İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

Pt ve Sn BAZLI İKİLİ ve ÜÇLÜ NANO BOYUTTA ELEKTROKATALİZÖRLERİN PEM YAKIT HÜCRELERİNDE OKSİJENİN İNDİRGENMESİ İÇİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beril AKAYDIN

Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji

Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

Pt ve Sn BAZLI İKİLİ ve ÜÇLÜ NANO BOYUTTA ELEKTROKATALİZÖRLERİN PEM YAKIT HÜCRELERİNDE OKSİJENİN İNDİRGENMESİ İÇİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beril AKAYDIN
(301081005)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen KADIRGAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Esma SEZER (İTÜ)
Doç. Dr. Nilgün YAVUZ (İTÜ)

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gösterdiği yardım ve desteklerinden dolayı değerli tez danışmanım Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma öncesinde ve süresinde deneyimlerini ve bilgi birikimini paylaşarak her konuda bana destek olup yol gösteren çalışma arkadaşlarım doktora öğrencisi Sibel ÖZENLER ve yüksek lisans öğrencisi Nihat ŞAHİN'e verdikleri emeklerinden ötürü teşekkür ederim.

TGA, TEM ve XRD analizlerimi gerçekleştiren Poitiers Üniversitesi Öğretim Görevlileri'nden Prof. Dr. Jean-Michel LÉGER ve Dr. Teko W. NAPPORN'a, TEM analizlerimi yapabilmemi sağlayan İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Görevlisi Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve analizleri yaparak bilgi paylaşımında bulunan doktora öğrencisi Aziz GENÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans çalışması TÜBİTAK 109T608 no'lu proje kapsamında desteklendiği için TÜBİTAK BİDEB'e ve yüksek lisans tezimi projelendirme şansı verdikleri ve destekleri için İTÜ BAP Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte maddi ve manevi olarak yanımda olup destek veren aileme ve dostlara teşekkür ederim.

Haziran 2011 Beril AKAYDIN

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
1.1 Genel Bilgiler ve Literatür Çalışması 4
1.1.1 Elektrokimyasal karakterizasyon 4
1.1.2 Katalizörler üzerinde sıcaklığın etkisi 4
1.1.3 Kronoamperometri 5
1.1.4 Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi 6
1.1.5 Elektrokatalizörler 10
1.1.6 Katalizör destek malzemeleri 12
1.1.7 Sentez yöntemi 13
2. DENEYSEL YÖNTEM ve KOŞULLAR **15**
2.1 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Ekipmanlar 15
2.1.1 Elektrokimyasal karakterizasyon 16
2.1.2 Çalışma elektrotu 18
2.1.3 Yardımcı elektrot 19
2.1.4 Referans elektrot 19
2.2 Fiziksel Karakterizasyon 19
2.3 Çalışma Koşulları 21
2.3.1 Katalizörlerin sentezi 21
2.3.2 Kullanılan malzemeler 22
2.3.3 Çalışma elektrotunun hazırlanması 22
3. SONUÇLAR **25**
3.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon 25
3.1.1 Aktif yüzey alanı hesaplamaları 26
3.1.2 Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda katalitik aktivite 28
3.1.3 Katalizörler üzerinde sıcaklığın etkisinin incelenmesi 32
3.1.3.1 Pt/C katalizörüne sıcaklığın etkisi 32
3.1.3.2 PtSn/C katalizörüne sıcaklığın etkisi 33
3.1.3.3 PtSnNi/C katalizörüne sıcaklığın etkisi 33
3.1.3.4 PtSnCo/C katalizörüne sıcaklığın etkisi 34
3.1.4 Oksijenin indirgenmesinde etanol seçiciliği 35
3.1.5 Kronoamperometrik ölçümler 37

3.2 Fiziksel Karakterizasyon 40
3.2.1 TEM analizi 40
3.2.2 XRD analizi 42
3.2.3 TGA analizi.....43
4. YORUMLAR.....45
KAYNAKLAR.....47
ÖZGEÇMİŞ……..53

KISALTMALAR

AYA : Aktif Yüzey Alanı
CNTs : Carbon Nano Tubes
CV : Cyclic Voltammetry
DEFC : Direct Ethanol Fuel Cell
DEG : Diethylene glycol
GYA : Gerçek Yüzey Alanı
HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy
LSV : Linear Sweep Voltammetry
MEA : Membrane Electrode Assembly
NHE : Normal Hydrogen Electrode
OİR : Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RDE : Ring Disk Electrode
RRDE : Rotating Ring Disk Electrode
SHE : Standard Hydrogen Electrode
TEM : Transmission Electron Microscopy
TGA : Thermal Gravimetric Analysis
XRD : X-ray Diffraction
YH : Yakıt Hücresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Anot ve katot reaksiyonları ile elektrolitte net iyon transferi 2
Çizelge 1.2 : Çeşitli karbon siyahı destek malzemeleri. AS: asetilen siyahı, YS: yağ banyosu siyahı……..……12

Çizelge 3.1 : Pt bazlı katalizörlere ait yük değerleri, elektrot gerçek yüzey alanı, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve pürüzlülük değerleri 28
Çizelge 3.2 : Pt bazlı katalizörlere ait transfer edilen elektron sayıları, değişim akım, limit akım yoğunlukları ve Tafel eğim değerleri 32
Çizelge 3.3 : Katalizörlerin ΔH* aktivasyon enerjilerinin karşılaştırması 34
Çizelge 3.4 : Katalizörler üzerinde oksijenin difüzyon katsayıları 40
Çizelge 3.5 : Katalizörlere ait X ışını kırılımı analizi 43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Yakıt hücresinde gerçekleşen kayıplar 3
Şekil 1.2 : $Pt_3Sn(111)$ yüzeyinde oksijenin ayrışmasına ait enerji diyagramı 5
Şekil 1.3 : OİR basamaklarının basitleştirilmiş gösterimi 7
Şekil 1.4 : OİR mekanizması 8
Şekil 1.5 : Griffiths modeli 9
Şekil 1.6 : Katot elektrot yapısı 10
Şekil 1.7 : Mikrodalga sistemi 14

Şekil 2.1 : 5 boyunlu elektrokimyasal hücre 15
Şekil 2.2 : Çalışmalarda kullanılan elektrot yapısı 18
Şekil 2.3 : Farklı dönme hızında akım-potansiyel eğrileri 19
Şekil 2.4 : Platinin standart voltamogramı 0.1M $HClO_4$, 20ºC, v=50mV.s^{-1} 23

Şekil 3.1 : %40 metal içeren Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerin 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de döngüsel voltametrileri 25
Şekil 3.2 : PtSn/C katalizörüne ait 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de 0 – 0.6 V potansiyelde alınmış döngüsel voltametrisi 27
Şekil 3.3 : %40 metal içerikli PtSn/C (3:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de dönme hızının fonksiyonu olarak OİR aktiviteleri 28
Şekil 3.4 : PtSn/C katalizörüne ait Koutecky-Levich doğruları 29
Şekil 3.5 : PtSn/C katalizörüne ait limit akım eğrisi 29
Şekil 3.6 : PtSn/C katalizörüne ait Tafel eğrisi 30
Şekil 3.7 : %40 metal içeren Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerinin 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de OİR eğrileri 30
Şekil 3.8 : %40 metal içeren Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerinin 20ºC'de Tafel grafikleri 31
Şekil 3.9 : Pt/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi b) Arrhenius grafiği 33
Şekil 3.10 : PtSn/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi b) Arrhenius grafiği 33
Şekil 3.11 : PtSnNi/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi b) Arrhenius grafiği 34

Şekil 3.12 : PtSnCo/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi b) Arrhenius grafiği 34
Şekil 3.13 : Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerinin 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında a) 35ºC'de b) 50ºC'de OİR aktiviteleri 35
Şekil 3.14 : Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörlerinin 0.1 M EtOH + 0.1 M $HClO_4$ içinde a) O_2 ortamında b) N_2 ortamında aktivasyon karşılaştırması 36
Şekil 3.15 : Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörlerinin 1 M EtOH + 0.1 M $HClO_4$ içinde a) O_2 ortamında b) N_2 ortamında aktivasyon karşılaştırması 36
Şekil 3.16 : PtSn/C (3:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de farklı potansiyellerde alınmış kronoamperometrik ölçümleri 38
Şekil 3.17 : PtSn/C katalizörü için Cottrell grafiği.....38
Şekil 3.18 : PtSnNi/C (2:1:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de farklı potansiyellerde alınmış kronoamperometrik ölçümleri....38
Şekil 3.19 : PtSnNi/C katalizörü için Cottrell grafiği 39
Şekil 3.20 : %40 metal içerikli PtSnCo/C (2:1:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de farklı potansiyellerde alınmış kronoamperometrik ölçümleri 39
Şekil 3.21 : PtSnCo/C katalizörü için Cottrell grafiği.....39
Şekil 3.22 : Katalizörlere ait film görüntüleri, difraksiyon desenleri ve partikül boyut dağılımları a) Pt/C b) PtSn/C c) PtSnNi/C d) PtSnCo/C 41
Şekil 3.23 : Katalizörlere ait a) X ışınları kırılım desenleri, b) Yakınlaştırılmış desenler 42
Şekil 3.24 : Katalizörlere ait TGA grafikleri 44

