO_y ve Pd/Pd_xO_y oranı için literatürle uyumlu bulunan Co (0) ile Co⁺² ve Co⁺³ değerlikli piklerin ve Pd (0) ve Pd⁺² piklerinin oranlaması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre mikrodalga gücünün 460 W'tan 600 W'a çıkması Co/Co_xO_y oranını arttırmıştır. Ardından 700 W'a çıkarılan mikrodalga gücü ile Co/Co_xO_y oranı düşmüştür. Bunun nedeni ise ICP-OES sonuçlarında gösterildiği üzere 700 W'ta sentezlenen katalizördeki Co kütlesinin artması ile ortamdaki Co'nun oksit forma kaymasıdır. Pd/Pd_xO_y oranı da 700W'ta azalma göstermiştir ve oksit forma kayma eğilimindedir.

Tablo 3.2. Farklı mikrodalga güçlerinde sentezlenen katalizörlerin XPS desenlerinden elde edilen Co/Co_xO_y ve Pd/Pd_xO_y oranları

Katalizör	Co/Co _x O _y	Pd/Pd _x O _y
700 W	0,68	0,85
600 W	0,98	1,542
460 W	0,78	1,53

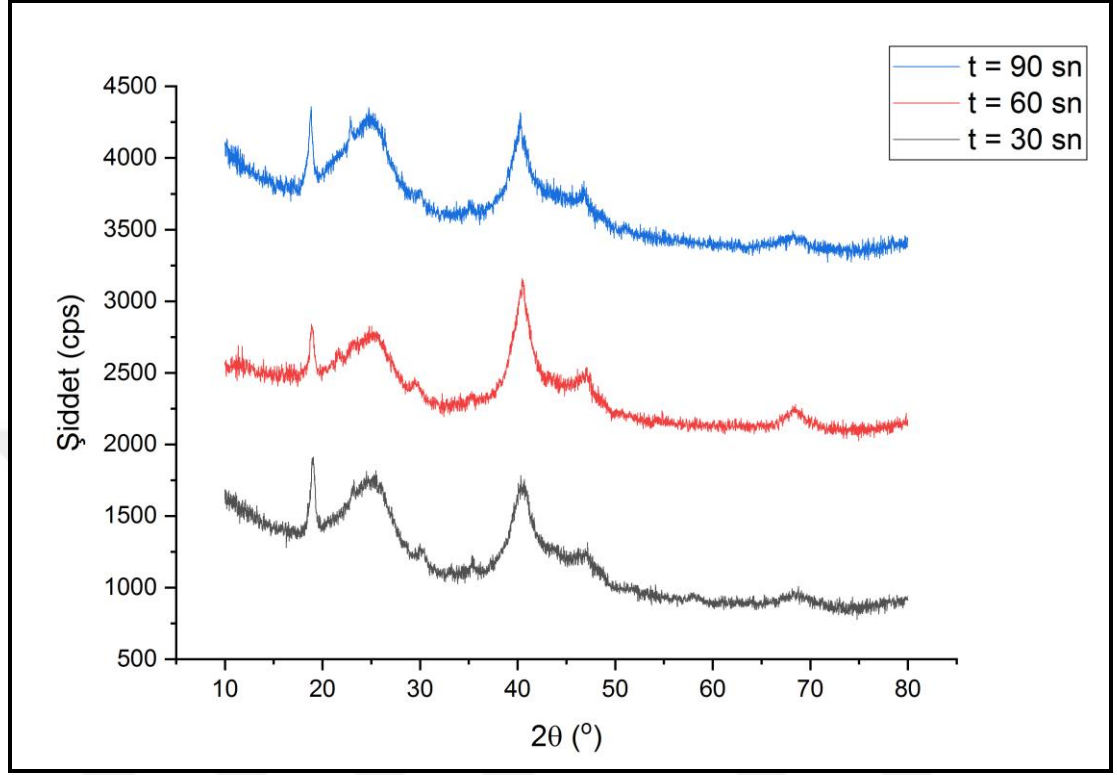
3.1.3.Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresinin katalizör yapısına etkisini incelemek için hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 3.8'de verilmiştir.

Reaksiyon süresinin alaşım yapısı oluşumuna etkisini incelemek için 30, 60 ve 90 saniye mikrodalga destekli ısıtma ile hazırlanan PdCo/C katalizörlerin hepsi Vulcan XC-72'ye ait karbon piki (JCPDS 75-1621) $2\theta = 24,88^\circ$ ile uyumlu şekilde pik vermişlerdir.

Reaksiyon süresi sırasıyla 30 sn, 60 sn ve 90 sn'de sentezlenmiş katalizörlerin Pd(111) pikleri ise sırasıyla $40,34^\circ$, $40,48^\circ$ ve $40,28^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(111) piki (JCPDS 46-1043) ile uyumlu bulunmuştur. En yüksek şiddet ve en keskin pik 60 saniye mikrodalga destekli ısıtma ile hazırlanan katalizörle elde edilmiştir. Artan mikrodalga destekli ısıtma süresi önce reaksiyonu hızlandırmış, ancak 90 saniyeye çıktığında süspansiyon reaksiyon ortamının kaynamasından dolayı kümeleşme

artmış, dolayısıyla Pd(111) yapısının kristal yapının az olduğunu ve amorf fazın baskınlığını göstermektedir.



Şekil 3.8. Farklı reaksiyon sürelerinde pH=10 değerinde ve 700 W mikrodalga gücü ile sentezlenen Pd₁Co₁/C katalizörlerin XRD desenleri

30 sn, 60 sn ve 90 sn'de sentezlenen katalizörlerinin Pd(200) pikinin 2θ değerleri ise sırasıyla 47,18°, 47,02° ve 46,8°'dir. Bu değerler standart Pd(200) pikinin 2θ değeri olan 46,5° ile uyumludur. En yüksek değeri 30 saniye reaksiyon süresinde hazırlanan katalizör göstermesine rağmen bu pik oldukça geniş ve gürültülüdür. Bu amorf durum 30 saniye ısıtma ile hazırlanan katalizörlerde alaşım yapısı oluşmadığını ifade etmektedir. Diğer Pd(200) pikleri incelendiğinde ise en yüksek değere ve en net görüntüye sahip piki 60 saniyede sentezlenen katalizör piki vermiştir.

Pd(220) yapısının piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 68,74°, 68,48°, ve 68,26°'te görülmüştür. Bu değerler Pd(220) standart pik değeri olan 68,5° değerine uyumlu bulunmuştur. Ancak 30 saniye ve 90 saniyede hazırlanan katalizörlerin Pd(220) pikleri oldukça geniş ve gürültülüdür. Bu durum 30 ve 90 saniyede hazırlanan katalizörlerin amorf yapısından ve alaşım oluşmamasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte 60 saniye mikrodalga ısıtma sonucu hazırlanan katalizörün Pd(220) piki oldukça net ve

daha keskin olarak gözlenmiştir. Mikrodalga destekli ısıtma için 30 saniye yetersiz bulunmuş, 90 saniye de kaynama meydana gelmesi ve aşırı sıcaklık artışı sonucu kümeleşmenin oluşması ve bu kümeleşmenin kristal alaşım yapısı oluşumuna engel olarak amorf yapının artmasına neden olmuştur.

Mikrodalga ısıtma süresi 30 saniyede hazırlanan katalizörün XRD desenlerinde görünen diğer pikler sırasıyla 18,98°, 30,22°, 35,34°, 51,74° ve 57,96°'dir.

Mikrodalga ısıtma süresi 60 saniyede hazırlanan katalizörün XRD desenlerinde görünen diğer pikler sırasıyla 18,92°, 29,56° ve 35,42°'dir.

Mikrodalga ısıtma süresi 90 saniyede hazırlanan katalizörün XRD desenlerinde görünen diğer pikler sırasıyla 18,84°, 30,0°, 35,2° ve 51,12°'dir.

Değişik mikrodalga ısıtma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin hepsinde 18,90° civarında gözlenen ilk pikler kobalt oksit (Co₃O₄) piki ile uyumlu piklerdir. Bunun ardından 30° ve 35° civarlarında gözlenen pikler de standart kobalt oksit (CoO) pikleriyle uyumlu bulunmuştur. 30 saniye ve 90 saniye mikrodalga ısıtma sonucu hazırlanan katalizörlerin XRD desenlerinde gözlenen diğer pik ve pikler Co metalinin hcp yapısına ait pikler olup, 60 saniyede ısıtma sonucu hazırlanan katalizörün XRD desenlerinde bu yapı gözlenmemiştir. Bu durum PdCo/C alaşım oluşumu için 60 saniye mikrodalga ısıtma süresinin yeterli olduğunu göstermektedir. Bu sürenin altında yeterli kristal yapısı oluşumu gözlenmemiştir. Bu sürenin üstünde ise aşırı ısınma sonucu gerçekleşen kümeleşme alaşım yapısının oluşmasına engel olmuş ve yapı amorf olarak kalmıştır.

Mikrodalga ısıtma süresi 30 sn, 60 sn ve 90 sn'de hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin kristal boyutları sırasıyla 5,19 nm, 4,84 nm ve 6,51 nm olarak hesaplanmıştır. Kafes parametre değerleri ise sırasıyla 3,86 Å, 3,86 Å ve 3,88 Å olarak bulunmuştur ve Pd metalinin standart kafes parametre değeri olan 3,89 Å ile uyumludur.

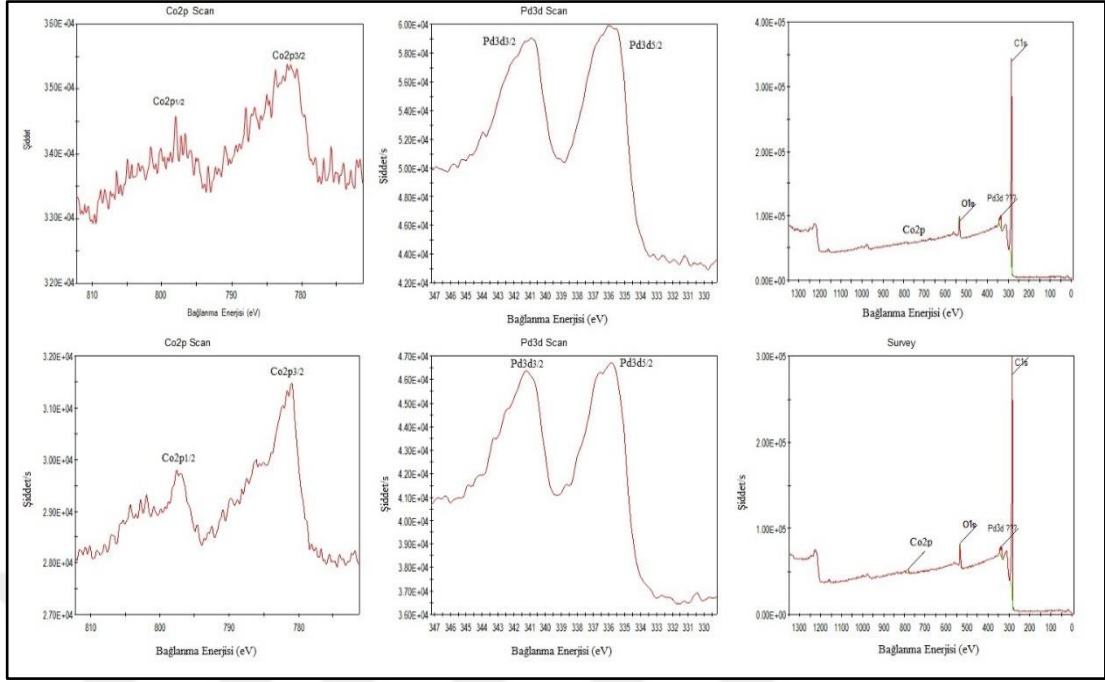
Mikrodalga destekli ışıma altında gerçekleştirilen poliol reaksiyon süresinin katalizördeki metallerin kütlece yüzdesine etkisini incelemek amacıyla yapılan ICP-OES sonuçları Tablo 3.3'de listelenmiştir. İstenilen Pd:Co 1:1 metal oranına en yakın sonuçlar 90 saniye ışıma altında sentezlenen katalizörlerde elde edilmiştir. Reaksiyon

süresinin artması reaksiyonu ileri yöne taşıyarak Pd ve Co indirgenmesini desteklemiş ve katalizördeki kütlece metal oranlarını arttırmıştır. Bununla beraber XRD analizi sonucunda elde edilen sonuçlar ile Tablo 3.3'te listelenen sonuçlar karşılaştırıldığında, indirgenen bu Co yapılarının Co hcp yapısına ait olduğu ve kristal boyutunda büyüme gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen ICP-OES sonuçlarında istenen kütlece % 20 metal oranlarına ulaşamamıştır. Pd ve Co metallerinin indirgenme reaksiyon verimleri aynı olmamasından dolayı hazırlanmak istenen Pd₁Co₁/C katalizöründe metal oranlar farklıdır. Co metalinin indirgenme sıcaklığının Pd'un indirgenme sıcaklığından daha yüksek olması nedeniyle elde edilen Co indirgenme verimleri daha düşük bulunmuş, bunun sonucu reaksiyona girememiş ve yıkama esnasında atılmıştır. Yeterince indirgenemeyen Pd ve Co metalleri ile elde edilen maksimum metal yüzdesi %14 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.3. Farklı mikrodalga sürelerinde sentezlenen katalizörlerin ICP-OES sonuçları

Katalizör	Kütlece Pd Yüzdesi (%)	Kütlece Co Yüzdesi (%)
60 sn	8,54	3,92
90 sn	8,75	5,43

Reaksiyon süresinin katalizör yapısına etkisini incelemek amacıyla çekilen XPS analizi sonuçları ise Şekil 3.9'da verilmiştir. ICP-OES sonuçlarına göre 90 saniye mikrodalga ışıma altında poliol yöntemiyle sentezlenen Pd₁Co₁/C katalizörü kütlece en yüksek metal oranlara sahiptir. XPS sonuçlarına göre de genel desende belirgin tek Co pikine sahip katalizördür. Reaksiyon süresinin artışı, indirgenme reaksiyonlarını ileri yöne kaydırmış ve Pd ve Co metallerinin indirgenme miktarını arttırmıştır. Reaksiyon veriminin artmasına karşın XRD verileriyle elde edilen sonuçlara göre kristal boyutun artması dolayısıyla elde edilen elektrokimyasal etkinlik büyük ölçüde azalmıştır. Bu yüzden reaksiyon süresi olarak 60 saniye ile devam edilmiştir.