Pt ve Sn BAZLI İKİLİ ve ÜÇLÜ NANO BOYUTTA ELEKTROKATALİZÖRLERİN PEM YAKIT HÜCRELERİNDE OKSİJENİN İNDİRGENMESİ İÇİN İNCELENMESİ

ÖZET

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) ve doğrudan etanollü yakıt hücreleri (DEFC) düşük güç uygulamalarında çeşitli yakıtların kullanılabilirliği açısından gelecek vaadeden elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücrelerinin temiz enerji üretim sistemleri olmasının yanı sıra katalizörlerin maliyeti ve aktiviteleri de büyük ölçüde önem kazanmaktadır. Katot katalizörü olarak daha çok soy metaller (Pt, Pd, Ru vb.) geçiş metalleri ile (Cr, Fe, Co, Ni vb.) alaşım yapılır.

Bu tezin amacı da yakıt hücrelerinde en çok kullanımına rastlanan Pt soy metalini farklı metallerle alaşım yaparak alternatif katalizörler üretirken, aktiviteyi artırıp aynı zamanda maliyetleri de düşürmektir. Hedeflenen, literatürde fazla rastlanmayan Sn bazlı katot katalizörlerinin geliştirilmesidir. Geniş uygulamasına rastlanan Poliol sentez metodu, mikrodalga ile desteklenerek katalizörlerin sentezlerinin yapılması 10 nm'nin altında parçacık boyutları elde edilmesine elverişli olduğundan tercih edilmektedir. Sentezlenen Sn bazlı katalizörlerin boyutları TEM ve XRD analizleri neticesinde ortalama olarak 4 nm civarında görülmüştür. Kafes parametrelerindeki kaymalar da alaşım olabilme ihtimalini artırmaktadır. TGA analizleri ile katalizörlerdeki metal miktarlarının tayini yapılmıştır.

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda PtSn/C katalizörünün Pt/C katalizöründen daha yüksek aktivite göstermesinin neticesinde üç metal içeren Pt bazlı katalizörlerin davranışları incelenmiştir. Ni veya Co eklenerek oluşturulan üçlü elektrokatalizörlerin daha da yüksek akım yoğunluklarına ulaştığı görülmüştür.

Etanolle çalışan yakıt hücrelerinde crossover olarak adlandırılan, anottan membran yolu ile katota alkol geçme riski vardır. Bu olasılık göz önünde bulundurularak alkol içerisinde katalizörlerin davranışları incelenmiş ve Pt/C katalizörü hariç Sn bazlı katalizörlerin alkol ortamında etanolün oksidasyonu için yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür, yani Sn bazlı katalizörler düşük toleranslıdır.

Anahtar kelimeler: Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu, Pt Sn bazlı katot elektrokatalizörleri, PEM yakıt hücresi

INVESTIGATION OF OXYGEN REDUCTION ON Pt AND Sn BASED BINARY AND TERNARY NANO SIZED ELECTROCATALYSTS IN PEM FUEL CELLS

SUMMARY

The proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and the direct ethanol fuel cells (DEFC) are promising electrochemical equipments for low power applications in terms of the usage of various fuels. Besides producing clean energy via fuel cells the costs and activations of catalysts have a great importance. Mostly noble metals (Pt, Pd, Ru etc.) are alloyed with transition metals (Cr, Fe, Co, Ni etc.) as cathode catalysts.

The aim of this thesis is to enhance the electrocatalytic activities and lowering costs as producing alternative catalysts by alloying Pt noble metal with different metals. The objective is to develop Sn based cathode catalysts which are not found in the literature. Poliol synthesis method has great applications. Microwave assisted poliol synthesis is suitable to obtain particle size smaller than 10 nm. The synthesized Sn based catalysts have averagely 4 nm particle size as a result of TEM and XRD analysis. The lattice parameter changes increase the possibility of alloy form. Total metal loadings of the catalysts were analysed with TGA.

As a result of higher activity of PtSn/C catalysts than Pt/C in oxygen reduction reaction, the behaviour of ternary catalysts are investigated. Addition of a third metal as Ni or Co caused higher current densities.

In ethanol fuel cells there is a risk of alcohol crossover from anode side to cathode side via membrane way. Behaviours of catalysts are investigated considering this possibility. Except Pt/C, Sn based catalysts showed higher activity for ethanol oxidation so Sn based catalysts have low alcohol tolerance.

Keywords: Oxygen reduction reaction, Pt Sn based cathode electrocatalysts, PEM fuel cell

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü PEM yakıt hücreleri üzerine araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmaları son yıllarda büyük hız ve önem kazanmıştır. Ulaşım, yerinde sabit kullanım, taşınabilir uygulamalar ve mikro güç uygulamaları için uyarlanan yakıt hücreleri kimyasal bataryalara karşı yüksek verim, yüksek enerji yoğunluğu ve sıfır veya düşük emisyon göstermesi açısından benzersiz avantajlara sahiptir. Bununla birlikte yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesi yolunda aşılması gereken bir nokta reaksiyon kinetiklerinin geliştirilmesinin yanı sıra malzeme maliyetlerinin düşürülmesidir. Yüksek maliyetlerin nedenlerinden biri platin temelli katalizörlerdir. Bu amaçla Pt içeriğini düşürerek yeni Pt bazlı katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir [1, 2]. Bu çalışmanın amacı da Pt soy metali ile Sn, Co ve Ni geçiş metallerinin ikili ve üçlü elektrokatalizörlerinin nano boyutta oluşturulması ve bu katalizörlerin katotta oksijen indirgenmesine karşı katalitik etkilerinin incelenmesidir.

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri ve alkollü yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunlukları ve düşük çalışma sıcaklıkları açısından ilgi çekmektedir ancak yavaş gerçekleşen oksijenin indirgenmesi reaksiyonu (OİR), alkolün oksidasyonu ve yüksek Pt maliyetleri, bu yakıt hücrelerinin ticarileşmesini engellemektedir [3]. Geliştirilen katot katalizörlerinde istenen özellikler oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı yüksek aktivite ve alkolün anot tarafından katot tarafına geçerek katot katalizörünü zehirlemesi sonucu [2] verim kaybı yaratma riskine karşı [4] alkolün oksidasyon reaksiyonuna karşı en düşük aktiviteyi göstermeleridir. Katotta oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun yavaşlığından kaynaklı aktivasyon kayıplarının azaltılması ve katot performansının artırılması için aktif katalizörlerin kullanımı gerekmektedir. Katot performansını artırmak için izlenebilecek bir yol yüksek yüzey alanı ve düşük Pt içerikli katalizörler geliştirmektir.

Katot performansının artırılması için izlenebilecek bir yol yüksek yüzey alanı ve daha düşük Pt içeriği olan katalizörler geliştirmektir. Bunun yanında katottaki aktivasyon potansiyelinin düşürülmesi ve aynı zamanda maliyetleri düşürmeye dayalı olarak Pt bazlı katalizörlerin geliştirilmesidir [5].

Nano boyutta kullanılan malzemelerin elektrokatalizörler üzerindeki etkileri büyüktür. Nanoboyutlu Pt bazlı katalizör uygulamalarına verilebilecek örnekler düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerinde H_2, CO ve alkollerin oksidasyonu ile O_2 indirgenme reaksiyonlarıdır [6].

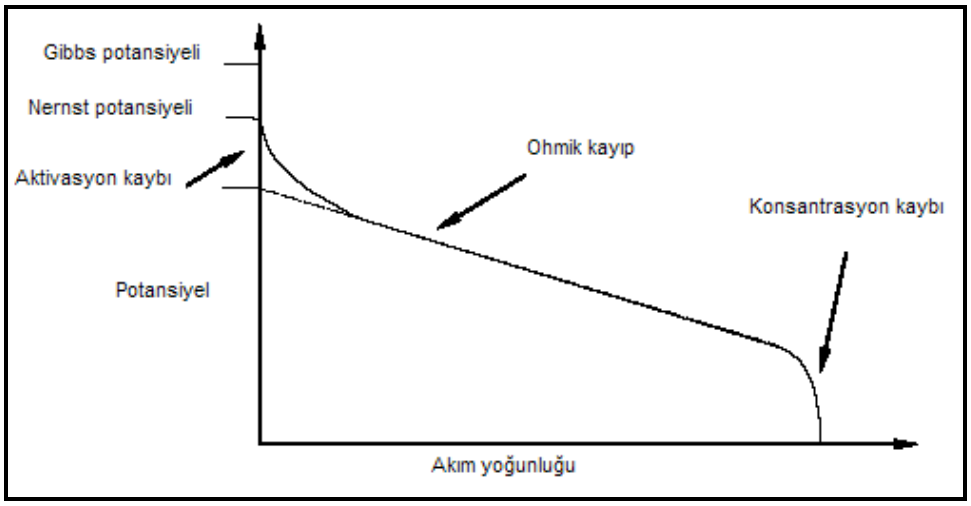
Nanokatalizörler belirgin fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları ile bilinirler. Örneğin katalizör partikül boyutunun 10 nm altında olması bazı özelliklerini etkilemektedir. Buna ek olarak katalizör yapısına ikinci veya üçüncü bir metalin eklenmesi de Pt'nin aktivitesini artırabilmektedir [2]. Bu gibi etkileşimlerden dolayı nanoboyutta etkin elektrokatalizörlerin tasarlanabilmesi ve katalizör yapısı-aktivite ilişkisinin anlaşılabilmesi için katalizör boyutunun etkisi ile destek malzemelerin karakteristiklerinin katalitik aktivite üzerindeki etkilerinin anlaşılması gerekmektedir [6].

6 temel yakıt hücresi sistemi için geliştirme çalışmaları halen sürmektedir. Yakıt hücresi sistemlerinin karakterizasyonu ve sınıflandırılması elektrolit ve çalışma sıcaklığına bağlı olarak yapılmaktadır. Çizelge 1.1'de belirtildiği üzere elektrolit türü sistem içinde yer değiştiren iyona göre belirlenmektedir [7].

Çizelge 1.1 : Anot ve katot reaksiyonları ile elektrolitteki net iyon transferi

Yakıt hücresi	**Anot reaksiyonu**	**Net iyon transferi**	**Katot reaksiyonu**
Alkali YH	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	$\leftarrow OH^-$	$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$
Proton Değişmeli Membranlı YH	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$H^- \rightarrow$	$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$
Fosforik Asit YH	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$
Erimiş Karbonatlı YH	$H_2+CO_3^{-2} \rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$ $CO+CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2+2e^-$	$\leftarrow CO_3^{2-}$	$O_2+2CO_2+4e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Katı Oksit YH	$H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^-$ $CO+O^{2-} \rightarrow CO_2+2e^-$ $CH_4+4O^{2-} \rightarrow 2H_2O+CO_2+8e^-$	$\leftarrow O^{2-}$	$O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

PEM yakıt hücresinde teorik hücre gerilimi 25ºC'de saf hidrojen ve oksijen beslemesi ile 1.23 V değerindedir. Hücreden çekilen akımın artması ve hücre bileşenlerinin polarizasyona uğraması ile Şekil 1.1'de gösterildiği üzere hücre voltajı teorik değerinden hızlıca düşer. Kayıpların olmadığı durumda Pt katalizörlerinde hidrojen aşırı gerilimi düşüktür. Aşırı gerilim hücre direncini, en çok da elektrolit direncini aşmayı gerektirir. Çok yüksek akım yoğunluklarında hücre verimi reaktan ve ürün difüzyonu ile ilgili kütle transfer olaylarından dolayı sınırlanır. PEM yakıt hücrelerinde oksijen kaynağı olarak havanın kullanılması suyun ve reaktan oksijenin hücre içindeki difüzyonunu azotun da ortamda var olmasından dolayı zorlaştırır. Tüm akım yoğunluklarında katot polarizasyonu ve yüksek akım yoğunluklarında kütle transferinin sınırlandırılması hücre performansını etkiler [7].



Şekil 1.1 : Yakıt hücresinde gerçekleşen kayıplar

Aktivasyon kaybı elektrot yüzeylerindeki reaksiyonların yavaşlığından ortaya çıkar. Elektrot üzerindeki reaksiyonların gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji bariyerinin aşılamaması durumu voltaj kaybı olarak nitelendirilebilir. Ohmik kayıplar elektrolitten geçen iyonlar ve dış devreden geçen elektronların geçmesine karşı oluşan dirençten kaynaklanır. Elektrolitin kalınlığı azaltılarak veya elektrolitin elektronik iletkenliği artırılarak bu kayıplar azaltılabilir. Konsantrasyon kaybı elektrotların kütle transferi ve iyonların elektrot üzerindeki difüzyonuna karşı gösterdikleri dirençten kaynaklanır.

1.1 Genel Bilgiler ve Literatür Çalışması

1.1.1 Elektrokimyasal karakterizasyon

Teknik uygulamalardaki elektrokimyasal enerji dönüşümleri elektrokatalizörlerin yüksek katalitik aktivitelerine bağlıdır. Uygun katalitik aktivite katalizörün yapısındaki metal malzemenin atomik karakteristiği, yüzey yapısı ve bileşimi, parçacık büyüklüğü ve parçacık boyut dağılımı gibi çeşitli etkenlere bağlıdır. Bu nedenlerle, en uygun katalizör malzemenin seçilebilmesi için uygulanacak karakterizasyon metodları önemlidir. Elektrokatalizör malzemelerin karakteristikleri seçim kriteri olmaktadır ve araştırmacılar için yakıt hücrelerinde uygun katalizörlerin tahmin edilmesinde de etkilidir. Boyut, boyut dağılımı, şekil bilgisi, alaşım derecesi, atomik dağılım ve yüzey yapısı gibi özellikler bimetalik veya çekirdek-kabuk model katalizörlerin seçiminde önemlidirler [8].

1.1.2 Katalizörler üzerinde sıcaklığın etkisi

Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan, Pt içeren iki ve üç metalli elektro katalizörlerin 20ºC, 35ºC ve 50ºC sıcaklıklarda OİR aktiviteleri incelenmiştir. Katalizörlere ait aktivasyon enerjileri eşitlik **(1.1)** ile hesaplanmıştır**.**

$$d \log i / d (1/T) = - \Delta H / 2.303.R \qquad \textbf{(1.1)}$$

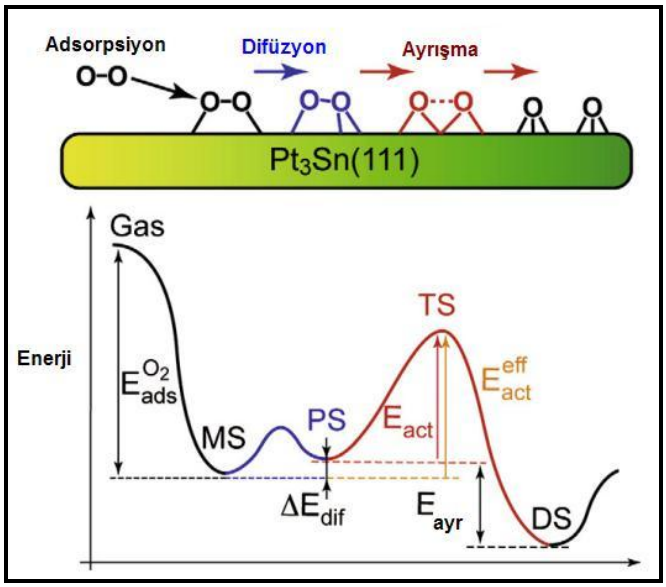
Burada;

ΔH = aktivasyon enerjisi ($j.mol^{-1}$)

R = 8.314 ($j.mol^{-1}.K^{-1}$)

T = sıcaklık (K)

2.303 = gaz sabitidir.