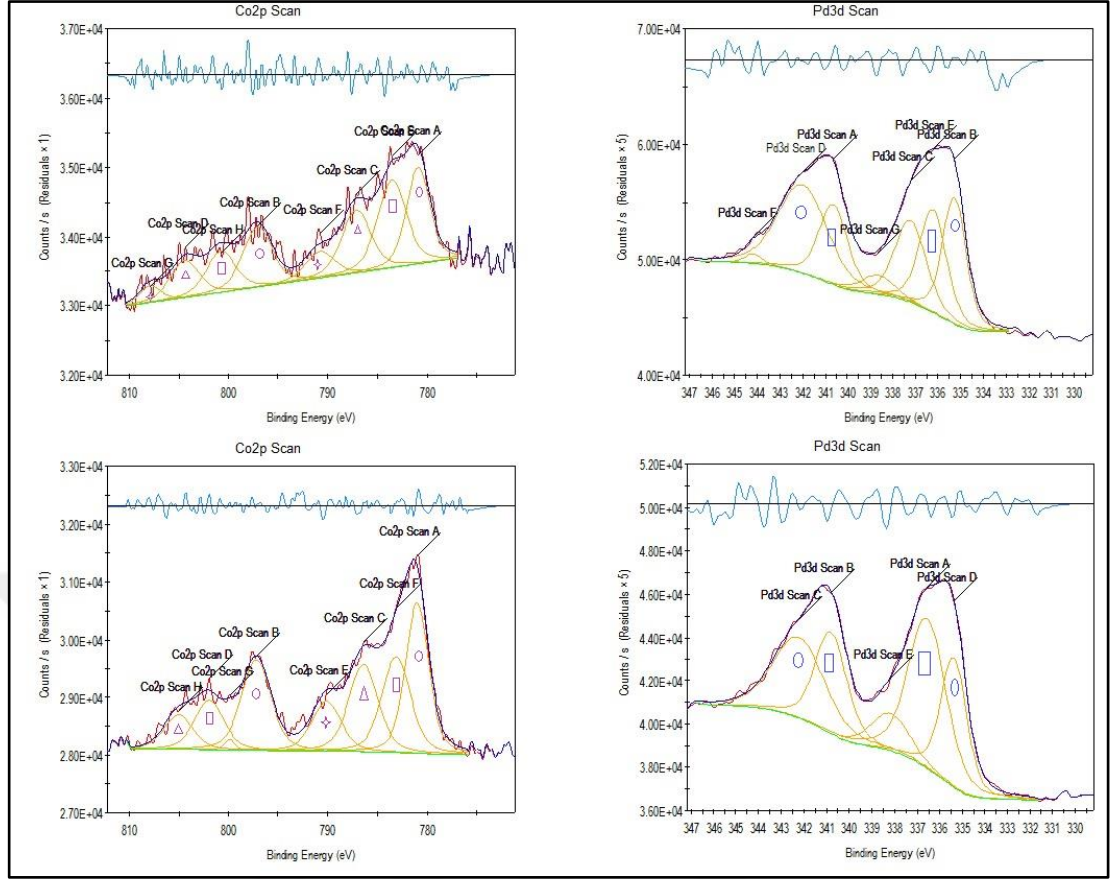
Şekil 3.9. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan katalizörlerin XPS desenleri. 60 saniye mikrodalga ışımada sentezlenen PdCo/C katalizörün a) Co deseni b) Pd deseni c) Genel deseni, 90 saniye mikrodalga ışımada sentezlenen PdCo/C katalizörün d) Co deseni e) Pd deseni f) Genel deseni

Reaksiyon süresinin katalizörlerde metal/oksit oranına etkisini belirlemek XPS desenlerinin Co2p ve Pd3d çekimleri incelenmiştir (Şekil 3.10). Co (0) bağlanma enerjisi 782 eV ve 797 eV’de pik göstermiştir. Co⁺² bağlanma enerjileri 783,5 eV ve 800,75’te, Co⁺³ ise 787,15 eV ve 804,35 eV’de pik vermektedir.

Metalik Pd (0) bağlanma enerjileri ise 335 eV ve 342 eV’de pik gösterirken, Pd⁺² formu ise 336 eV ve 345,5 eV’de pik vermektedir.

Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan katalizörlerin metal/oksit formları elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.4’te gösterilmiştir.

Metal/metal oksit formların oranı XPS desenlerinde metallerin farklı değerliklerinin desenlerinin altında kalan alanlar belirlenerek hesaplanmıştır. Co/Co_xO_y ve Pd/Pd_xO_y oranı için literatürle uyumlu bulunan Co (0) ile Co⁺² ve Co⁺³ değerlikli piklerin ve Pd (0) ve Pd⁺² piklerinin alanları oranlanarak elde edilmiştir.



Şekil 3.10. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan katalizörlerin Co2p ve Pd3d XPS desenleri 1. 60 sn'de sentezlenen katalizörün Co2p deseni, 2. 60 sn'de sentezlenen katalizörün Pd3d deseni 3. 90 sn'de sentezlenen katalizörün Co2p deseni 4. 90 sn'de sentezlenen katalizörün Pd3d deseni

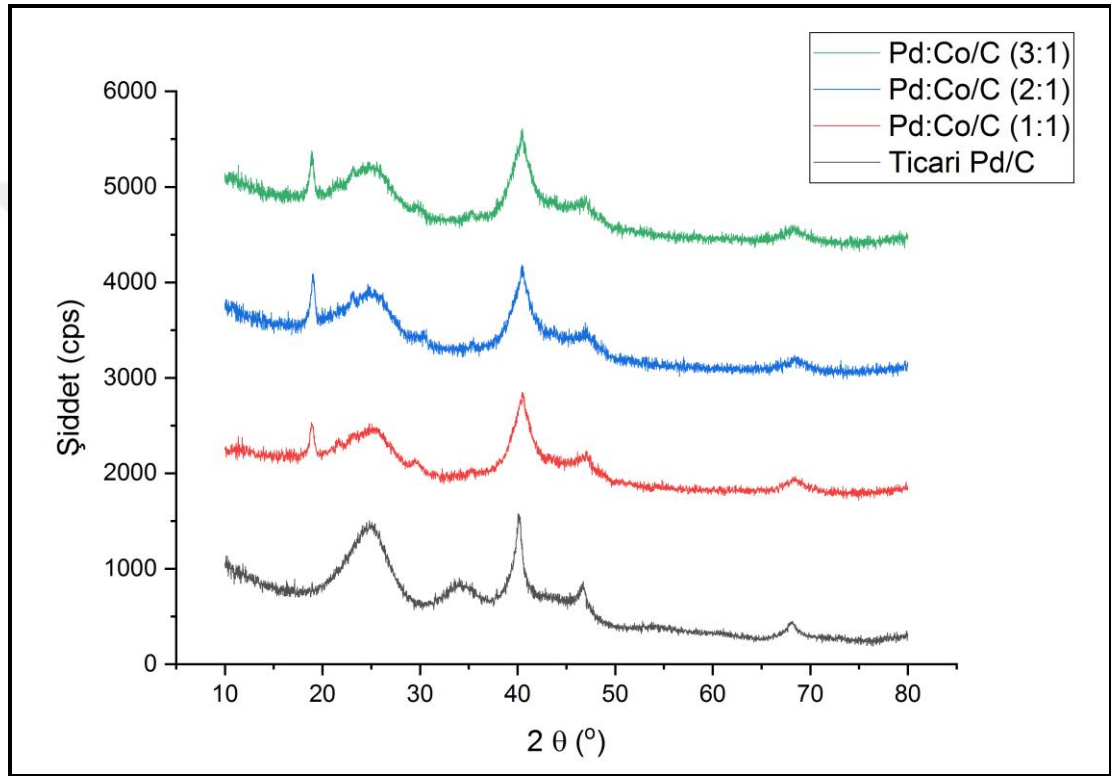
Elde edilen XPS desenleri kullanılarak hesaplanan metal/oksit oranları Tablo 3.4'te verilmiştir. Co/Co_xO_y oranları reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte azalmış, Pd/Pd_xO_y oranı ise artmıştır. ICP-OES sonuçlarına göre reaksiyon süresi ile katalizördeki metal oranları artmış ancak XPS çekimlerine göre sürenin artması ile Co metalinin daha çok oksit forma kaymasına neden olmuştur.

Tablo 3.4. Farklı mikrodalga sürelerinde sentezlenen katalizörlerin XPS desenlerinden elde edilen Co/Co_xO_y ve Pd/PdO oranları

Katalizör	Co/Co _x O _y	Pd/PdO
60 sn	0,68	0,85
90 sn	0,65	1,22

3.1.4.Metal oranlarının etkisi

Metal oranlarının alaşım yapısına etkisini incelemek için hazırlanan Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörleri hazırlanmıştır. Daha önce incelenen parametreler pH, mikrodalga gücü ve mikrodalga ısıtma süresi için uygun şartlar belirlenmiş ve pH değeri 10, mikrodalga gücü 700 W ve mikrodalga ısıtma süresi olarak 60 saniye seçilmiştir ve XRD desenleri Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Farklı metal oranlarında pH=10 değerinde 700 W mikrodalga gücü ve 60 saniyede sentezlenen Pd_xCo₁/C katalizörlerin XRD desenleri

Hazırlanan bütün katalizörler Vulcan XC-72’ye ait karbon piki ile uyumlu şekilde 2θ= 24,88° civarında pik vermişlerdir.

Sentezlenen Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörleri için Pd(111) pikleri sırasıyla 40,48°, 40,38° ve 40,36° olup standart Pd(111) pikinin 2θ değeri ile uyumlu bulunmuştur. Pd (111) değerlerinin bu düşüşü alaşım yapısındaki Pd miktarının artmasıyla açıklanmaktadır. En yüksek Pd yapısına sahip katalizör Pd₃Co₁/C en düşük Pd(111) değerine sahiptir. Yapıdaki Pd miktarının artışı şiddeti arttırmıştır. Bununla birlikte pik genişlikleri ve keskinlikleri benzer şekilde çıkmıştır.

Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerin Pd(200) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 47,02°, 46,94° ve 46,82° olarak belirlenmiştir. Bu değerler standart Pd(200) pik değeri ile uyumludur. En yüksek değeri Pd₁Co₁/C katalizörü, en düşük değeri Pd₃Co₁/C katalizörü göstermiştir. Pd₃Co₁/C katalizörü Pd miktarı artışından dolayı standart Pd(200) piki değeri olan 46,5° değerine en yakın piki vermiştir.

Pd(220) yapısının piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 68,48°, 68,38°, ve 68,16°de görülmüştür. Bu değerler Pd(220) standart pik değeri olan 68,5° değerine uyumlu bulunmuştur. Alaşımdaki Pd miktarının artışıyla sentezlenen katalizörlerin 2θ değerleri düşmüştür. En keskin Pd(220) piki Pd₁Co₁/C katalizöründe gözlenmiş ve Pd miktarı arttıkça pikin gürültüsü ve amorflik artmıştır.

Pd₁Co₁/C katalizörünün XRD desenlerinde görünen diğer pikler 18,92°, 29,56° ve 35,42° dir.

Pd₂Co₁/C katalizörünün XRD desenlerinde görünen diğer pikler 19,02°, 30,52°, 35,48° ,43,7° dir.

Pd₃Co₁/C katalizörünün XRD desenlerinde görünen diğer pikler 18,9°, 29,62°, 35,34°, 43,78° dir.

Farklı metal oranlarıyla hazırlanan katalizörlerin hepsinde 18,90° civarında gözlenen pikler standart kobalt oksit (Co₃O₄) piki ile uyumlu bulunmuştur. Bu piki izleyen 30° ve 35° civarı gözlenen pikler de kobalt oksit (CoO) piki ile uyumludur. Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerinde gözlenen 43,7° civarındaki pikler ise Co hcp yapısına ait olduğu düşünülmüştür. Pd₁Co₁/C katalizöründe bu yapıya rastlanmamıştır. Artan Pd miktarı ile kristal yapısı artmamış, amorf yapıyı arttırmıştır. Bu alaşım yapısı için en uygun metal oranı Pd₁Co₁/C olarak belirlenmiştir.

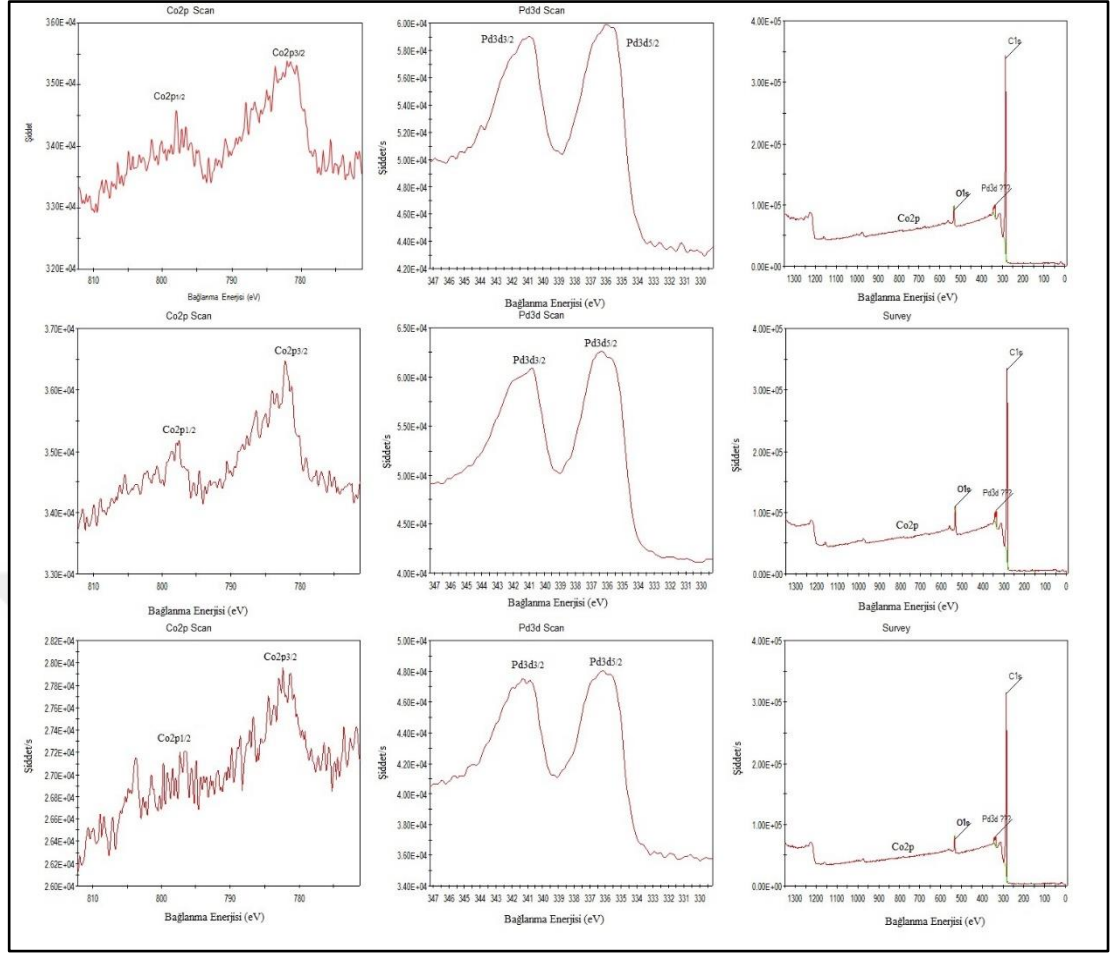
Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerin kristal boyut Pd(111) pikleri kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla 4,84 nm, 5,14 nm ve 3,92 nm olarak bulunmuştur. Kafes parametre değerleri ise sırasıyla 3,86 Å, 3,85 Å ve 3,87 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Pd metalinin standart kafes parametre değeri olan 3,89 Å ile uyumludur.

Katalizörlerin kütlece içerdiği metal yüzdeleri öğrenmek için uygulanan ICP-OES analiz sonuçları Tablo 3.5'te gösterilmiştir. Hazırlanan Pd₁Co₁/C katalizöründe sonuçlar incelediğinde Pd:Co oranının 2:1 olduğu gözlenmiştir. Pd₂Co₁/C katalizöründe ise 5:1 metal oranı oluşmuş ve istenilen metalik oran elde edilememiştir. Pd₃Co₁/C katalizöründe ise metal oranı yaklaşık 7:1 elde edilmiştir. İstenilen metalik orana ulaşamaması mikrodalga ışınma altında gerçekleştirilen poliol yönteminde gerçekleşen metal indirgenme verimlerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerinde kütlece elde edilmek istenen Pd yüzdeleri sırasıyla %10, %13,2 ve %15 elde edilen değerlere yakın değerlerdir. Alaşımında istenilen kütlece Co yüzdeleri sırasıyla % 10, % 6,6 ve % 5 değerlerinin elde edilen değerlerden bir hayli yüksek olması ise Co elementinin bu reaksiyon parametrelerinde yeterince indirgenemediğini göstermektedir.