Şekil 1.2 : $Pt_3Sn(111)$ yüzeyinde oksijenin ayrışmasına ait enerji diyagramı

Şekil 1.2'de $Pt_3Sn(111)$ yüzeyinde oksijenin ayrışmasına ait bir enerji diyagramı görülmektedir. MS adsorplanmış moleküler oksijeni göstermektedir. PS difüze olmuş oksijenin ayrışmadan önceki öncü moleküler haline karşılık gelmektedir. TS moleküler oksijenin ayrışmaya geçiş aşamasıdır. DS atomik oksijenin ayrıştığı durumdur. E_{ads}^{O2} MS'in yüzeyde tutulma enerjisidir. ΔE_{dif} MS ile PS arasındaki difüzyon enerjisidir. E_{act} ayrışma aktivasyon bariyeridir. E_{act}^{eff}, ΔE_{dif} difüzyon enerjisini de kapsayan etkin aktivasyon enerjisidir. E_{ayr} ise PS ve DS arasındaki ayrışma enerjisidir [9].

1.1.3 Kronoamperometri

Kronoamperometri, çalışma elektrotuna uygulanan sabit potansiyele karşı durgun elektrolit içerisinde akımın zamana göre değişim bilgisini vermektedir. Kronoamperometrik ölçümler oksijen indirgenmesinin gözlemlendiği 0.75, 0.80 ve 0.85 V potansiyellerinde oksijene doyurulmuş 0.1 M $HClO_4$ elektrolit içerisinde 15 sn boyunca uygulanarak elde edilmiştir.

Cottrell eşitliği **(1.2)** ile katalizörlerin oksijen geçirgenliği yani katalizör yüzeyinden difüze olabilen oksijen miktarı belirlenir.

$$i = (nFAc_j^0\sqrt{D_j}) / \sqrt{(\pi t)} \qquad \textbf{(1.2)}$$

Burada;

i = akım (mA)

n = transfer edilen elektron sayısı

F = Faraday sabiti (96500 $C.mol^{-1}$)

A = elektrot yüzey alanı (cm^2)

c_j^0 = iyonik konsantrasyon ($mol.cm^{-3}$)

D_j = difüzyon katsayısı ($cm^2.s^{-1}$)

t = zaman (s) ifade etmektedir.

1.1.4 Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi

Pt elektrokatalizörler proton iletken membranlı düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan katot malzemesidir. Asit çözeltisi içerisinde gösterdikleri aktivite ve dayanıklılık, oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda daha aktif, seçici ve daha ucuz katalizörlerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Pt maliyetlerini düşürmek ve elektrokatalitik aktivitelerini artırabilmenin iki farklı yolu mevcuttur. İlk yöntem Pt'nin aktif noktalarının sayısını artırmaktır; bu da Pt'nin karbon üzerindeki dağılımını ve elektrolit ile temas halinde olan toplam yüzey alanını artırmak ile mümkündür. Bir diğer yöntem ise Pt ile geçiş metallerini karıştırmak veya alaşım haline getirmektir. Farklı alaşım formları üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Elektrokatalizörlerin katalitik etkileri atomlar arası uzaklıklar, atomların yerleşim biçimleri, elektronik etkileşimler gibi birçok nedene bağlıdır [10]. Platin, paladyum, rodyum, kalay ve bunların alaşımları elektrokimyasal proseslerde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Ancak ikili ya da üçlü metallerin çözünme olasılıkları elektrotların aktivitelerini etkileyebilecek bir başka noktadır [11]. Bazı çalışmalar platin ve paladyumun anodik ortamlarda çözünebildiği gösterilmiştir. Anodik ve katodik uygulamalarda metallerin çözünebilirliği soy metal alaşım sistemlerinin yüzey bileşimini ciddi anlamda değiştirerek katalizörün elektrokimyasal aktivitesinde de önemli etkiler yaratmaktadır [12].

Şekil 1.3'te OİR'nin basamakları gösterilmiştir. Bu reaksiyon deneysel koşullara bağlı olan çok elektronlu bir reaksiyondur. Bu reaksiyon 2 farklı yolda gerçekleşebilir; oksijen molekülünün O-O bağının kırılarak [13] oksijenin doğrudan suya indirgendiği doğrudan 4 elektron transfer yolu **(1.3)** veya ilk 2 elektron transferinin gerçekleşmesinin ardından O-O bağı henüz kırılmadığı [13] ve oksijenin

2 elektron geçişi ile perokside ardından tekrar indirgenerek suya dönüştüğü **(1.4)** yoldur [1, 8].

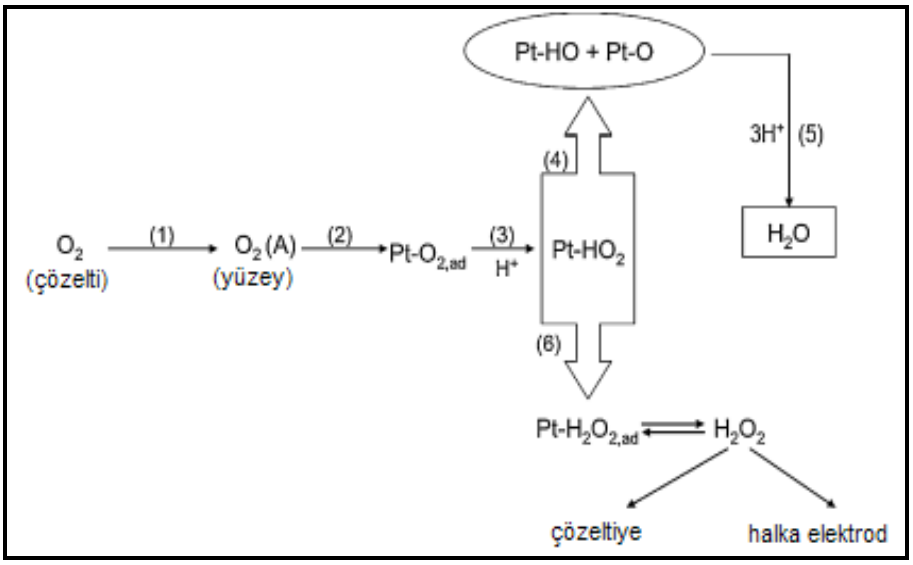
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (E_0 = 1.23 V vs. SHE) **(1.3)**

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (E_0 = 0.67 V vs. SHE) **(1.4)**

Peroksidin suya indirgenmesi ile **(1.5)** sonlanır [14].

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (E_0 = 1.77 V vs. SHE) **(1.5)**

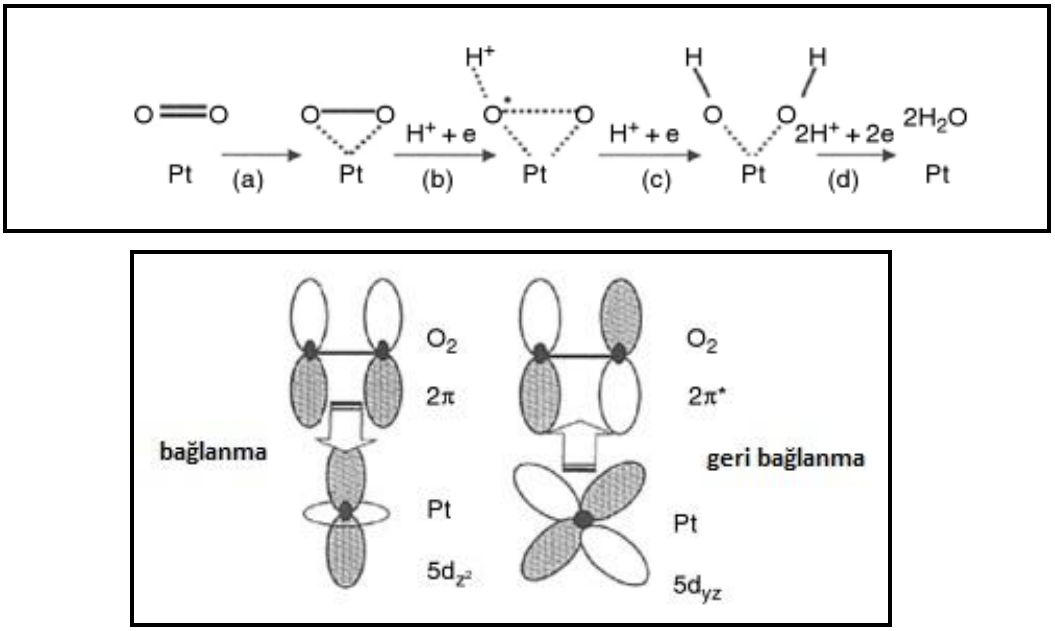
Bu reaksiyonun karmaşıklığından dolayı katot reaksiyonu belirgin bir ek potansiyel gerektirmektedir. Bu reaksiyon için genel katalizör platindir ancak reaksiyon kinetiği platinin farklı metallerle (Cr, Mn, Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri ile) [15] alaşımı yapılarak artırılabilir.