Tablo 3.5. Farklı metal oranlarına göre ICP-OES sonuçları

Katalizör	Kütlece Pd Yüzdesi (%)	Kütlece Co Yüzdesi (%)	Hedeflenen Pd (%)	Hedeflenen Co (%)
Pd ₁ Co ₁ /C	8,54	3,92	10	10
Pd ₂ Co ₁ /C	11,76	2,23	13,2	6,6
Pd ₃ Co ₁ /C	14,32	2,07	15	5

Farklı metal oranlarıyla hazırlanan Pd_xCo₁/C katalizörlerine ait XPS görüntüsü Şekil 3.12'deki gibidir. XPS görüntülerinden elde edilen desenler incelendiğinde Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerine ait Co (2p) pikleri 783 ve 796 eV'de gözlenmiştir. Pd (3d) pikleri ise 336 ve 341 eV'de gözlenmiş olup literatürle uyumlu bulunmuştur. Metal oranlarda Pd miktarı arttıkça Co miktarının düşmesinden dolayı Co XPS desenleri gittikçe gürültülü bir hal almıştır. Genel XPS desenleri incelendiğinde ise Pd piklerinin gözlenmesine karşılık Co piklerinin gözlenememesi istenilen metalik oranlarda alaşım yapısına ulaşamamasından kaynaklanmaktadır. Katalizör yapısındaki Co metalinin yüzeyde olmaması da XPS desenlerinin gürültülü olmasına neden olabilmektedir. ICP-OES sonuçlarında görüldüğü gibi Pd miktarının artmasıyla XPS desenlerinde gözlenen Pd pikinin şiddeti de artmıştır. Bununla birlikte XPS desenlerinde gözlenen O (1s) piki yapı dahilinde değildir ve katalizörün analiz esnasında ortamdan etkilendiğini göstermektedir.

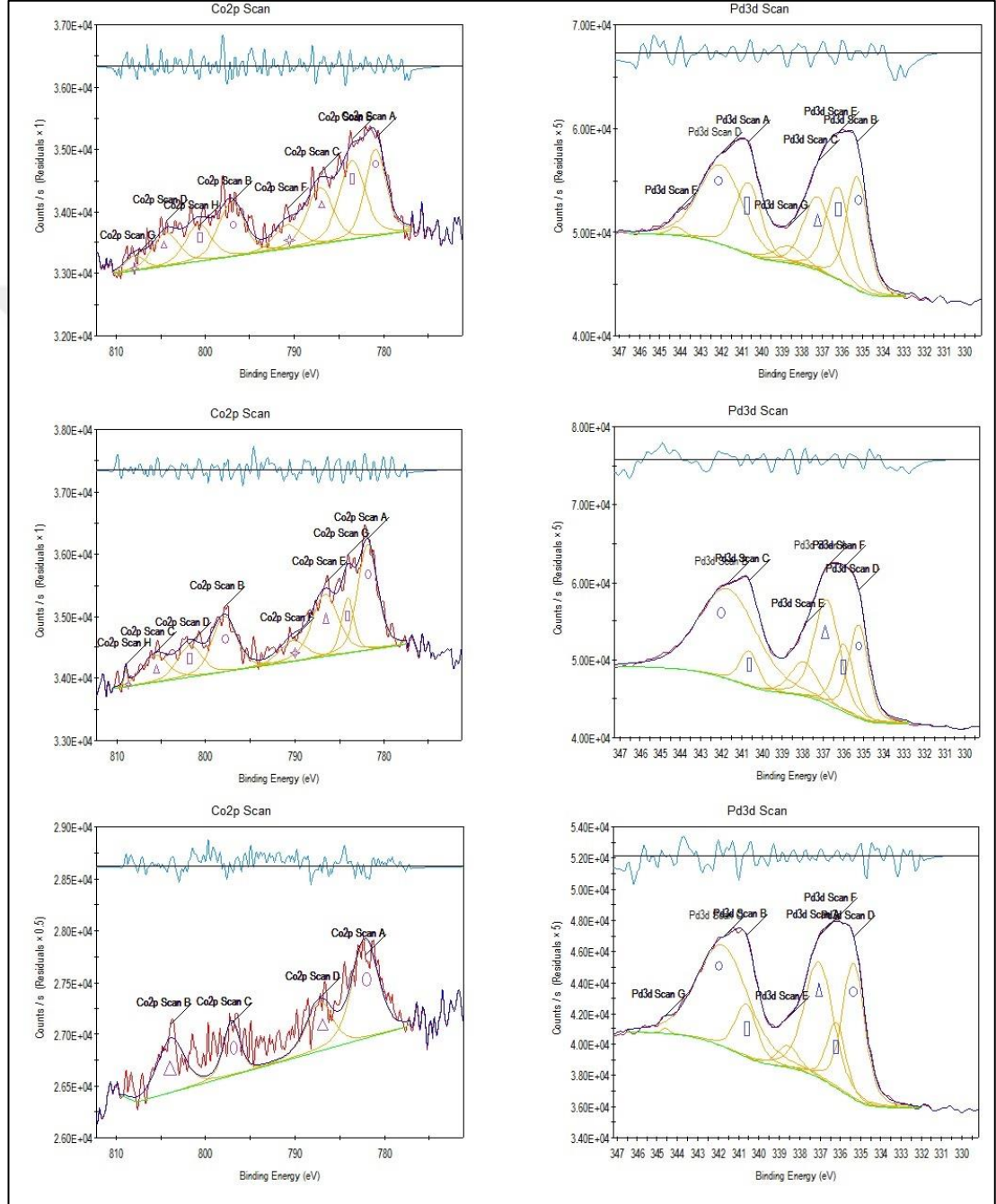


Şekil 3.12. Farklı metal oranlarıyla sentezlenen Pd_xCo₁/C katalizörlerin XPS desenleri. Pd₁Co₁/C katalizörün a) Co deseni b) Pd deseni c) Genel deseni, Pd₂Co₁/C katalizörün d) Co deseni e) Pd deseni f) Genel deseni, Pd₃Co₁/C katalizörün g) Co deseni h) Pd deseni i) Genel deseni

XPS desenlerinde bağlanma enerjisindeki artış alaşım yapısının oluşmaya başladığını göstermektedir. Literatürde 335,1 eV bağlanma enerjisindeki pikin metalik Pd'a, 335,7 eV'deki pik PdCo alaşım yapısına, 337,9 eV'deki pik PdO₂'e ve 339,0 eV'deki pikin ise Pd²⁺ iyonuna ait olduğu belirtilmiştir. Metalik Co (2p) ise bağlanma enerjisi 781,9 eV'da pik vermektedir (Ramirez ve diğ., 2013). Metallerin literatürde belirtilenden daha yüksek bir bağlanma enerjisinde pik vermesi bu metallerin alaşım yapısına girdiğini göstermektedir.

Metalik katalizörler ile oksit formların oranını bulmak için Pd_xCo₁/C katalizörlerin Co2p ve Pd3d desenleri incelenmiştir (Şekil 3.13). Metalik Co (0) bağlanma enerjisi 781.9 eV ve 797 eV'de pik vermektedir. Co²⁺ bağlanma enerjileri 783,5 eV ve 800,75'te, Co³⁺ bağlanma enerjileri ise 787,15 eV ve 804,35 eV'de pik vermektedir.

Pd (0) bağlanma enerjileri ise 335 eV ve 342 eV’de pik vermektedir. Pd⁺² formu ise 336 eV ve 345,5 eV’de pik vermektedir. Co2p ve Pd3d XPS desenlerinde gösterilen eğrilerinin altında kalan alanlar oranlanarak metal/oksit formları elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Farklı metal oranlarıyla sentezlenen Pd_xCo₁/C katalizörlerin Co2p ve Pd3d XPS desenleri. 1. Pd₁Co₁/C, 2. Pd₂Co₁/C, 3. Pd₃Co₁/C

Tablo 3.5. Farklı metal oranlarında sentezlenen Pd_xCo_1/C katalizörlerin XPS desenlerinden elde edilen Co/Co_xO_y ve Pd/Pd_xO_y oranları

Katalizör	Co/Co_xO_y	Pd/Pd_xO_y
Pd_1Co_1/C	0,68	0,85
Pd_2Co_1/C	0,89	1,68
Pd_3Co_1/C	1,27	1,31

Co/Co_xO_y oranları katalizör yapısındaki Co oranının azalmasıyla birlikte artmıştır. Pd/Pd_xO_y oranı ise Pd_2Co_1/C katalizör yapısındaki Pd artışıyla önce artmış sonrasında ise düşmüştür. Pd_3Co_1/C katalizördeki aşırı Pd artışı ile Pd metalik formda kalmamış, ortamdan etkilenerek oksit forma geçmiştir.

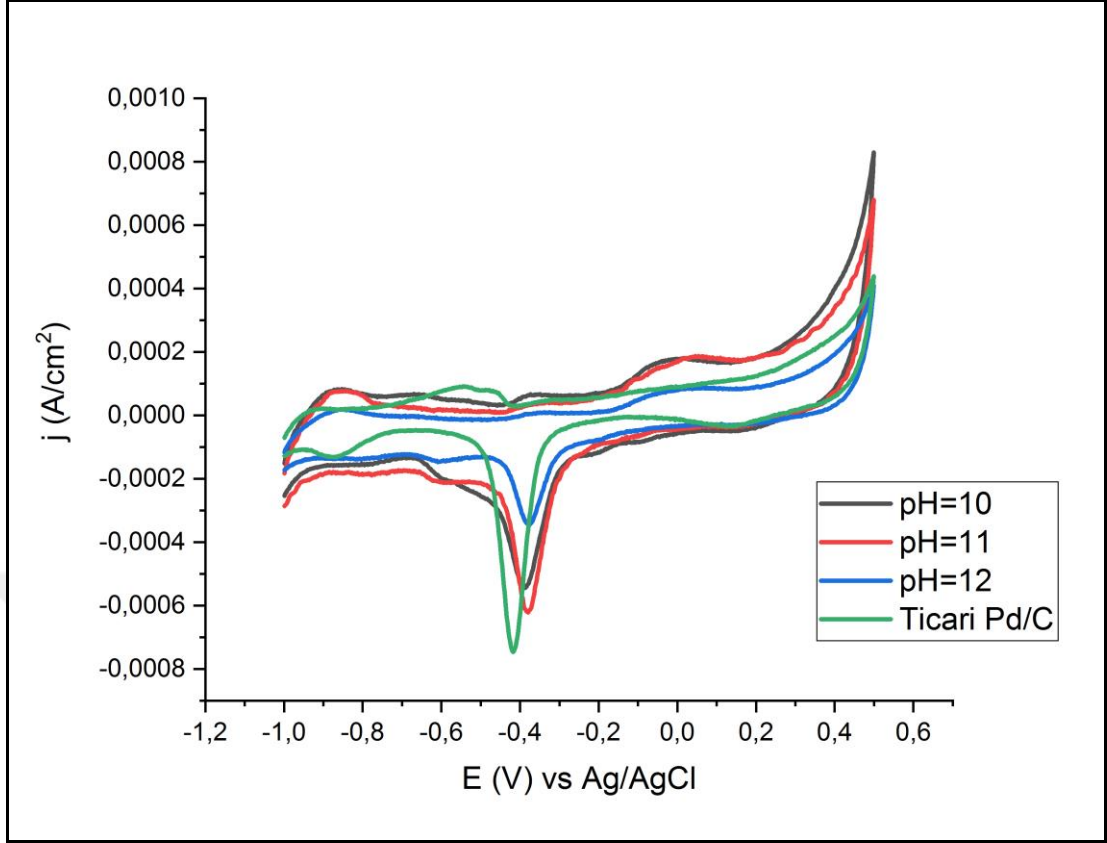
3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Sentezlenen Pd_xCo_1/C alaşım katalizörlerinin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametre (CV), kronoamperometre ve lineer süpürme voltametre (LSV) analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin seçicilikleri ve elektrokimyasal aktif alanları (ECSA) dönüşümlü voltametre ile elde edilen grafiğin alanlarının hesaplanması yöntemiyle belirlenmiştir. ECSA hesabı için paladyum bazlı katalizörlerin alkali ortam içinde tek katmanlı (monolayer) olarak ölçülür.

Elektrokimyasal aktif alan hesabı için 3M NaOH sulu elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal aktif alan hesabı (ECSA) için döngüsel voltametre (CV) çekim hızı olarak 20 mV/s seçilmiştir.

Reaksiyon ortamının değişik pH'lardaki ECSA değerleri hesaplamasında kullanılan voltamogramları Şekil 3.14'te gösterilmiş ve hesaplanan ECSA değerleri Tablo 3.6'da gösterilmiştir.



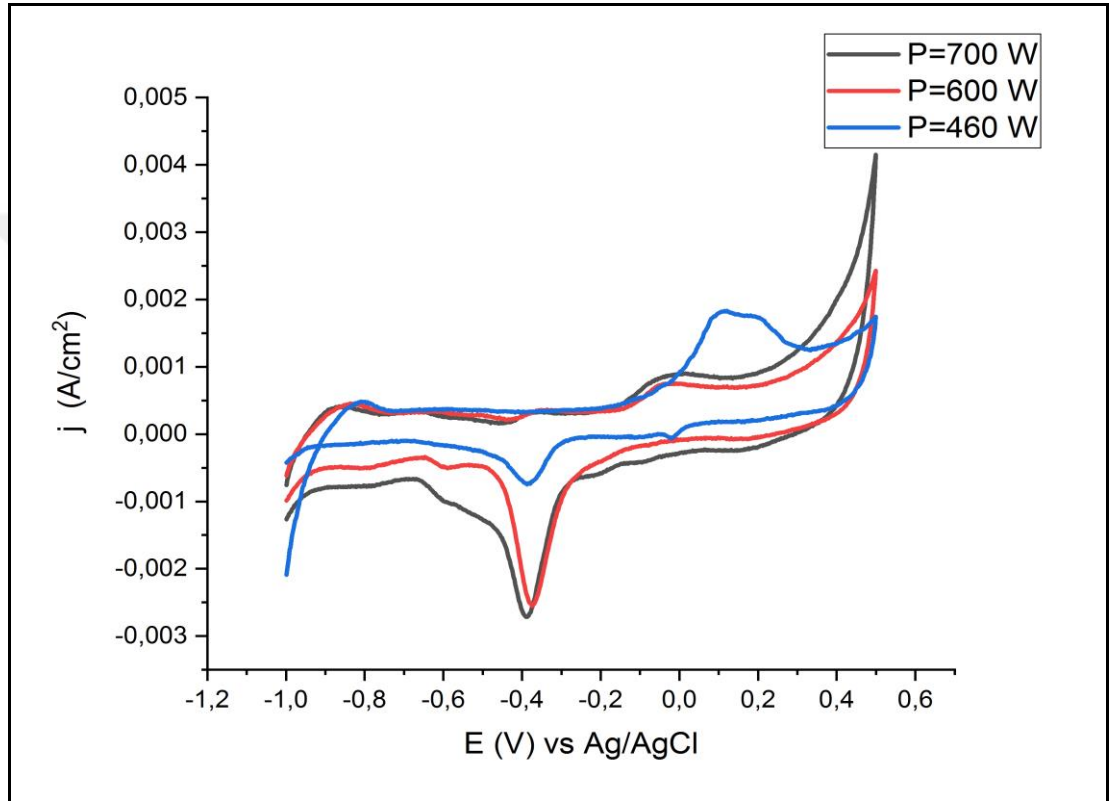
Şekil 3.14. Farklı pH'larda hazırlanan Pd₁Co₁/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlenmesinde kullanılan voltamogram grafiği (Elektrolit: 3M NaOH çözeltisi, çekim hızı: 20 mV/s)

Reaksiyon çözeltisinin pH değerlerine göre ECSA verileri incelendiğinde en yüksek değere sahip olan pH 11 ile hazırlanan katalizör bulunmuştur. Bu katalizörle elde edilen ECSA değerine çok yakın olan pH 10 ile hazırlanan katalizör XRD desenlerinde kararsız Co hcp yapısı gözlenmemesi nedeniyle uygun bulunmuştur ve hazırlanan diğer katalizörlerin pH'ı olarak 10 alınmıştır.

Tablo 3.6. Reaksiyon çözeltisinin pH değerlerine göre ECSA verileri (Katalizör hazırlama koşulu; t=60sn, P=700W, pH değişken)

Reaksiyon Çözeltisinin pH değeri	ECSA Değeri (cm ² /mg)
10	658,55
11	659,61
12	382,58
Ticari Pd/C	933,67

Mikrodalga gücünün optimum değerini bulmak amacıyla 700 W, 600 W ve 460 W güç altında sentezlenen katalizörlerin ECSA değerleri hesaplamasında kullanılan voltamogramları Şekil 3.15'te verilmiş ve hesaplanan ECSA değerleri Tablo 3.7'de gösterilmiştir. Elde edilen değerler doğrultusunda gücün arttıkça ECSA değerlerinin de arttığı ve en yüksek ECSA değerinin 700 W mikrodalga gücü ile sentezlenen PdCo/C katalizörün gösterdiği hesaplanmıştır.



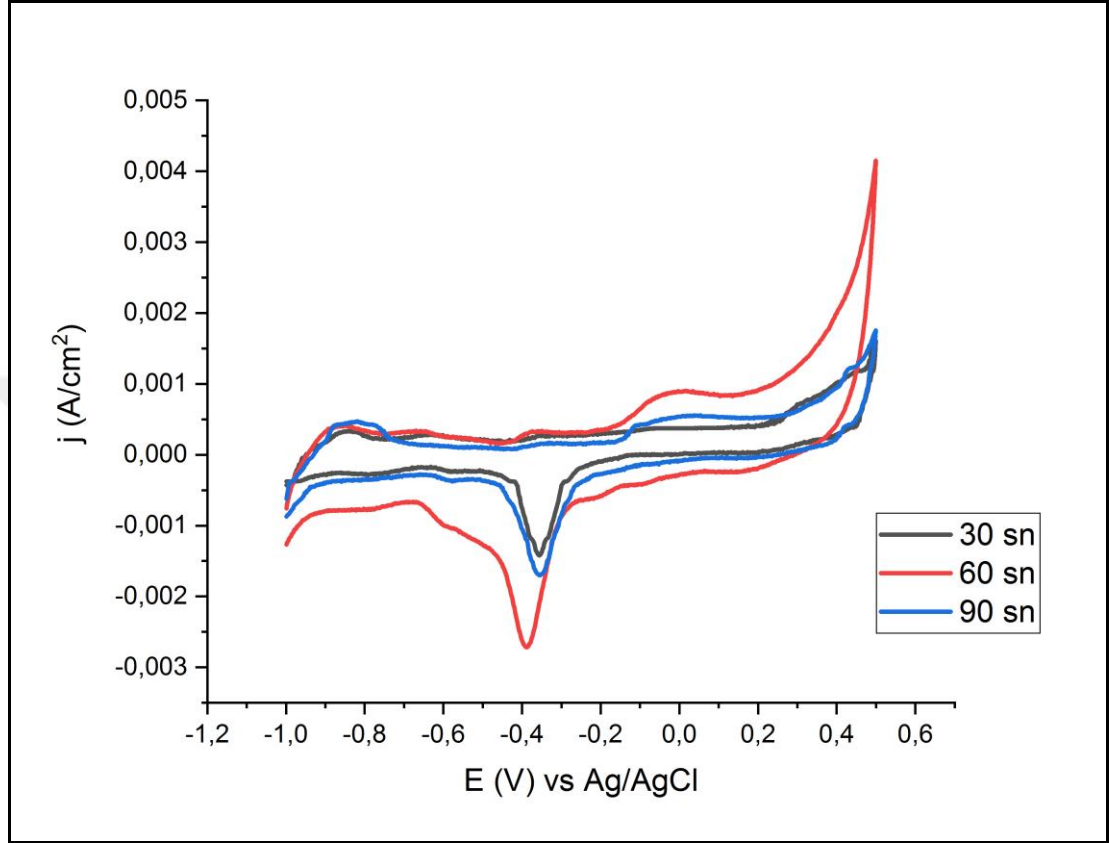
Şekil 3.15. Farklı mikrodalga gücünde hazırlanan PdCo/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemede kullanılan voltamogram grafiği (Elektrolit: 3M NaOH çözeltisi, çekim hızı: 20 mV/s)

Tablo 3.7. Reaksiyonun gerçekleştiği mikrodalga güç değerlerine göre ECSA verileri (Katalizör hazırlama koşulu; pH=10, t=60sn, P değişken)

Mikrodalga Gücü (W)	ECSA Değeri (cm ² /mg)
700	658,55
600	529,19
460	145,31

Mikrodalga gücünün optimum değerini bulduktan sonra reaksiyon süresinin ECSA değerlerine etkisini hesaplamak amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonların süreleri 30

sn, 60 sn ve 90 sn olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon sürelerinde sentezlenen katalizörlerin ECSA değerleri hesaplamasında kullanılan voltamogramları Şekil 3.16'da verilmiş ve hesaplanan ECSA değerleri Tablo 3.8'de gösterilmiştir.



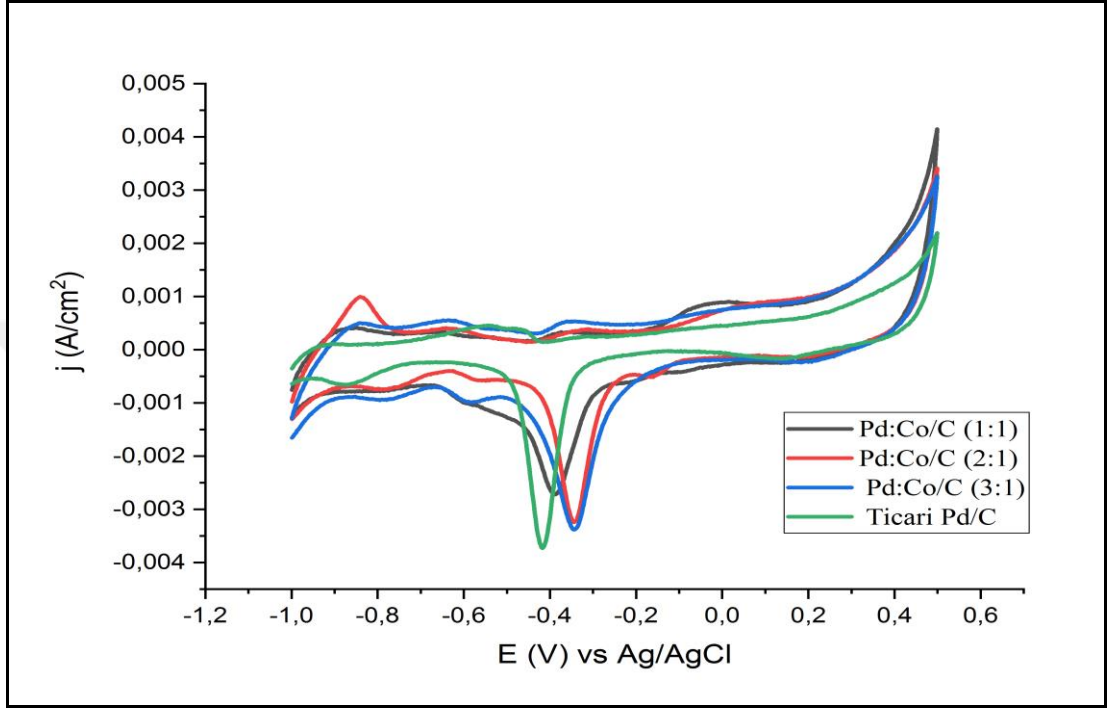
Şekil 3.16. Farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan PdCo/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemede kullanılan voltamogram grafiği (Elektrolit: 3M NaOH çözeltisi, çekim hızı: 20 mV/s)

Tablo 3.8. Reaksiyon süresine göre ECSA verileri (Katalizör hazırlama koşulu; pH=10, P=700W, t değişken)

Reaksiyon Süresi (sn)	ECSA Değeri (cm ² /mg)
30	265,29
60	658,55
90	382,58

Bu değerler incelendiğinde en yüksek ECSA değeri 60 sn reaksiyon süresi ile sentezlenen PdCo/C katalizörüne aittir. Reaksiyon süresinin artması önce ECSA değerini yükseltmiş, sonrasında ise reaksiyon kabında meydana gelen aşırı ısınma nedeniyle kümeleşmeye neden olmuş ve elektrokimyasal aktif yüzey alanı düşmüştür.

Hazırlanan katalizörlerin XRD desenleri ve ECSA değerleri doğrultusunda PdCo/C katalizörü için optimum koşullar belirlenmiştir. Reaksiyon çözeltisi pH'ı 10, mikrodalga gücü 700 W ve reaksiyon süresi 60 saniye ile Şekil 3.17'de gösterilen Pd_xCo₁/C katalizöründe metal oranları incelenmiştir.



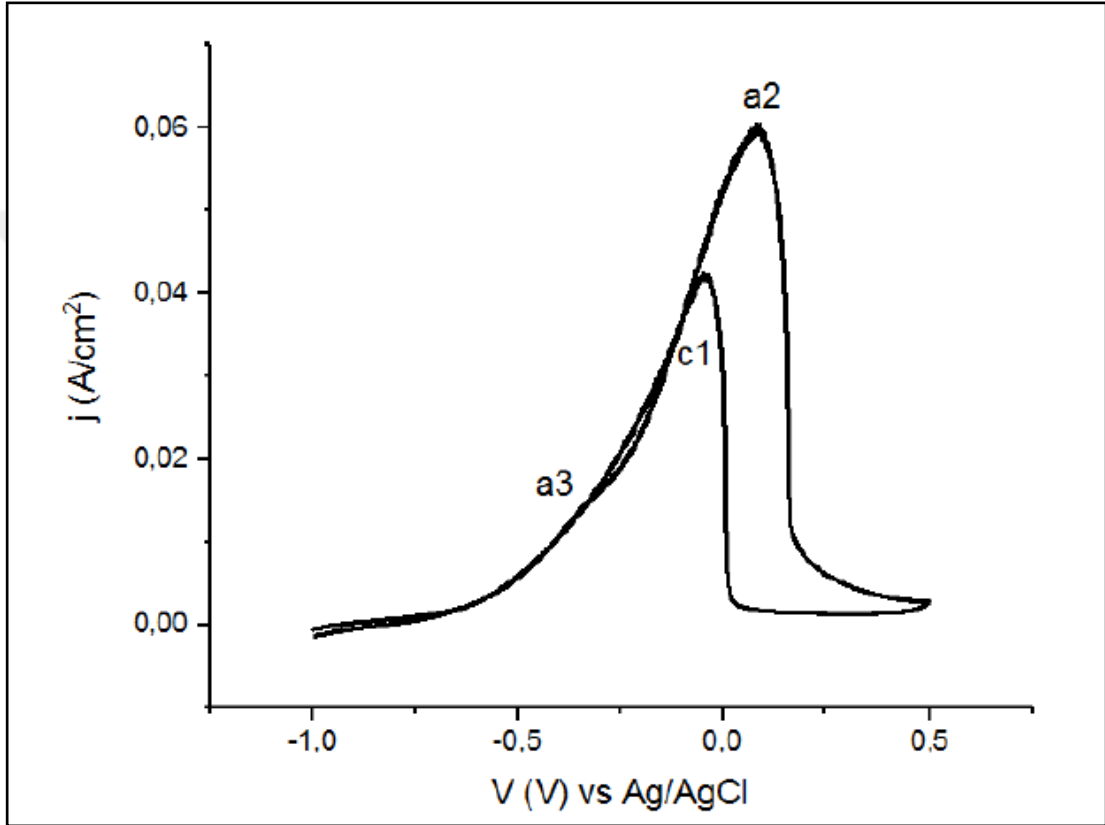
Şekil 3.17. Farklı metal oranlarıyla hazırlanan PdCo/C katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alan belirlemesinde kullanılan voltamogram grafiği (Elektrolit: 3M NaOH çözeltisi, çekim hızı: 20 mV/s)

Elde edilen voltamogram grafiği sonucunda hesaplanan ECSA verileri Tablo 3.9'da verilmiştir. Hazırlanan katalizörler arasında en yüksek ECSA değerine sahip katalizör Pd₃Co₁/C olarak hesaplanmıştır. Artan Pd miktarı ECSA değerlerini yükseltmiş ancak ticari Pd/C katalizörü değerine ulaşamamıştır.

Tablo 3.9. Farklı metal oranlarına göre ECSA verileri (Katalizör hazırlama koşulu; pH=10, P= 700W, t: 60 sn)

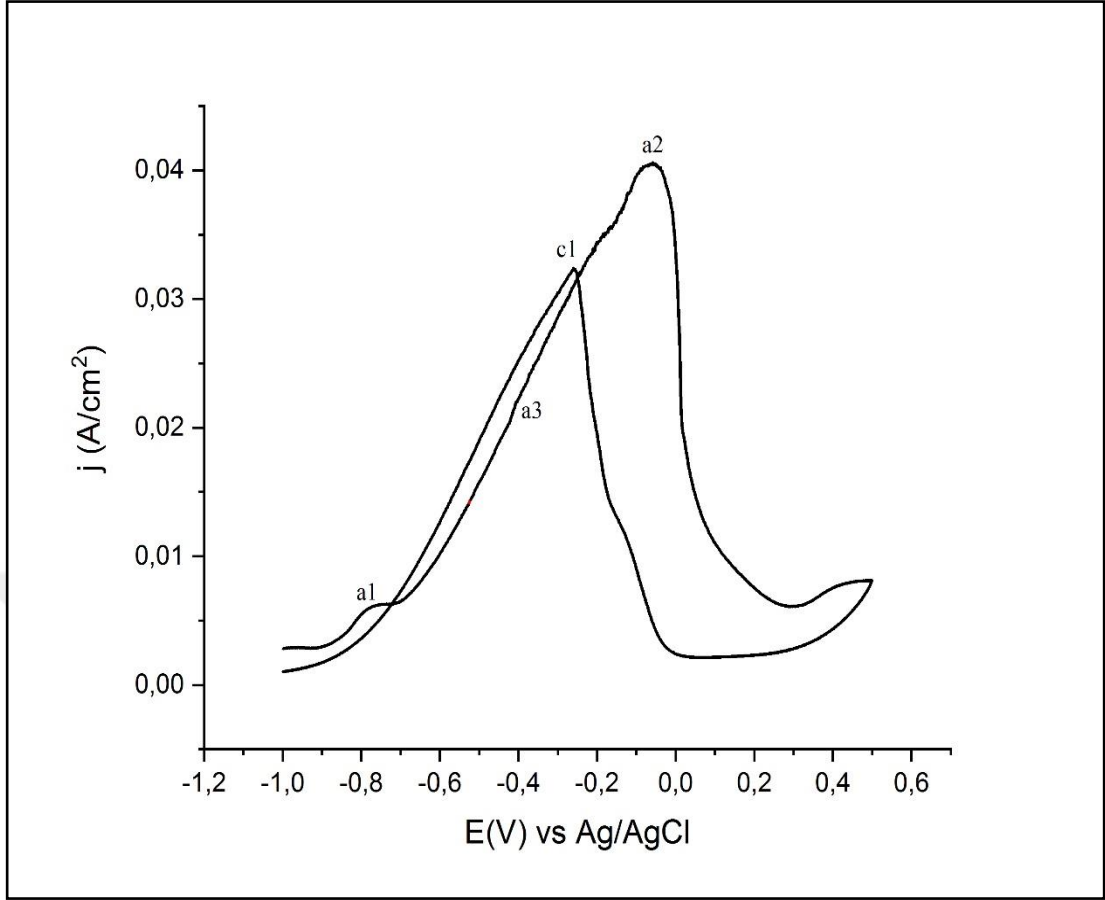
Reaksiyon Süresi (sn)	ECSA Değeri (cm ² /mg)
Ticari Pd/C	933,67
Pd ₁ Co ₁ /C	658,55
Pd ₂ Co ₁ /C	769,838
Pd ₃ Co ₁ /C	872,903

Sentezlenen katalizörlerin optimum parametrelerinin belirlenmesinin ardından Pd_xCo₁/C elektrokatalizörlerin BH₄⁻ oksidasyon reaksiyonunun (BOR) aktivitesini incelemek için CV çekimleri yapılmıştır. Elektrolit derişimi ve CV çekim hızı olarak Gozlu (2018) tezi kapsamında yaptığı çalışmalar sonucu uygun bulunan değerler kullanılmıştır. Tüm CV çekimlerinde hız 20 mV/sn ve elektrolit olarak 3 M NaOH+ 0,05 M NaBH₄ kullanılmıştır.