Şekil 1.3 : OİR basamaklarının basitleştirilmiş gösterimi

Platin ticari olarak oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için en uygun elektrokatalizör olmuştur. Platin ve bimetalik platin yüzeyleri üzerinde oksijen indirgenmesi incelenmektedir. Sulu perklorik asit veya sülfürik asit içerisinde (100), (111) ve (110) platin yüzeylerinde tamamlanmış 4 elektron transferi ile suya indirgenme reaksiyonu gözlemlenebilmektedir. 2 elektron transferi ile hidrojen peroksite indirgenme hidrojen adsorpsiyon bölgesinde Pt(111) yüzeylerinde görülür. Yüzeyi bloke eden $H_{(ads)}$ bu durumun ispatıdır. Ayrıca platin elektrotlarda 0.6 V dolaylarında gözlemlenen suyun parçalanması ile oluşan $OH_{(ads)}$ da yüzey alanlarını bloke ederek oksijen önce adsorbe olmasını [16] ve ardından indirgenmesini engellemektedir [8].

2 elektron transferi ile oksijenin indirgenmesi reaksiyonu sistem verimini düşürmekle kalmaz, ayrıca oluşan hidrojen peroksit, katalizörün katalitik aktivitesini de bozar. Hidrojen peroksit radikalleri katalizörün karbon tabakasına ve proton değişim membranına hücum ederek (doğrudan reaksiyona girerek veya hidroperoksi HOO* ve hidroksi HO* radikalleri oluşturmak için membran yapısındaki iz metal iyonları ile etkileşerek polimer yapıya saldırırarak) [17] yakıt hücresinde belirgin bir verim kaybına neden olur [18].

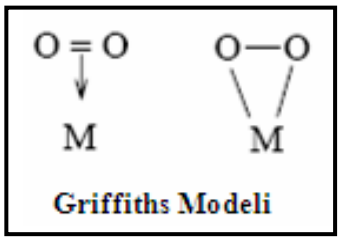


Şekil 1.4 : OİR mekanizması

Teorik çalışmalar platin kümelerinin katalitik aktivitelerinin 5d orbitalinin elektronik yoğunluğu ile belirlendiğini, bunun da geometrik yüzey kuvvetlerine (boyut etkisi) dayandığını göstermektedir [16]. Şekil 1.4 Watanabe ve arkadaşlarının, adsorpsiyon boyunca O_2 molekülünün p orbitalinin Pt'nin boş d orbitali ile etkileşime girdiği, Pt'nin kısmen dolan orbitalinden O_2'nin moleküler orbitali π^*'a geri bağlanma öngördüklerini göstermektedir. Pt alaşım yapılarak d band boşluklarının artması ile güçlü metal-O_2 etkileşimleri oluşmaktadır. Bu etkileşim O-O bağlarını zayıflatır, bağ kopması ve ardından O ile çözeltideki H^+ arasında bağ oluşumu ile sonuçlanır [19].

Benzer şekilde Şekil 1.5'te gösterilen Griffiths modelinde de oksijenin π orbitali ile geçiş elementi, iyon veya metal atomunun d_z^2 orbitali arasında etkileşim gerçekleşir ve geçiş elementinin kısmen dolan d_{xy} veya d_{yz} orbitallerinden oksijenin daha üst enerji seviyesindeki π^* orbitaline geri bağlanma gerektirir. Güçlü metal-oksijen

etkileşimi sonucunda O-O bağları gerginleşerek zayıflar ve bağ boyunda bir artış gözlenir [20].



Şekil 1.5 : Griffiths modeli

Platin elektrot yüzeyinde 4 elektron transferi ile oksijen adsorpsiyon ve indirgenme basamakları reaksiyon **(1.6)** – **(1.9)**'de gösterilmiştir [8].

$Pt–O_2 + H^+ + e^- \rightarrow Pt–OOH$ **(1.6)**

$O_{2çöz} \rightarrow O_{2yüzey}$

$O_{2yüzey} \rightarrow O_{2elektot}$

$O_{2elektot} \rightarrow O_{2ads}$ şeklinde O_2 Pt yüzeyine adsorbe olmuştur [19].

$Pt–OOH + H^+ + e^- \rightarrow Pt–O + H_2O$ **(1.7)**

$Pt–O + H^+ + e^- \rightarrow Pt–OH$ **(1.8)**

$Pt–OH + H^+ + e^- \rightarrow Pt–OH_2$ **(1.9)**

2 elektron transferi ile oksijen indirgenme mekanizması da reaksiyon **(1.10)** ve **(1.11)**'da gösterilmiştir [8].

$Pt\text{-}O_2 + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}OOH$ **(1.10)**

$Pt\text{-}OOH + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}(OHOH)_{ads}$ **(1.11)**

Bu noktada H_2O_2 desorbe olursa hidroksil radikalleri oluşacaktır. Bu da yakıt hücresinde verim kaybına neden olacaktır [21].

Adsorbe olan peroksidin elektrokimyasal olarak suya indirgenmesi reaksiyon **(1.12)** ve **(1.13)**'de gösterilmiştir [8].

$Pt\text{-}(OHOH)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}(OH) + H_2O$ **(1.12)**

$Pt\text{-}(OH) + H^+ + e^- \rightarrow Pt–OH_2$ **(1.13)**

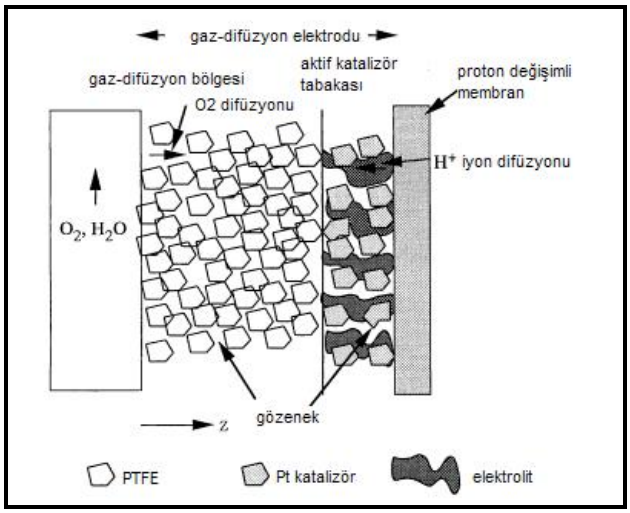
Asit çözeltilerinde soy metaller üzerinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu adsorbe olan O_2 üzerinde ve yüzey oksitler üzerinde oldukça hassas gerçekleşir. Okside

olmamış Pt üzerinde OİR, okside olmuş Pt üzerindeki reaksiyondan daha yüksektir [19].

1.1.5 Elektrokatalizörler

Elektrokimyasal tepkimenin hızını artıran, ancak kendileri reaksiyona girmeyen bir heterojen katalizördür. Dolayısı ile bu tür elektrotlar elektrokatalizör olarak nitelenebilir. Pratik açıdan bir elektrotu karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre etkinlik göstermesi düşük aşırı gerilimlerde kısa süre etkinlik göstermesine tercih edilir. Elektrokatalizörün elektrokatalitik etkinliğini belirleyen ana faktör adsorbsiyon enerjisidir. Elektrokatalizörün reaktan ile bağlanma kuvveti ne kadar zayıf ise yüzeyin kaplanma kesri de o kadar küçük, dolayısıyla da reaksiyon da o kadar yavaştır [22].

Enerji dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştiği yakıt hücresinin kalbi membran elektrot birlikteliğinden (MEA) oluşmaktadır. Bu yapı anot ve katot elektrotlara katı polimer elektrolit filmin bağlanması birlikteliğini içerir. Düşük sıcaklık çalışmaları için tasarlanan yakıt hücreleri yakıt olarak hidrojen veya etanol/metanol ile oksidan olarak oksijen veya genellikle hava ile çalışırlar. PEM yakıt hücreleri için en çok platin katalizör kullanılır ancak yükleme miktarının minimize ederek ve elektrot içerisinde verimli kullanımını maksimize ederek elektrot yapılarının tasarlanması kaçınılmazdır [7]. Şekil 1.6'da katot elektrot yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.6 : Katot elektrot yapısı

OİR için en aktif elektrokatalizörler Pt, Pd ve Ni gibi periyodik tablonun 8B grubu metalleridir. Elektrokimyasal çalışmaların amacı metal katalizörlerin aktivitesinin artırılması için stratejiler geliştirilmesidir [19].