Şekil 3.18. Pd/C katalizörüne ait CV diyagramı (Çekim hızı: 20 mV/sn, elektrolit: 3 M NaOH+ 0,05 M NaBH₄) (Gözlü, 2018)

Gözlü (2018) tarafından poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C katalizörünün Şekil 3.18'de gösterilen CV diyagramında ileri yönde -0,4 V ile -0,25 V arasında çıkan a3 piki BH₄⁻ hidrolizi sonucunda oluşan BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon pikidir. 0,085 V civarında gözlenen a2 piki ise BH₄⁻ iyonuna ait doğrudan oksidasyon pikini ifade etmektedir. Dönüşümlü voltametri diyagramında geri yönde çıkan c1 piki ise katalizör yüzeyinde adsorbe olmuş olan BH₃OH⁻ oksidasyonuna ait piki göstermektedir (Gözlü, 2018).



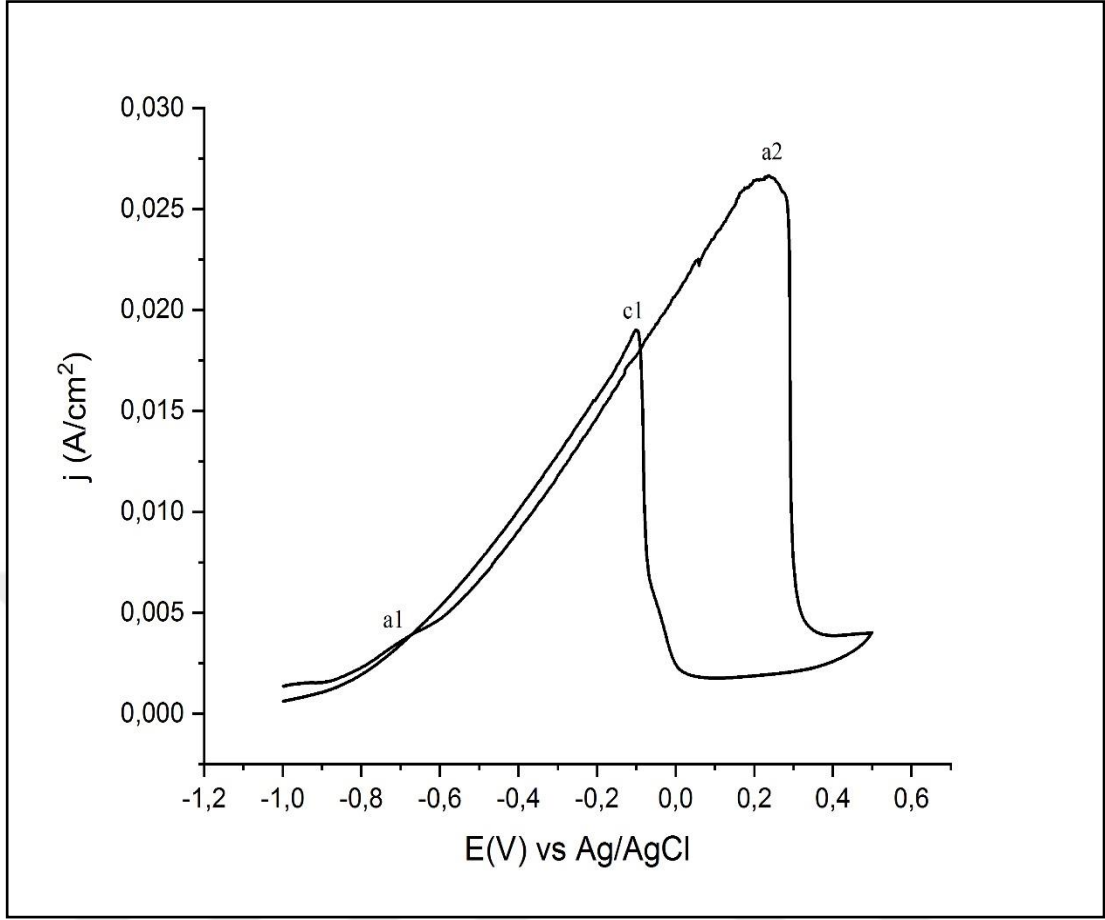
Şekil 3.19. Pd₁Co₁/C elektrokatalizörünün CV grafiği (Çekim hızı: 20 mV/s, elektrolit: 3M NaOH + 0,05M NaBH₄)

Pd₁Co₁/C elektrokatalizörüne ait Şekil 3.19’da gösterilmiş olan dönüşümlü voltametri (CV) diyagramında, ileri yöndeki ilk ve BH₄⁻ iyonunun hidrolizi sonucu oluşan H₂’ye ait olduğu düşünülen a1 piki -0,85 ile -0,7 V gözlenmiştir.

BH₄⁻ iyonunun hidrolizi sonucu oluşan BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon piki olduğu düşünülen a3 piki ise -0,4 ile -0,35 V aralığında gözlenmiştir.

BH₄⁻ iyonuna ait doğrudan oksidasyon piki olan a2 piki ise -0,05 V civarında gözlenmiş ve akım yoğunluğu 40,45 mA/cm² olarak bulunmuştur.

Dönüşümlü voltametrimin geri yönde katalizör yüzeyine adsorplanmış BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon pikini gösteren c1 piki ise -0,25 V civarında çıkmıştır.



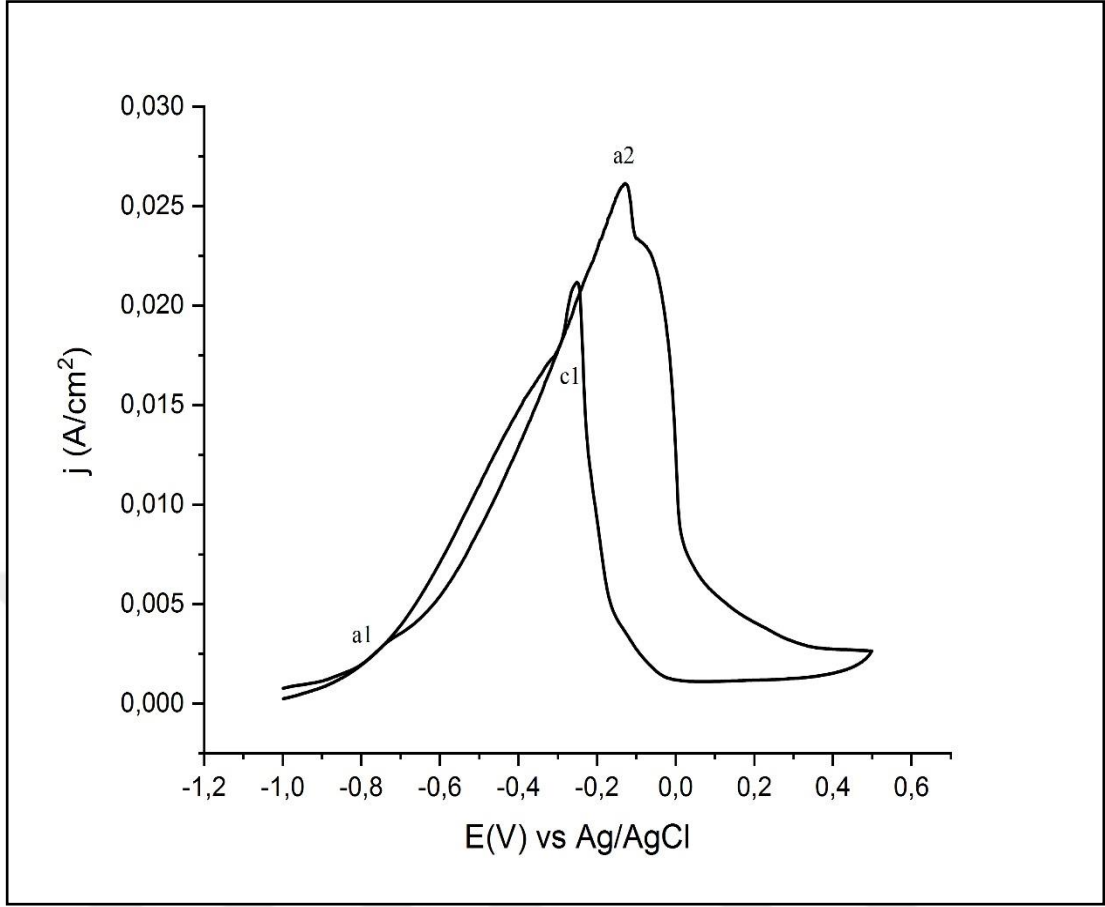
Şekil 3.20. Pd₂Co₁/C elektrokatalizörünün CV grafiği (Çekim hızı: 20 mV/s, elektrolit: 3M NaOH + 0,05M NaBH₄)

Pd₂Co₁/C elektrokatalizörüne ait Şekil 3.20’de gösterilen dönüşümlü voltametri (CV) diyagramında ise, ileri yönde gözlenen ve BH₄⁻ iyonunun hidrolizi sonucu oluşan H₂’ye ait olduğu düşünülen a1 piki -0,8 ile -0,6 V arasında çıkmıştır.

BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon piki olduğu düşünülen a3 piki Pd₂Co₁/C katalizörün dönüşümlü voltametri diyagramında gözlenmemiştir.

BH₄⁻ iyonuna ait doğrudan oksidasyon piki olan a2 piki ise +0,2 V civarında gözlenmiştir ve akım yoğunluğu 26,6 mA/cm² olarak elde edilmiştir.

Geri yöndeki akım incelendiğinde ise c1 piki -0,1 V civarında olup bu pikin katalizör yüzeyine adsorplanmış BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon pikini gösterdiği düşünülmüştür.

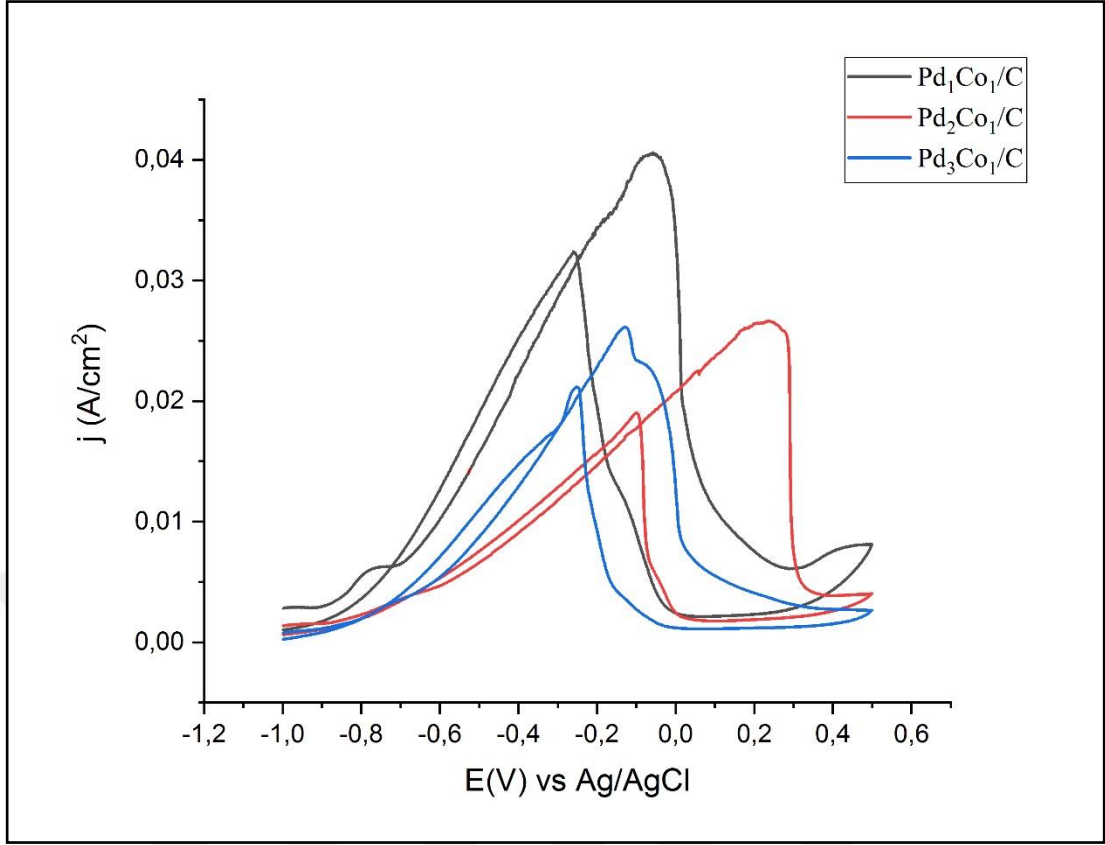


Şekil 3.21. Pd₃Co₁/C elektrokatalizörünün CV grafiği (Çekim hızı: 20 mV/s, elektrolit: 3M NaOH + 0,05M NaBH₄)

Pd₃Co₁/C elektrokatalizörün dönüşümlü voltametri (CV) grafiği incelendiğinde ise ileri yönde gözlenen ilk pik olan a1 piki -0,8 V ile -0,7 V arasında gözlenmiştir (Şekil 3.21).

BH₄⁻ iyonunun hidrolizi sonucu oluşan H₂'ye ait a1 pikinden sonra gözlenmesi beklenen ve BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon piki olduğu düşünülen a3 piki Pd₃Co₁/C için de gözlenmemiştir.

BH₄⁻ iyonuna ait doğrudan oksidasyon piki olan a2 piki ise -0,15 V civarında gözlenmiş ve akım yoğunluğu 26 mA/cm² olarak bulunmuştur. İleri yöndeki piklerin ardından geri yöndeki pikler incelenmiş ve Pd₃Co₁/C katalizörün yüzeyine adsorplanmış BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon pikine ait olduğu düşünülen c1 piki ise -0,25 V civarında çıkmıştır.