Pt katalizörler beslenen gaz akışı içerisindeki kirletici maddelere karşı çok hassastır. CO, H_2S, NH_3 gibi safsızlıklar, H_2 akışı içerisindeki organik sülfür-karbon ve karbon-hidrojen bileşikleri, hava akışı içerisindeki NOx ve SOx yakıt hücresi geliştirme ve uygulamalarında kendini gösteren önemli sorunlardır. Bu safsızlıklar Pt katalizörü zehirleyerek verim kaybına neden olmaktadır [23]. Bu nedenlerle soy olmayan metallerle birlikte katalizör olarak kullanımı gerekmektedir. Bu çalışma içerisinde Pt daha yüksek performans gösterebilmesi amacıyla ikinci ve üçüncü metallerle sentezlenen PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C elektrokatalizörlerinin katotta oksijenin indirgenmesinde gösterecekleri aktiviteleri incelenmiştir.

Jeyabharathi ve arkadaşları [24] PtSn/C katalizörleri değişen sıcaklıklarda ısıl işleme tutmuşlar ve ısıl işlemin katalizör aktivitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Alaşım yapımının Pt-Pt atomları arasındaki mesafeyi ve dolayısı ile oksijen indirgenme reaksiyonun seyrini değiştireceğini beklemektedirler. Poliol yöntemi ile sentezini yaptıkları katalizörler de karbon desteklidir. Çalışmalarının sonucunda alaşım yapısı ve ısıl işlemin OİR aktivitesi ve metanolün oksidasyonu üzerinde belirgin etkileri olduğunu görmüşlerdir.

Lordi [25] poliol metodunu kullanarak seçici hidrojenleme için tek duvarlı karbon nanotüp destekli Pt sentezlemiştir.

Xin ve arkadaşları [26] benzer bir yöntem kullanarak yakıt hücresi uygulamaları için Pt/CNTs katalizörler hazırlamıştır.

Jiang ve arkadaşları [27, 28] anot katalizörü olarak modifiye edilmiş poliol yöntemi ile sentezledikleri PtSn/C katalizörler üzerinde karakterizasyon çalışması yapmışlardır.

Kadırgan ve arkadaşları [1] poliol yöntemi ile karbon destekli Pt-Co elektrokatalizörler hazırlamışlar ve yarı hücrede sıcaklığın oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna etkisini ve katalizörlerin dayanıklılıklarını incelemişlerdir.

1.1.6 Katalizör destek malzemeleri

Endüstriyel katalizörlerin en önemli karakteristikleri kimyasal bileşimi, yüzey alanı, dayanıklılığı ve mekanik özellikleridir. Aktif katalizör fazının bir destek üzerine yayılmasının avantajı katalizörün gözenekli bir yapı üzerine yayılması ile daha geniş yüzey alanları elde etmektir. Destek malzemesinin seçimi bazı kriterlere dayanmaktadır: inertlik, reaksiyon anında stabil yapı göstermesi, uygun fiziksel özellikler ve gözeneklilik dolayısı ile geniş yüzey alanıdır [29].

Çoğunlukla alumina, silika ve karbon, destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Karbon destekli katalizörlerin hazırlanmasında birçok karbon türevi (grafit, karbon siyahı, aktive edilmiş karbon, aktive edilmiş karbon kumaş, karbon ile çevrilmiş alumina, grafit eklenmiş bileşenler, camsı karbon, pirolitik karbon, polimer türevli karbon, fulleren, nanotüpler vs.), yüksek yüzey alanlı karbon ve karbon siyahı kullanılmaktadır [29]. Geniş yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin yanı sıra bir yakıt hücresi katalizör destek maddesinin elektron iletiminde bir yol olarak görev yapabilmesi için yeterli elektriksel iletkenliği olmalıdır. Bu özelliklere ek olarak ayrıca destek maddesi korozyona karşı da dayanıklılığı yüksek olmalıdır [30]. Gözenekli karbon malzeme olan karbon siyahı (Cabot firmasının üretimi, Vulcan XC-72) en çok kullanıma sahip olan destek maddesidir çünkü elektriksel iletkenlik ile yüzey alanı arasında iyi bir iletişim kurabilmektedir [14].

Çizelge 1.2'de karşılaştırmaları görülen karbon siyahı maddeler içerisinden karbon siyahı olarak kullanılan Vulcan XC-72'nin yüzey alanı yaklaşık 250 $m^2.g^{-1}$ ve parçacık boyutu 30 nm civarındadır. Destekli katalizörlerin kullanım avantajı yüzeye yerleşen atom sayısının da artıyor olmasıdır. Yani yüzeydeki atomların sayısı partikül boyutunun azalması ile artan aktif yüzey alanı sayesinde artmaktadır.

Çizelge 1.2 : Çeşitli karbon siyahı destek malzemeleri. AS: asetilen siyahı, YS: yağ banyosu siyahı

Karbon siyahı	**Üretici firma**	**Yüzey alanı ($m^2.g^{-1}$)**	**Parçacık boyutu (nm)**
Denka siyahı AS	Denkikagaku kogyo	58	40
Deneysel örnek AS	Denkikagaku kogyo	835	30
Shavinigan AS	Gulf Oil	70 – 90	40 – 50
Conduktex 975 YS	Columbian	250	24
Vulcan XC-72 YS	Cabot	254	30
Black Pearl 2000 YS	Cabot	1475	15
3950 YS	Mitsubishi Kasei	1500	16

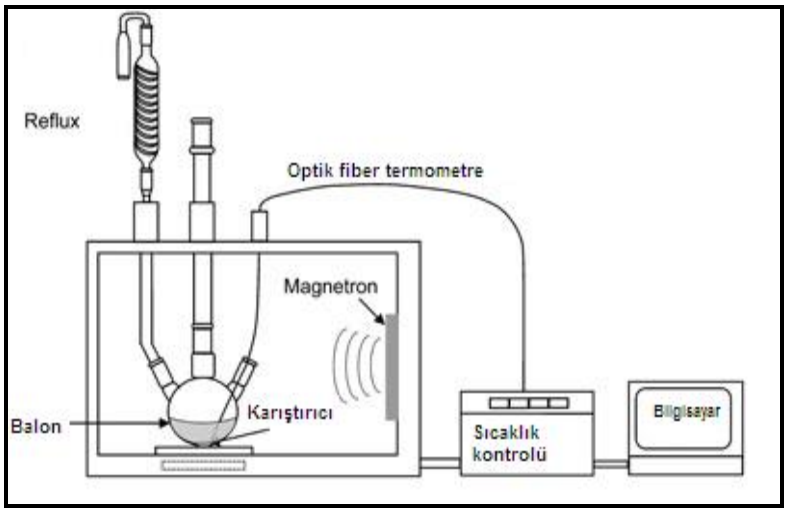
Yapılan bu çalışmada da ısıl olarak aktive edilmiş karbon siyahı (Vulcan XC-72) kullanılmıştır. Vulcan XC-72, 400ºC'de azot altında 2 saat ısıl işleme tabi tutularak karbon yüzeyinden safsızlıkların giderilmesi hedeflenmiştir.

1.1.7 Sentez yöntemi

Poliol yöntemi sıvı poliol ya da diol'ün sıcaklığa bağlı olarak indirgeme özelliğinin kullanılarak metal kolloit oluşturma yöntemidir. Bu metodun ilk reaksiyonu inorganik tuzların (öncül madde) yüksek sıcaklıkta poliole indirgenmesini içerir [31]. Metal tuzlarının çözücüsü ve indirgenme ortamı olarak diol, triol veya tetraol gibi yoğun kıvamlı alkoller, genellikle etilen glikol [31] veya dietilen glikol kullanılır. Amaç 1 μm'den daha küçük boyutlarda metal katalizör tozlarının elde edilmesidir.