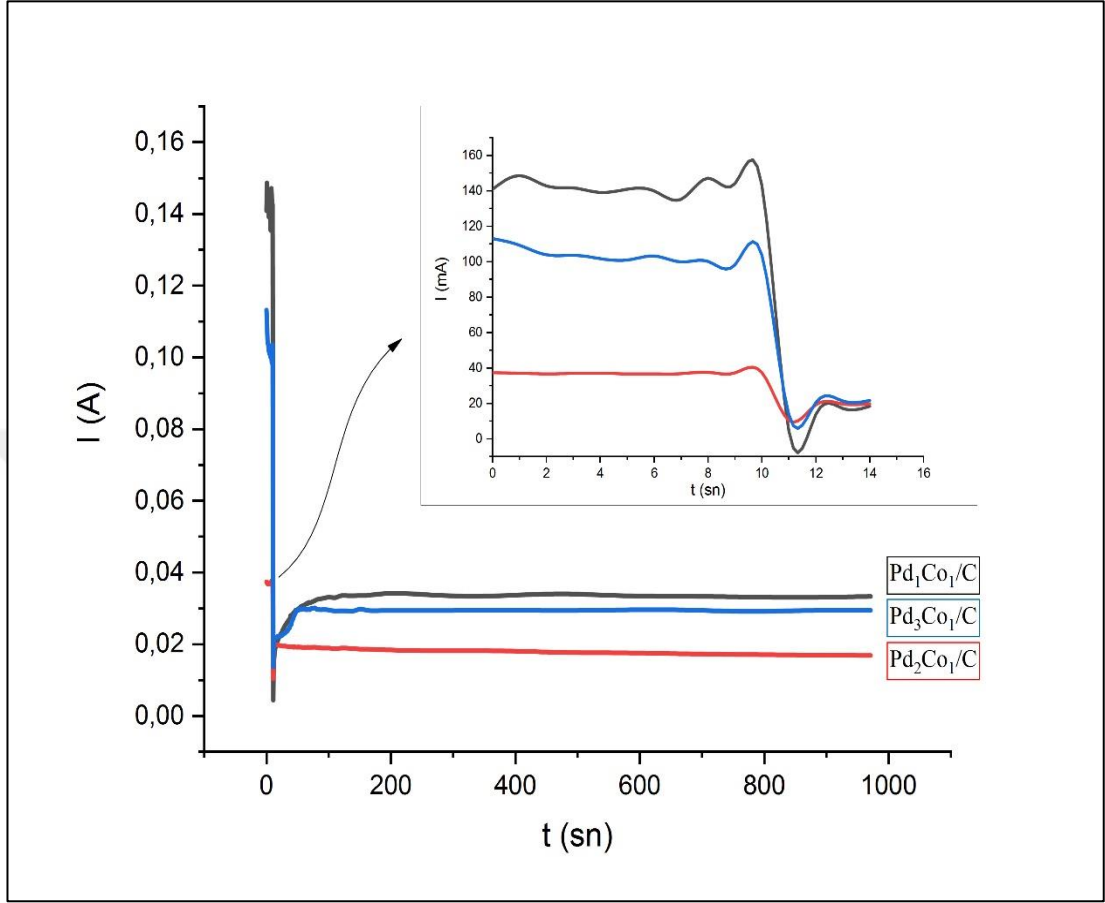


Şekil 3.22. Pd_xCo₁/C elektrokatalizörlerinin CV grafiği (Çekim hızı: 20 mV/s, elektrolit: 3M NaOH + 0,05M NaBH₄)

Pd_xCo₁/C elektrokatalizörlerinin dönüşümlü voltametri diyagramları incelendiğinde BH₄⁻ iyonuna ait doğrudan oksidasyonunda en yüksek akım yoğunluğu gösteren katalizör 40,45 mA/cm² ile Pd₁Co₁/C olmuştur (Şekil 3.22). Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörleri için bu değerler oldukça yakın bulunmuştur. Bunun nedeninin Pd₂Co₁/C katalizörü hazırlanma aşamasında kobalt asetatın yeterince indirgenememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD verileri incelendiğinde de Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizör yapıları benzer bulunduğundan, Pd₂Co₁/C katalizörü oranları istenen metal oranını sağlayamadığı söylenebilir. BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon piki olduğu düşünülen a3 piki ise yalnızca Pd₁Co₁/C katalizöründe gözlenmiş ve Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerinde gözlenmemiştir.

Pd_xCo₁/C elektrokatalizörlerinin 3M NaOH + 0,05M NaBH₄ elektrolit çözeltisi içinde 1,2 V ile -0,2V potansiyel aralığında 1000 saniyede gerçekleştirilen kronoamperometri analizinin sonuçları Şekil 3.23'te verilmiştir. Başlangıçta Pd₁Co/C katalizörü 148 mW/cm² ile en yüksek güç yoğunluğu göstermiştir. Pd₂Co/C katalizörü ise 37,41

mW/cm^2 ve $\text{Pd}_3\text{Co/C}$ ise $113,2 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğuna sahiptir. Katalizörlerin hepsinde zaman içinde güç yoğunluğunda ciddi bir düşüş yaşanmıştır.

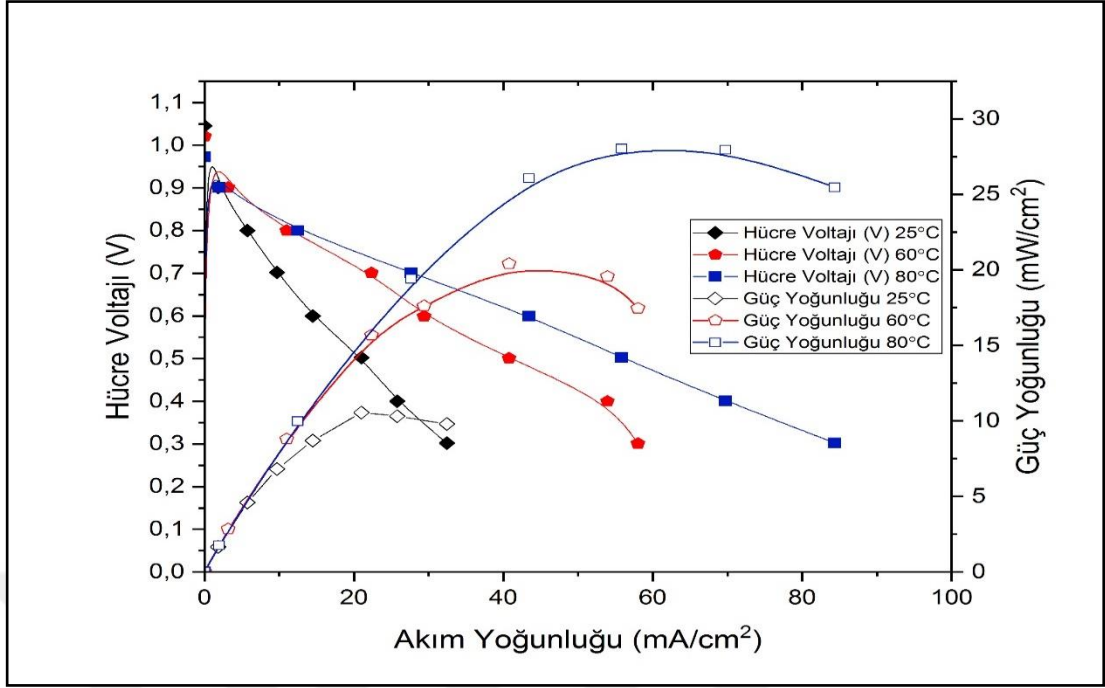


Şekil 3.23. $\text{Pd}_x\text{Co}_1/\text{C}$ katalizörlerinin $3\text{M NaOH} + 0,05\text{M NaBH}_4$ elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi grafiği

3.3. Tek Hücre Testleri

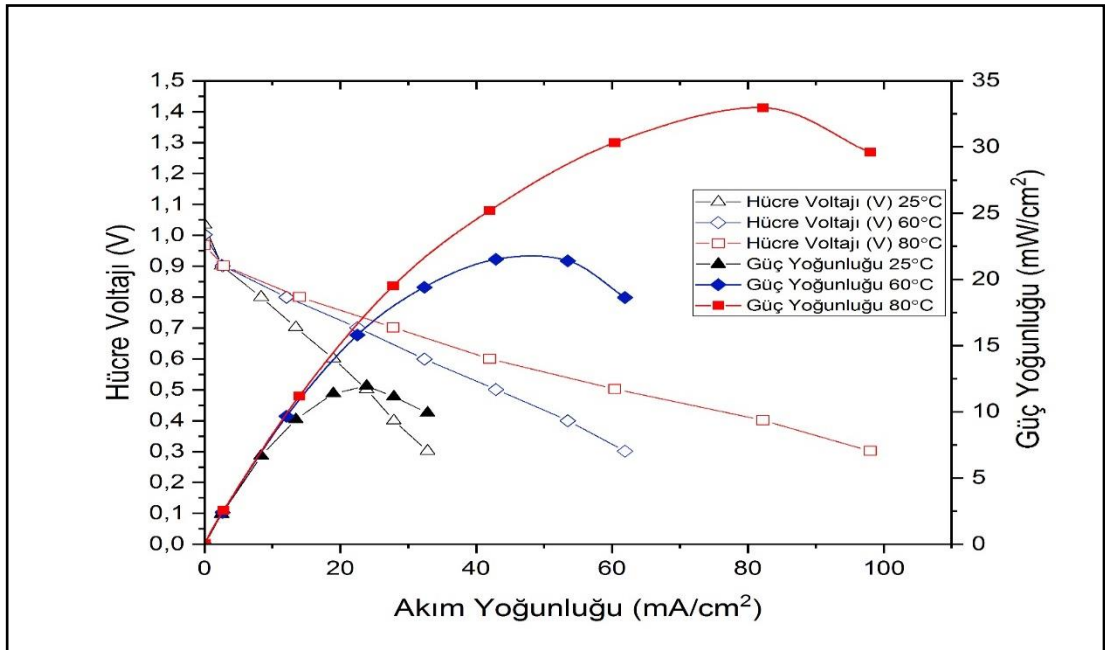
Bu tez kapsamında sentezlenen $\text{Pd}_x\text{Co}_1/\text{C}$ elektrokatalizörlerin DBFC tek hücre performans testi gerçekleştirilmiştir. Testlere başlamadan önce 4 saat boyunca 60°C 'de 4M NaOH çözeltisi ile şartlandırma yapılmıştır. Şartlandırma tamamlandıktan sonra performans testine geçilmiştir. Yakıt olarak % 4 NaOH %12 BH_4 sulu çözeltisi 3 mL/dk debiyle beslenmiş ve oksitleyici olarak $0,3 \text{ l/dk}$ debiyle kuru O_2 kullanılmıştır.

Tüm testlerde katot katalizörü olarak $0,723 \text{ mg/cm}^2$ yüklemeli Pt/C kullanılmış, hücre sıcaklıkları 25°C , 60°C ve 80°C 'de performans testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.24. Pd₁Co₁/C DBFC performans grafiği

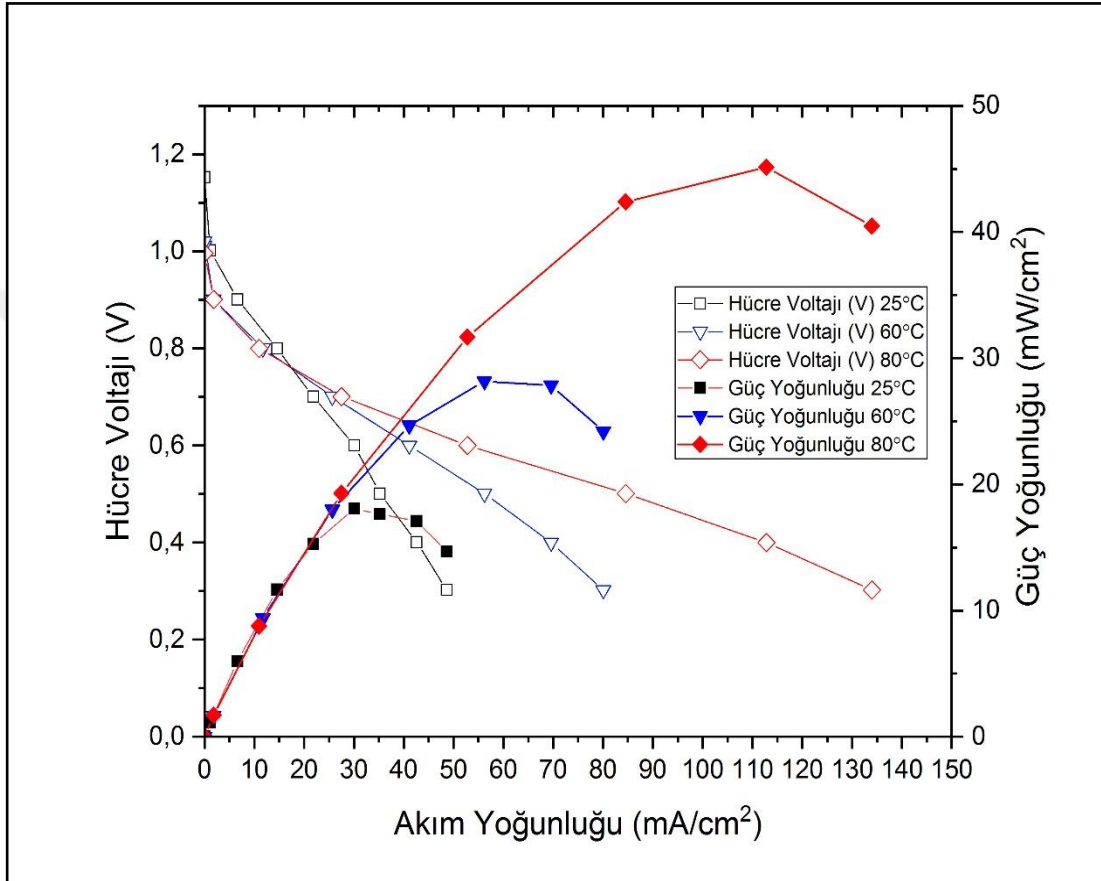
Şekil 3.24'te verilen sıcaklıklara bağlı Pd₁Co₁/C katalizörü tek hücre testi verileri incelendiğinde sıcaklık arttıkça güç yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir. Pd₁Co₁/C katalizörünün gösterdiği en yüksek güç yoğunluğu 80° C'de gerçekleştirilen tek hücre testinde elde edilmiş olup 28 mW/cm² olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.25. Pd₂Co₁/C DBFC performans grafiği

$\text{Pd}_2\text{Co}_1/\text{C}$ katalizörü tek hücre testi verileri incelendiğinde sıcaklık arttıkça güç yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.25).

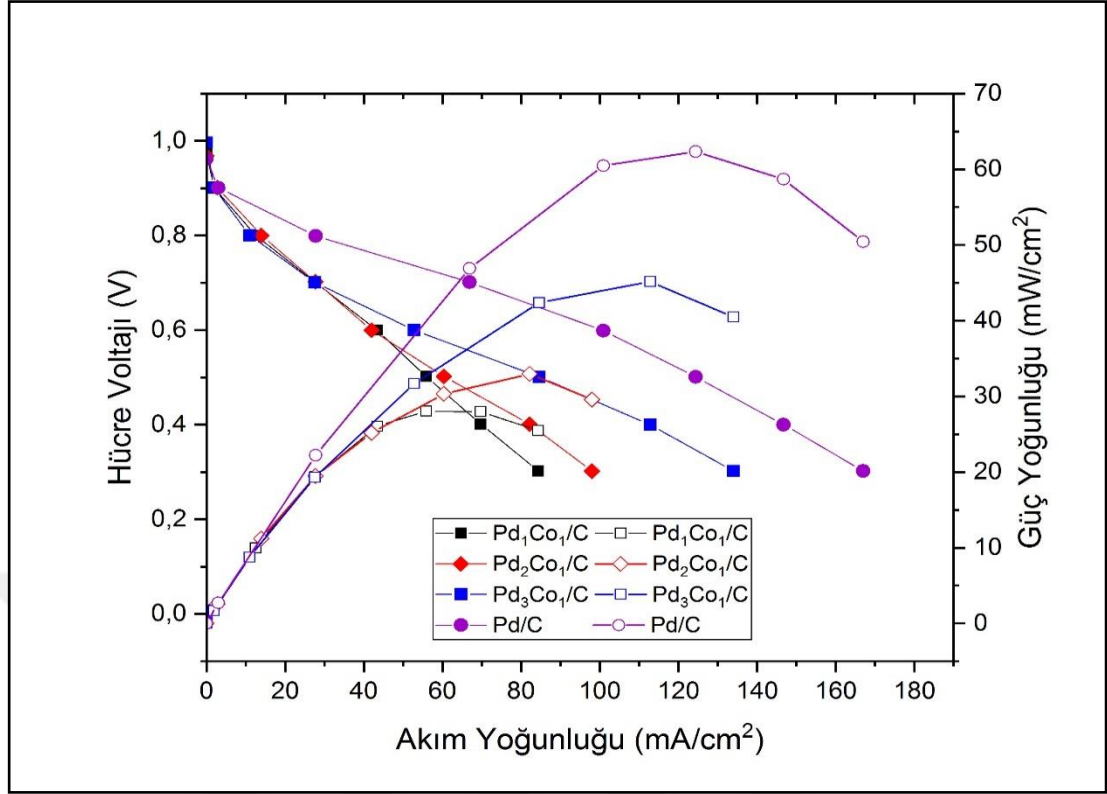
$\text{Pd}_2\text{Co}_1/\text{C}$ katalizörünün gösterdiği en yüksek güç yoğunluğu 80°C 'de gerçekleştirilen tek hücre testinde elde edilmiş olup $33\text{ mW}/\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.26. $\text{Pd}_3\text{Co}_1/\text{C}$ DBFC performans grafiği

$\text{Pd}_3\text{Co}_1/\text{C}$ katalizörü için yapılan tek hücre testi grafiği Şekil 3.26'da verilmiştir. Bu grafikteki veriler incelendiğinde sıcaklık arttıkça güç yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artması reaksiyonu ileri yönde kaydırarak akım yoğunluğu ve güç yoğunluğunun artmasını sağlamıştır.