Poliol sentez metodunda pahalı olmayan çözeltilerin (etilen glikol gibi) kullanılabilme avantajının yanı sıra yüzey aktif malzemelerin kullanımına ihtiyaç yoktur. Bununla birlikte metalik iyonların indirgenmesi için sıcaklıkla aktive etmek gerekmektedir. Reaksiyon çözeltisinin 2 saat boyunca 200ºC'de ısıtılması veya sürekli mikrodalga ışınımları altında ısıtılması ile bu metod uygulanır. Bunlara rağmen poliol metodu çekirdeklenme ve büyüme aşamalarının kontrolünü sağlamaz. Çok iyi bilinmektedir ki bu basamaklar nanoparçacıkların yapısal ve morfolojik karakteristiklerini etkilemektedirler [32]. Ayrıca bu yöntemde metallerin indirgenmesi yaklaşık 3 - 6 saat sürmektedir. Bundan dolayı zaman tasarrufu sağlayacak ve yüksek dağılım gösterecek katalizörlerin sentezi için etkin yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu noktada mikrodalga destekli sentez yöntemi nanoparçacıkların sentezinde dikkate değer etki göstermektedir [33].

Şekil 1.7'de gösterilmekte olan mikrodalga sistemi ile ısıtma hızlı, basit, enerji verimli olması nedenleri ile partikül sentezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrodalga ile hızlı ısıtma metal tuzlarının indirgenmesini ve metal kümeciklerinin çekirdek oluşturmasını hızlandırmaktadır. Sentezlenen yapıda bulunan karbon yüzeyi çekirdeklenme için uygun alanlar barındırabilir ve ortamda karbon yüzeyinin de bulunması parçacık büyüklüğünün artmasını engellemektedir [34].



Şekil 1.7 : Mikrodalga sistemi

Laine ve arkadaşlarının uygulamasında metal tuzlarının konsantrasyonları ve metal yükleme miktarı (destek malzeme üzerinde ağırlıkça metal miktarı) incelenmiştir. Yüksek metal tuzu konsantrasyonlarında indirgenen partiküller yüksek boyutta olup çökelti oluşturmaktadır. Gram destek malzemesi/katalizör başına kullanılan poliol miktarının yüksek olması ile daha küçük boyutta katalizör sentezlenebildiğini ifade etmektedirler [35]. Bu çalışmada ise tuzların konsantrasyonları yüksek tutulmayarak toplam tuz konsantrasyonu 1 $g.l^{-1}$'de sabit tutulmuştur.

Jiang ve arkadaşları modifiye edilmiş poliol metodu ile karbon destekli Pt ve PtSn katalizörler hazırlamışlar ve etanol oksidasyonu üzerindeki aktivite ve dayanıklılıklarını incelemişler ve her iki katalizörün bazik ortamdaki oksidasyon akım yoğunluklarının asit çözeltisindeki akım yoğunluklardan daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [36].

Mikrodalga destekli poliol sentezinin klasik sentez yöntemlerine göre daha küçük boyutta nanoyapıların üretimi, yüksek derecede kristalizasyon gibi avantajlarının [31] yanında temas etmeden ısıtma, ısı transferi yerine enerji transferi, hızlı ısıtma, hacimsel ısıtma, hızlı başlatma ve durdurma, malzeme yapısının içerisinden başlayarak ısıtma ve yüksek güvenlikli otomatik kullanım [37] gibi yararları da bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, karbonun çok iyi bir mikrodalga soğurucusu olması nedeni ile karbon destek üzerine iyi dağıtılmış katalizör nanoparçacıklarının mikrodalga destekli sentezi umut verici sentez yöntemlerindendir [38].

2. DENEYSEL YÖNTEM ve KOŞULLAR

2.1 Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Ekipmanlar

Elektrokimyasal ölçümler Voltalab PGZ-402 impedans spektrometrisi ile alınmıştır. Mikrodalga ile sentezlenen karbon destekli katalizörlerin katalitik aktivitelerinin ölçülmesinde çalışma elektrotu üzerine belirli bir aralıktaki potansiyel değerinin zamanın doğrusal fonksiyonu olarak uygulanması ile elde edilen döngüsel ve doğrusal taramalı voltametri yöntemi kullanılmıştır.

Sentezlenen katalizörlerde OİR ölçümleri Şekil 2.1'de gösterilen 20 cm^3 kapasiteli, farklı sıcaklıklarda çalışabilmek amacıyla çift cidarlı tasarlanmış sabit 5 boyunlu hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. 5 boyunun merkezinde çalışma elektrotu bulunmaktadır. Diğer boyunlarda yardımcı elektrot, referans elektrot, gaz giriş ve gaz çıkış ekipmanları yer almaktadır.



Şekil 2.1 : 5 boyunlu elektrokimyasal hücre

2.1.1 Elektrokimyasal karakterizasyon

Elektrokatalizör aktivitesinin ölçülmesinde elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır [8]. Katalizörlerin test edilmesinde ilk basamak akım - gerilim ilişkilerinin elektrokimyasal ekipmanlar ve test hücreleri ile incelenmesidir [19].

Bu çalışmada, döngüsel voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), döner disk elektrot (RDE) aktivitenin gözlenmesinde kullanılan yöntemlerdendir. Elektrokimyasal reaksiyonlar ardı ardına gelen basamaklardan oluşmaktadır. Reaktanların elektrot/katalizör yüzeyine taşınması ve adsorpsiyonu ile başlayan basamaklar, elektrot/katalizör yüzeyinde yükseltgenme veya indirgenmeye bağlı olarak yük taşınması ve elektrot/katalizör yüzeyinden ürünlerin taşınması ile sonlanırlar [8]. Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri de bu basamakların görülebilmeleri için uygulanmaktadır.

Bu çalışmada döngüsel voltametri ve doğrusal tarama voltametrileri Voltalab PGZ - 402 potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir.

Döngüsel voltametri ve doğrusal taramalı voltamogram ölçümleri, difüzyon kontrollü ve reaktanların katalizör yüzeyinde değerlik değişimlerinin etkin olduğu reaksiyonlarda gerçekleşen kinetik etkilerin anlaşılmasında faydalıdır [19]. Döngüsel voltametri, çalışma elektrotu potansiyelinin belli bir sınır potansiyel değerinden diğer değere doğru düzgün artışı ve geri dönüşü ile karakterize edilir. Bu durumda döngüsel voltamogram görüntüsünün alınabilmesi için çalışma elektrotundaki akıma karşılık potansiyel grafiği çıkarılır [8].

Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonlarında kinetik parametreler (moleküler dioksijenin difüzyonu, toplam transfer edilen elektron sayısı, Tafel eğimi, değişim akım yoğunluğu, limit akım değerleri) bu voltamogramlardan hesaplanır [11]. Koutecky - Levich modeli bu kinetik parametrelerin hesaplanmasında temel alınmaktadır [39]. Eşitlik **(2.1)** kullanılarak Koutecky - Levich grafikleri çizilebilmektedir [19].

$$1 / j = 1 / j_0(\theta/\theta_e)e^{\eta/b} + 1 / j_l^{ads} + 1 / j_l^{film} + 1 / j_l^{diff} \qquad \textbf{(2.1)}$$

j_l^{film} ve j_l^{ads} film üzerinden limit akım yoğunluğu ve dioksijenin adsorpsiyon limit akım yoğunluğunu ifade eder. $\eta = E - E_{eq}$ aşırı potansiyeldir, b Tafel eğimidir, j_0 değişim akım yoğunluğudur. θ ve θ_e oksijenin E potansiyeli ve E_{eq} denge potansiyeli (1.185V NHE) değerlerinde platin yüzeyine adsorbe olma değerini ifade eder.

Eşitlik **(2.2)** doğrultusunda eşitlik **(2.3)** yazılır.

$$1 / j_l = 1 / j_l^{ads} + 1 / j_l^{film} \quad \textbf{(2.2)}$$

$$1 / j = 1 / j_0(\theta/\theta_e)e^{\eta/b} + 1 / j_l + 1 / j_l^{diff} \quad \textbf{(2.3)}$$

Difüzyon limit akım yoğunluğu dönme hızı ile kontrol edilir ve Levich yasasına göre eşitlik **(2.4)** şekilde ifade edilir.

$$j_j^{diff} = 0.2nF(D_{O_2})^{2/3}\nu^{-1/6}c_{O_2}\sqrt{\Omega} \quad \textbf{(2.4)}$$

Burada F Faraday sabitidir (96500 $C.mol^{-1}$), D_{O2} oksijenin moleküler difüzyon katsayısıdır ($2.1.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$), ν elektrolitin kinematik viskozitesi ($1.07.10^{-2}$ $cm^2.s^{-1}$), c_{O2} oksijenin doygun elektrolit içerisindeki konsantrasyonu ($1.03.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) değerlerindedir. Elektrot dönme hızı rpm olarak hesaplanıyorsa 0.2 katsayısı da kullanılır [40].