$\text{Pd}_3\text{Co}_1/\text{C}$ katalizörünün gösterdiği en yüksek güç yoğunluğu 80°C 'de gerçekleştirilen tek hücre testinde elde edilmiş olup $45\text{ mW}/\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir.



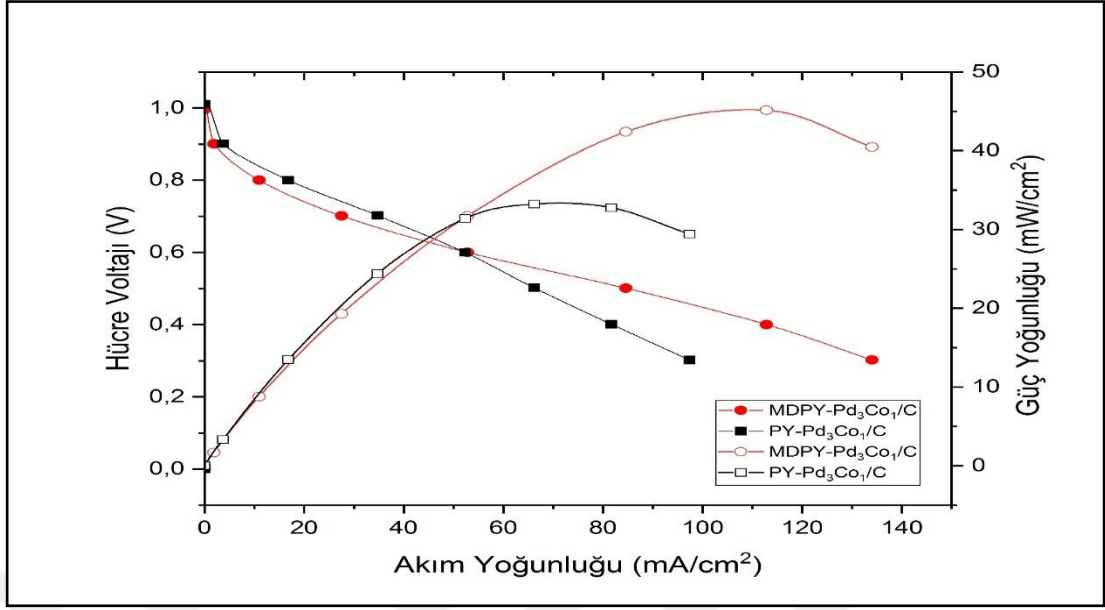
Şekil 3.27. Pd_xCo₁/C ve ticari Pd/C katalizörlerinin DBFC performans sonuçlarının karşılaştırma grafiği

80°C’de gerçekleştirilen tek hücre performanslarını karşılaştırmak için oluşturulan grafik Şekil 3.27’de verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerle elde edilen maksimum güç yoğunlukları ve akım yoğunluklarının değerleri ise Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10. Pd_xCo₁/C katalizörünün maksimum güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu tablosu

Katalizör	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
Pd ₁ Co ₁ /C	28	56
Pd ₂ Co ₁ /C	33	82
Pd ₃ Co ₁ /C	45	112

Alaşımdaki Pd oranı ile birlikte güç yoğunluğunun artması beklenmektedir. Ticari Pd/C katalizöründen sonra en yüksek güç yoğunluğu beklenildiği gibi Pd₃Co₁/C katalizörü ile elde edilmiştir. Elektrokimyasal aktif alanı Pd miktarı ile doğru orantılı olduğundan, alaşımdaki Pd miktarının artışı reaksiyonu ileri yöne kaydırarak borhidrür oksidasyon performansının artmasını sağlamıştır.



Şekil 3.28. Mikrodalga destekli poliöl yöntemiyle (MDPY) sentezlenen Pd₃Co₁/C ve geleneksel poliöl yöntemiyle (PY) hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörlerinin tek hücre performans karşılaştırma grafiği (Test Sıcaklığı: 80 °C)

Katalizör hazırlama metodunun borhidrür oksidasyon aktivitesine etkisini incelemek amacıyla poliöl yöntemiyle ve mikrodalga destekli poliöl yöntemiyle hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörlerin tek hücre anot performans testleri uygulanmıştır. Geleneksel poliöl yöntemi verileri için Gozlu (2018) tarafından hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörleri kullanılmıştır. Mikrodalga destekli Pd₃Co₁/C katalizörü ise bu tez kapsamında hazırlanmış olup, Pd₃Co₁/C katalizörlerinin performans karşılaştırma grafiği Şekil 3.28'de verilmiştir. Geleneksel poliöl yöntemiyle hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörü 1 mg/cm² yükleme ile maksimum güç yoğunluğu 33 mW/cm² elde edilirken, mikrodalga destekli poliöl yöntemiyle hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörü 0,8 mg/cm² yükleme ile 45 mW/cm² değerine ulaşılmıştır. Bu durum mikrodalga destekli poliöl yöntemiyle hazırlanmış Pd₃Co₁/C katalizörlerin elektrokimyasal aktif alanının daha yüksek olmasıyla açıklanabilmektedir. Geleneksel poliöl yöntemi ile katalizör hazırlama aşamasında yüksek sıcaklık ve reaksiyon süresinin artmasının sonucunda katalizör kümeleşmesine sebep olduğu düşünülmüş ve bu durum elektrokimyasal aktif alanı düşürmüştür. Mikrodalga destekli poliöl yöntemi ile katalizörlerin düşük sıcakta ve kısa sürede hazırlanabilmesi ise ECSA'yı arttırarak borhidrür oksidasyon reaksiyonunu ve performansını arttırmıştır.

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1.Sonuçlar

Yakıt pilleri teknolojilerinin gelişmesi ve ticarileşmesi için elektrokatalizörler hayati bir öneme sahiptir. Ancak maliyeti oldukça yüksek, yeterli elektrokatalitik aktivite ve yüksek dayanıklılık göstermeyen katalizörler, yakıt pili uygulamaları için engel teşkil etmektedir. Paladyum katalizörü ile sinerjik etki yaratabilecek metallerin ve desteklerin eklenmesi ile reaksiyon koşullarının uygun hale getirilmesi ile bu engellerin aşılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada doğrudan sodyum borhidrür yakıt pilleri için anot katalizörleri araştırılmış ve daha önce mikrodalga destekli poliol yöntemiyle denenmemiş PdCo/C elektrokatalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörler için uygun koşulları belirlemek için pH, mikrodalga gücü ve reaksiyon süresi parametreler incelenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra alaşım içindeki farklı Pd:Co metal oranları denenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve tek hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

Mikrodalga ışına altında poliol yöntemiyle hazırlanan PdCo/C katalizörlerinin yapısına etkisini incelemek amacıyla incelenen ilk parametre reaksiyon ortamının pH'ı olmuştur. XRD sonuçlarında pH:11 ve pH:12 reaksiyon ortamlarında amorf yapıların baskın olmasından dolayı pH:10'un uygun koşul olduğuna karar verilmiştir ve bu ortamda gerçekleşen mikrodalga ışına altında poliol reaksiyonu sonucu elde edilen katalizörün kristal boyutu 4,84 nm olarak hesaplanmıştır.

Mikrodalga gücünün katalizör yapısına etkisini incelemek amacıyla hazırlanan katalizörlerde 700W, 600 W ve 460 W mikrodalga güçleri denenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin XRD desenleri ve ECSA sonuçları incelendiğinde ise en uygun gücün 700 W olduğuna karar verilmiştir. Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutlar sırasıyla 4,84 nm, 5,24 nm ve 5,35 nm'dir.

ICP-OES sonuçlarına göre elde edilen kütlece Pd yüzdeleri ise sırasıyla % 8,54, % 9,95 ve % 8,13; Co yüzdeleri ise sırasıyla % 3,92, % 3,01 ve % 5,03'tür. XPS desenlerinden hesaplanan Co/Co_xO_y oranları sırasıyla 0,68, 0,98 ve 0,78 iken Pd/Pd_xO_y oranları ise 0,85, 1,542 ve 1,53'tür.

Mikrodalga destekli poliolsentezinde reaksiyon süresi kısa olduğu için oldukça önemli bir parametredir. Sürenin yapıya etkisi incelemek amacıyla 30 sn, 60 sn ve 90 sn reaksiyon süreleri gerçekleştirilmiş ve uygun süre olarak 60 sn bulunmuştur. Kristal boyutu 4,84 nm ile en düşük değer 60 saniye mikrodalga ışımada gerçekleştirilen poliolsentez reaksiyon sonucu elde edilen katalizör ile elde edilmiştir. Aynı zamanda en yüksek ECSA değeri olan 658,55 cm²/mg'a da bu süre ile ulaşılmıştır. ICP-OES sonuçlarına göre 60 sn ve 90 sn'de hazırlanan katalizörlerin kütlece Pd yüzdeleri sırasıyla % 8,54 ve % 8,75 ve kütlece Co yüzdeleri % 3,92 ve % 5,43'tür. XPS desenlerinden hesaplanan Co/Co_xO_y oranları sırasıyla 0,68 ve 0,65; Pd/Pd_xO_y oranları ise 0,85 ve 1,22'dir. Bu değerler reaksiyon süresi ile Co metalinin oksit formuna kaymasına neden olduğunu göstermektedir.

En uygun hazırlama koşulları pH (10), mikrodalga gücü (700W) ve reaksiyon süresi (60 sn) kullanılarak Pd_xCo₁/C elektrokatalizörleri hazırlanmıştır. Pd₃Co₁/C katalizörün kristal boyutu 3,92 nm, ECSA değeri 872,903 cm²/mg'dır. Pd₁Co₁/C, Pd₂Co₁/C Pd₃Co₁/C katalizörleri için ICP-OES sonuçlarında elde edilen kütlece Pd yüzdesi sırasıyla % 8,54, % 11,76 ve % 14,32; kütlece Co yüzdesi ise % 3,92, % 2,23 ve % 2,07'dir. XPS desenlerinden hesaplanan Co/Co_xO_y oranları sırasıyla 0,68, 0,89 ve 1,27; Pd/Pd_xO_y oranları ise 0,85, 1,68 ve 1,31'dir. Pd miktarının artışı ile Pd metalik formdan oksit forma geçmiş, Co miktarının azalmasıyla oksit forma geçiş azalmıştır.

İncelenen CV analizlerinde ise BH₄⁻ iyonuna ait oksidasyon reaksiyonu için en yüksek akım yoğunluğunu 40,45 mA/cm² ile Pd₁Co₁/C katalizörünü göstermiştir. Pd₂Co₁/C ve Pd₃Co₁/C katalizörlerinin CV grafiklerinde BH₃OH⁻ iyonuna ait oksidasyon piki olan a₃ pikine rastlanmamıştır.

Mikrodalga destekli poliolsenteziyle hazırlanan Pd_xCo₁/C elektrokatalizörlerinin DBFC'de tek hücre testleri gerçekleştirilmiş, en düşük kristal boyuta ve en yüksek ECSA değerine sahip Pd₃Co₁/C katalizörü 45 mW/cm² güç yoğunluğu ve 112 mA/cm² akım yoğunluğu ile en yüksek performansı göstermiştir.

Mikrodalga ışımanın poliol yöntemine etkisi incelendiğinde, klasik poliol yöntemiyle hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörün maksimum güç yoğunluğu 33 mW/cm² iken, mikrodalga ışıma altında hazırlanan Pd₃Co₁/C katalizörü için 45 mW/cm² olarak bulunması, mikrodalga destekli katalizör hazırlama yönteminin umut vadeden bir yöntem olduğunu göstermektedir.

4.2.Öneriler

Bu çalışma kapsamında yapılan deneyler ve testler sonucunda DBFC için katalitik aktivitesi daha yüksek ve kararlı PdCo/C elektrokatalizörlerin geliştirilmesi için öneriler sıralanmıştır.

Katalizörlerin sentezinde sürdürülebilir yöntemlerin geliştirilmesi, çevre dostu ve ekonomik alternatifler, duyarlılığın ve farkındalığın artmasından kaynaklanmaktadır. PdCo/C katalizörünün hazırlanma aşamasında çözücü olarak kullanılan 1,4 dioksan yerine daha alternatif bir solvent kullanılarak daha yeşil bir süreç elde edilebilir.

Mikrodalga destekli poliol sentezi için oldukça önemli bir parametre olan mikrodalga gücü ev tipi mikrodalga fırınlarda yetersiz kalmaktadır. Daha yüksek çıkış gücüne sahip laboratuvar tipi mikrodalga fırınların kullanılarak elde edilen katalizörlerin katalitik aktiviteleri incelenebilir.

Katalizör hazırlama reçetesinin istenilen Pd:Co oranlarında hazırlanabilmesi için modifiye edilmesi ve reaksiyon koşullarının değiştirilerek optimize edilmesi sağlanabilir.

PdCo/C katalizörünün DBFC tek hücre testleri sonucunda umut vadeden bir katalizör olarak bulunmuştur. Bu katalizörde destek olarak kullanılan karbon yerine yüzey alanı daha yüksek grafen, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), mezogözenekli karbon gibi destekler denenerek performans artışı sağlanabilir.

Literatürde oldukça az çalışılan Pd bazlı katalizörlerin BH₄⁻ oksidasyon kinetiği hakkındaki çalışmalar zenginleştirilerek DBFC yakıt pilinin geliştirilmesinde önemli bir adım atılabilir.

KAYNAKLAR

Amendola S. C., Onnerud P., Kelly M. T., Petillo P. J., Sharp-Goldman S. L., Binder M., A Novel High Power Density Borohydride-Air Cell, *Journal of Power Sources*, 1999, **84**, 130-133.

Antolini E., Palladium in Fuel Cell Catalysis, *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**, 915-931, DOI:10.1039/b820837a.

Balčiūnaitė A., Sukackienė Z., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L., Santos D., Norkus E., Employment of Au/Co and Au/CoB as Materials for Anodes in Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cells, *Chemija*, 2017, **28**(1), 21-27.

Behling N., H., *Fuel Cells Current Technology Challenges and Future Research Needs*, 1st ed., Elsevier, New York, 137-221, 2013.

Behmenyar G., & Akın A. N., Investigation of Carbon Supported Pd-Cu Nanoparticles as Anode Catalysts for Direct Borohydride Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2014, **249**, 239-246. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.10.063.

Bellardita M., Paola A. D., Yurdakal S., & Palmisano L., *Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes*, 1st ed., Elsevier, 2019, DOI:10.1016/B978-0-444-64015-4.00002-X.

Bihani M., Ansari T., Smith J., Ibrahim F., & Handa S., The Magical but Endangered Metal: Searching for Sustainable Palladium Catalysis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, DOI:10.1016/j.cogsc.2018.03.002.

Bock C., Halvorsen H., & MacDougall B., Catalyst Synthesis Techniques, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, 1st ed., Springer, Vancouver, 447-485, 2008.

Boyacı San F. G., Karadağ Ç., Osman O., & Okumuş E., Optimization of the Catalyst Loading for the Direct Borohydride Fuel Cell, *Energy*, 2016, **114**, 214-224, DOI:10.1016/j.energy.2016.07.158.

Blomen L., J., M., Mugerwa M., N., *Fuel Cell Systems*, 1st ed., Plenum Press, New York, 1993.

Cano M., Benito A., Maser W. K., & Urriolabeitia E. P., One-Step Microwave Synthesis of Palladium-Carbon Nanotube Hybrids with Improved Catalytic Performance, *Carbon*, 2011, **49**, 652-658. DOI:10.1016/j.carbon.2010.10.012.

Carroll K. J., Reveles U. J., Shultz M. D., Khanna S., & Carpenter E., Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach, *The Journal of Physical Chemistry*, 2011, **115**, 2656-2664. DOI:10.1021/jp1104196.