$j_l^{diff} = B.n.\sqrt{\Omega}$ şeklinde kısaltılır. B katsayısı 0.0322 $mA.cm^{-2}.rpm^{-1/2}$ şeklinde elde edilir. Böylece dönme hızının fonksiyonu olarak difüzyon akım yoğunluğundan yola çıkarak transfer edilen elektron sayısı hesaplanabilir.

Eşitlik **(2.3)**, eşitlik **(2.5)** haline gelir.

$$1 / j = 1 / j_0e^{\eta/b} + 1 / B.n.\sqrt{\Omega} + 1 / j_l \quad \textbf{(2.5)}$$

Kinetik akım yoğunluğu eşitlik **(2.6)** şeklinde yazılır.

$$1 / j_k = 1 / j_0e^{\eta/b} + 1 / j_l \quad \textbf{(2.6)}$$

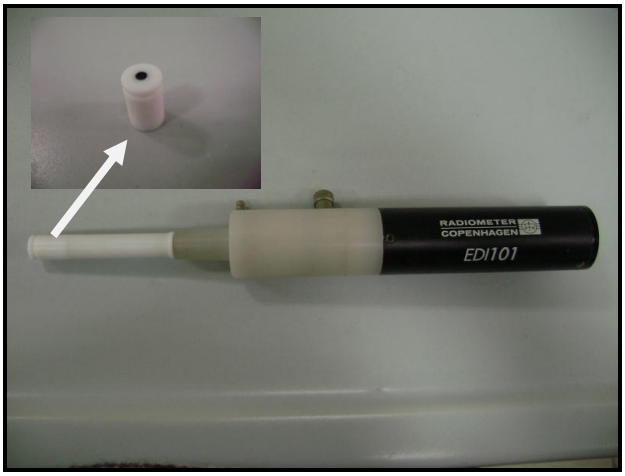
Bu eşitliklerden yola çıkarak, $1/j_l$'yi elde etmek için E potansiyelinin fonksiyonu olarak $1/j_k$ grafiğini çizmek mümkündür.

Eşitlik **(2.6)** ise Tafel eğimi b ve değişim akım yoğunluğu j_0'ı elde etmek için eşitlik **(2.7)** şeklinde son haline dönüştürülebilir.

$$\eta = b \{\ln [j_k/(j_l - j_k)] + \ln j_l / j_0\} \quad \textbf{(2.7)}$$

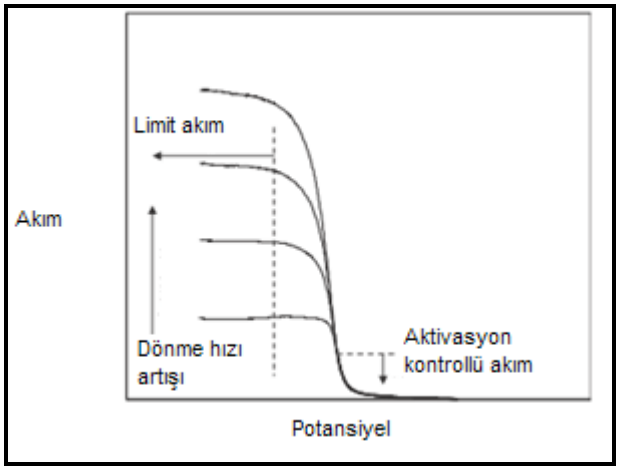
2.1.2 Çalışma elektrotu

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Elektrotun sahip olması gereken önemli bir özellik elektrotun çözücü veya çözelti içerisinde reaksiyon vermemesidir. Ayrıca sistemde sızdırmazlık da önemlidir. Elektrot içerisine çözelti kaçması durumunda voltamogramda kirlilikler gözlenir ve standart durumdan sapma olur. Bu durumu önlemek için camsı karbon elektrot teflon içerisinde muhafaza edilmiştir. Çalışmada dönme hızının fonksiyonu olarak OİR incelenmiştir. Bu amaçla Şekil 2.2'de resmedilen elektrot 400, 900, 1600 ve 2500 rpm hızlarında döndürülerek elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyon tabakasının kalınlığı değiştirilerek reaktanların difüze olma oranları da incelenebilmiştir.



Şekil 2.2 : Çalışmalarda kullanılan elektrot yapısı

Döner disk elektrot ölçümleri kütle transfer kontrollü reaksiyonların gözlenmesi amacı ile oksijen indirgenme reaksiyonlarında uygulanmaktadır. Şekil 2.3'te farklı dönme hızında akım-potansiyel eğrileri gösterilmektedir. Düşük aşırı potansiyellerde dönme hızından bağımsız indirgenme akımları gözlenmektedir. Difüzyon ve yük değişim kontrollü bölge, ardından yük değişim kontrollü reaksiyonun anlaşıldığı limit akıma ulaşır. Çalışma elektrotu dönerken reaktanlar elektrotun yüzeyine sürüklenirler, ortaya çıkan santrifüj kuvveti ile ürünler çalışma elektrotunun yüzeyinden etrafa savrulurlar. Çalışma elektrotunun yüzeyini saran durgun bir reaksiyon tabakası halen vardır ve reaktanlar bu tabakadan difüze olurlar. Difüzyon tabakası ile çalışma elektordunun dönme hızı arasında bir ilişki vardır. Dönme hızındaki artış, difüzyon tabakasının incelmesini [8] dolayısı ile reaksiyon hızının artmasını sağlar.



Şekil 2.3 : Farklı dönme hızında akım-potansiyel eğrileri

2.1.3 Yardımcı elektrot

Tel örgü veya spiral şeklinde olabildiği gibi grafit malzeme de yardımcı elektrot olarak kullanılabilmektedir. Yardımcı elektrot dış devreden akımın geçmesini sağlayan elektrottur. Ayrıca çalışma elektrotu üzerinde elektrik alan yığınlarının simetrik olarak dağılmasını sağlar. Çalışmada camsı karbon kullanılmıştır.

2.1.4 Referans elektrot

Çalışma elektrotunun potansiyelinin kontrol edilmesini sağlar. Çalışmada kullanılan referans elektrot $Hg/HgCl_2/KCl$ (NHE 0.244 V) elektrottur. Kalomel yarı hücresinde elektrot reaksiyonu şöyledir:

$Hg/HgCl_2/KCl$

$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg\ (s) + 2Cl^-\ (suda)$

Kullanılan kalomel referans elektrotun standart hidrojen elektrota karşı potansiyeli oda sıcaklığında ve doygun KCl içinde 0.244 V'dir.

Elektrot ince kalomel ile kaplanmış elementel cıvadan oluşur (Hg_2Cl_2). Bu kalomel KCl ile doyurulmuş sulu çözelti ile temas halindedir. Cl^- aktivitesinin değişmemesi için $HClO_4$ ile satürasyon sağlanmıştır.

2.2 Fiziksel Karakterizasyon

TEM (geçirim elektron mikroskobu), HRTEM (yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu) gibi yöntemler katalizörün nitel olarak incelenmesine olanak

sağlar. Örneğin HRTEM yöntemi katalizördeki çekirdek-kabuk yapısındaki farklı kafes dizilimlerinin incelenmesine olanak sağlar [8]. Geçirimli elektron mikroskobunda, ince bir katı numune (200 nm'den küçük) yüksek mono enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan elektronlar difraksiyon deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler [41]. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomları ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.

Nanopartiküllerin alaşım yapısının görülebilmesi için kullanılan bir yöntem olan XRD (X - ışını kırınımı) gerçek yapısal özellikleri göstermeyebilir. Bu teknik yapıdaki bölgesel kısımlar ile ilgili net bilgi tanımlayamazken, iki metal arasındaki kafes mesafeleri belirgin ise bu yöntem karışımın yapısına dair bilgi verebilmektedir [8]. Bu yöntemde dalga boyu 0.5 Å - 2 Å aralığında olan x ışınları numune üzerine gönderilir, kristalin fazlardan Bragg kanununa göre kırınıma uğrayan x ışınları bir patern oluşturur. Bu difraksiyon paternleri ile kristalin malzemenin fazları, yapısal özellikleri (boyut ve oryantasyonları) ve konsantrasyon profili belirlenebilir [41].

Katalizörlere ait kafes parametresi