Centi G., Perathoner S., Catalysis and Sustainable (Green) Chemistry, *Catalysis Today*, 2003, **77**, 287-297.

Chatenet M., Micoud F., Roche I., Chainet E., Kinetics of Sodium Borohydride Direct Oxidation and Oxygen Reduction in Sodium Hydroxide Electrolyte, *Electrochimica Acta*, **51**, 5452-5458.

Cheng K., Jiang J., Kong S., Gao Y., Ye K., Wang G., Cao D., Pd Nanoparticles Support on rGO-C@TiC Coaxial Nanowires as a Novel 3D Electrode for NaBH₄ Electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 2943-2951. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.11.156.

Cimino S., Gerbasi R., Lisi L., Mancino G., Musiani M., Vázquez-Gómez L., Verlato E., Oxidation of CO and CH₄ on Pd-FeCr Alloy Foam Catalysts Prepared by Spontaneous Deposition, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **230**, 422-431. DOI:10.1016/j.cej.2013.06.077.

Demirci Ü., Thiourea a Poison for the Anode Metallic Electrocatalyst of the Direct Borohydride Fuel Cell, *Electrochimica Acta*, 2007a, **15**(52), 5119-5121. DOI:10.1016/j.electacta.2006.12.024.

Demirci Ü., Direct Borohydride Fuel Cell: Main Issues Met by the Membrane-Electrodes-Assembly and Potential Solutions, *Journal of Power Sources*, 2007b, **2**(172), 676-687, DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.05.009.

El-Deeb H., Bron M., Microwave-Assisted Polyol Synthesis of PtCu/Carbon Nanotube Catalysts for Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Journal of Power Sources*, 2014, DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.11.060.

Gasparotto L. H., Garcia A. C., Gomes J. F., Tremiliosi-Filho G., Electrocatalytic Performance of Environmentally Friendly Synthesized Gold Nanoparticles Towards the Borohydride Electro-Oxidation Reaction., *Journal of Power Sources*, 2012, **218**, 73-78. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.06.064.

Geng X., Zhang H., Ye W., Ma Y., Zhong H., Ni-Pt/C as Anode Electrocatalyst for a Direct Borohydride Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(2), 627-632. DOI:10.1016/j.jpowsour.2008.09.010.

Gharibi H., Golmohammadi F., Kheirmand M., Fabrication of MEA Based on Optimum Amount of Co in Pd_xCo/C Alloy Nanoparticles as a New Cathode for Oxygen Reduction Reaction in Passive Direct Methanol Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2013, **89**, 212-221, DOI:10.1016/j.electacta.2012.10.147.

Gökdoğan Şahin Ö., Pd/C Catalysts Synthesized by Microwave Assisted Polyol Method for Formic Acid Electro-Oxidation. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, 2017, **5**(3), 322-328, DOI:10.15317/Scitech.2017.92.

Gözlü C., Doğrudan NaBH₄ Yakıt Pili İçin Pd-Co Katalizörlerin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 521652.

Gyenge E., Atwan M., Northwood D., Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt-Alloys (Pt-Ir, Pt-Ni and Pt-Au) and Application for Direct Borohydride Fuel Cell Anodes, *Journal of Electrochemical Society*, 2006, **1**(153), A150-A158. DOI:10.1149/1.2131831.

Fernandez J. L., Walsh D., A., Bard A., J., Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Scanning Electrochemical Microscopy, *Journal of American Chemical Society*, 2005, **1**(127), 357-365, DOI:10.1021/ja0449729.

Hermann K., *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists* *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists*, 1st ed., Wiley, Weinheim, 2011.

Hosseini H., Mahyari M., Bagheri A., Shaabani A., Pd and PdCo Alloy Nanoparticles Supported on Polypropylenimine Dendrimer-Grafted Graphene: A Highly Efficient Anodic Catalyst for Formic Acid Oxidation. *Journal of Power Sources*, 2013, **247**, 70-77, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.08.061.

Hutchings G. J., Viedrine J. C., Heterogeneous Catalyst Preparation, *Basic Principles in Applied Catalysis*, 1st ed., Springer, Berlin, 217-255, 2004.

Indig M. E., Snyder R. N., Sodium Borohydride, An Interesting Anodic Fuel, *Journal of Electrochemical Society*, 1962, **109**(11), 1104-1106. DOI:10.1149/1.2425247.

Jiang T., Yan L., Meng Y., Xiao M., Wu Z., Tsiakaras P., Song S., Glucose Electrooxidation in Alkaline Medium: Performance Enhancement of PdAu/C Synthesized by NH₃ Modified Pulse Microwave Assisted Polyol Method, *Applied Catalysis B, Environmental*, 2014, DOI:10.1016/j.apcatb.2014.06.045.

Katsuki H., Komarneni S., Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Ag Powders, *Journal of Materials Research*, 2003, **18**(4), 747-750.

Keskin M., Karacasu M., Effect of Boron Containing Additives on Asphalt Performance and Sustainability Perspective, *Construction and Building Materials*, 2019, **218**, 434-447, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.133.

Kim D.-S., Kim J.-H., Jeong I.-K., Choi J.-K., Kim Y.-T., Phase Change of Bimetallic PdCo Electrocatalysts Caused by Different Heat-Treatment Temperatures: Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity, *Journal of Catalysis*, 2012, **290**, 65-78, DOI:10.1016/j.jcat.2012.03.001.

Kim J.-H., Kim H.-S., Kang Y.-M., Song M.-S., Rajendran S., Han S. C., Lee J. Y., Carbon-Supported and Unsupported Pt Anodes for Direct Borohydride Liquid Fuel Cells. *Journal of Electrochemical Society*, 2004, **7**(151), A1039-A1043, DOI:10.1149/1.1756351.

Komarneni S., Li, D., Newalkar B., Katsuki H., & Bhalla A., Microwave-Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles, *Langmuir*, 2002, **18**(15), 5959-5962. DOI:10.1021/la025741n.

Lam V. W., *Development of the Direct Borohydride Fuel Cell Anode*, Doktora Tezi, The University of British Columbia, Vancouver, 2012.

Lam V. W., Alfantazi A., Gyenge E. L., The Effect of Catalyst Support on the Performance of PtRu in Direct Borohydride Fuel Cell Anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, **39**(10). DOI:10.1007/s10800-009-9875-5

Liu B. H., Li Z. P., Suda S., Anodic Oxidation of Alkali Borohydrides Catalyzed by Nickel. *Journal of Electrochemical Society*, 2003, **3**(150), A398-A402.

Ma J., Sahai Y., Direct Borohydride Fuel Cells-Current Status, Issues, and Future Directions, *Anion Exchange Membrane Fuel Cells*, 1st ed., 249-282, 2018.

Ma J., Choudhury N. A., Sahai Y., A Comprehensive Review of Direct Borohydride Fuel Cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 183-199. DOI:10.1016/j.rser.2009.08.002.

Maheswari S., Karthikeyan S., Murugan P., Sridhar P., Pitchumani S., Carbon-Supported Pd-Co as Cathode Catalyst for APEMFCs and Validation of DFT, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 9683–9695, DOI:10.1039/c2cp40655a.

Mekhilef S., Saidur R., Safari A., Comparative Study of Different Fuel Cell Technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, **16**, 981-989, DOI:10.1016/j.rser.2011.09.020.

Mirkin M., V., Yang H., Bard A., J., Borohydride Oxidation at a Gold Electrode, *Journal of Electrochemical Society*, 1992, **139**, 2212-2217.

Morales-Acosta D., Morales-Acosta M., Godinez L., Álvarez-Contreras L., Duron-Torres S., Ledesma-García J., Arriaga L., PdCo supported on Multiwalled Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst in a Microfluidic Formic Acid Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9270-9275. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.07.064.

Motshekga S., Pillai S., Ray S., Jalama K., & Krause R., Recent Trends in the Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes and Their Applications, *Journal of Nanomaterials*, 2012, DOI:10.1155/2012/691503

Oh T. H., Jang B., Kwon S. Electrocatalysts Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 6977-6986, DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.02.117

Olu P. Y., *Study of the Anode of the Direct Borohydride Fuel Cell*. Doktora Tezi, Université de Liège, Chemical Engineering, Liège, 2015.

Pan Z., F., An L., Zhao T., S.; Tang Z., K., Advances and Challenges in Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, **66**, 141-175, DOI: 10.1016/j.pecs.2018.01.001.

Pham H. Q., Huynh T. T., Nguyen A. V., Mai A. T., Phan V., Bach L. G., Ho V. T., Comparison the Rapid Microwave-Assisted Polyol Route and Modified Chemical Reduction Methods to Synthesize The Pt Nanoparticles on the $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ Support, *Solid State Phenomena*, 2018, **279**, 181-186, DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.279.181.

Poliakoff M., Fitzpatrick J. M., Farren T. R., Anastas P., Green Chemistry: Science and Politics of Change, *Science* 2002, **297**, 807-810.

Rahul R., Singh R. K., Neergat M., Effect of Oxidative Heat-Treatment on Electrochemical Properties and Oxygen Reduction Reaction (ORR) Activity of Pd-Co Alloy Catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, **712**, 223-229. DOI:10.1016/j.jelechem.2013.11.011.

Rathi A. K., Gawande M., Microwave-Assisted Synthesis - Catalytic Applications in Aqueous Media, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, DOI:10.1016/j.ccr.2015.01.011.

Santos D., Sequeira C., Sodium Borohydride as a Fuel for the Future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 3980-4001, DOI:10.1016/j.rser.2011.07.018.

Sarikaya Y., *Fizikokimya*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.

Serov A., Nedoseykina T., Shvachko O., Kwak C., Effect of Precursor Nature on the Performance of Palladium-Cobalt Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 175-180. DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.06.087.

Sharma G., Kumar D., Kumar A., Al-Muhtaseb A. H., Pathania D., Naushad M., Mola G. T., Revolution From Monometallic to Trimetallic Nanoparticle Composites, Various Synthesis Methods and Their Applications: A Review. *Materials Science and Engineering C*, 2017, **71**, 1216-1230, DOI:10.1016/j.msec.2016.11.002.

Sheng G., Chen J., Ye H., Hu Z., Fu X.-Z., Sun R., Wong C.-P., Hollow PdCo Alloy Nanospheres with Mesoporous Shells as High-Performance Catalysts for Methanol Oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, DOI:10.1016/j.jcis.2018.03.039.

Shenk A., Cermenek B., Hacker V., *Fuel Cells and Hydrogen*, Elsevier, 1st ed., Graz, 91-115, 2018.

Simões M., Baranton S., Coutanceau C., Influence of Bismuth on the Structure and activity of Pt and Pd Nanocatalysts for the Direct Electrooxidation of $NaBH_4$, *Electrochimica Acta*, 2010, **56**, 580-591, DOI:10.1016/j.electacta.2010.09.006.

Teichert J., Heise M., Chang J.-H., Ruck M., Refinement of the Microwave-Assisted Polyol Process for the Low-Temperature Synthesis of Intermetallic Nanoparticles, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, DOI:10.1002/ejic.201700966.

Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., General Principles of Sol-Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2013, **31**, 456-476.

URL-1:<https://www.arcelik.com.tr/content/dam/arcelik-tr/arcelikTurkeyProductCatalog/commerce/global/5374-Beyaz-Esya/5394-Mikrodalga-Firin/8849361100-MD-674/tr-TR-201712280737253-User-Manual---Filetr-TR.pdf>, Ziyaret tarihi: 30 Mayıs 2019.

Verma A., Basu S., Direct Use of Alcohols and Sodium Borohydride as Fuel in an Alkaline Fuel Cell, *Journal of Power Science*, 2005, **2**(145), 282-285, DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.11.071.

Wang D., Xin H. L., Yu Y., Wang H., Rus E., Muller D. A., Abruña H., Pt-Decorated PdCo@Pd/C Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Society*, 2010, **132**, 17664-17666. DOI:10.1021/ja107874u.

Wang L., Ma C.-A., Mao X., LmNi_{4.78}Mn_{0.22} Alloy Modified with Si Used as Anodic Materials in Borohydride Fuel Cells. *Journal of Alloys and Compounds* 2005, **397**, 313-316. DOI:10.1016/j.jallcom.2005.01.044.

Wang W., Zheng D., Du C., Zou Z., Zhang X., Xia B., Akins D. L., Carbon-Supported Pd-Co Bimetallic Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Journal of Power Sources*, 2007, **167**, 243-249. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.02.013.

Wang Y., Balbuena P. B., Design of Oxygen Reduction Bimetallic Catalysts: Ab-Initio-Derived Thermodynamic Guidelines, *The Journal of Physical Chemistry*, 2005, **109**(40), 18902-18906. DOI:10.1021/jp0543779.

Wang Y., Wang X., Li C. M., Electrocatalysis of Pd-Co Supported on Carbon Black or Ball-Milled Carbon Nanotubes Towards Methanol Oxidation in Alkaline Media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**, 229-234. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.06.024.

Wee J.-H., Comparison of Sodium Borohydride as a Fuel for Proton Exchange Membrane, *Journal of Power Science*, 2006, **160**(2), 329-339, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.01.036.

Wee J.-H., Which Type of Fuel Cell is More Competitive for Portable Application: Direct Methanol Fuel Cells or Direct Borohydride Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 2006, **161**, 1-10, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.07.032.

Wei Y.-C., Liu C.-W., Chang Y.-W., Lai C.-M., Lim P.-Y., Tsai L.-D., Wang K.-W., The Structure-Activity Relationship of Pd-Co/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, **35**, 1864-1871, DOI:10.1016/j.ijhydene.2009.11.101.

Wei Y.-C., Liu C.-W., Lee H.-W., Chung S.-R., Lee S.-L., Chan T.-S., Wang K.-W., Synergistic Effect of Co Alloying and Surface Oxidation on Oxygen Reduction Reaction Performance for the Pd Electrocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 2011, **36**, 3789-3802. DOI:10.1016/j.ijhydene.2010.12.098.

Wilberforce T., Alaswad A., Palumbo A., Dassisti M., Olabi A., Advances in Stationary and Portable Fuel Cell Applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, **41**, 16509-16522, DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.02.057.

Wisniewski C., Denicolo I., Hümmelgen I., Electrochemically Deposited Cobalt Thin Films on p-Type Silicon and Its Characterization, *Journal of Electrochemical Society*, 1995, **142**(11), 3889-3892.

Xiao H., Fu Z., Chen K., Long Q., Deng Y., Xie K., Preparation of Broccoli-like Ferromagnetic Cobalt Microstructures with Superior Coercivity via an Aqueous Reduction Strategy, *Royal Society of Chemistry*, 2016, **6**, 66152–66160, DOI:10.1039/c6ra11198j.

Xie Q., He W., Yu, S., Chen X.-Y., Zhang X., Shen Y., Sensitive Sensors for Amperometric Detection of Nitrite Based on Carbon-Supported PdNi and PdCo Bimetallic Nanoparticles, *Royal Society of Chemistry*, 2014, DOI:10.1039/c4ay01461h.

Yi L., Hu Y., Fei J., Li J., Yang C., Wang X., Carbon Supported Pd-Co Nanocatalyst as Highly Active Anodic Electrocatalyst for Direct Borohydride/ Hydrogen Peroxide Fuel Cells, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, **23**(6), 1739-1748, DOI: 10.1007/s10008-019-042697

Zhiani M., Mohammadi I., Performance Study of Passive and Active Direct Borohydride Fuel Cell Employing a Commercial Pd Decorated Ni–Co/C Anode Catalyst, *Fuel*, 2016, **166**, 517-525, DOI:10.1016/j.fuel.2015.11.016.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Bekler E., Akın A. N., Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi ile Pd-Co/C Katalizörünün Sentezi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, 26-28 Nisan 2019.



ÖZGEÇMİŞ

1992 senesinde Kocaeli'nde doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Kocaeli'nde tamamladı. 2015 senesinde Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2015-2016 eğitim yılının bahar döneminde aynı bölümde yüksek lisans eğitimine başladı.

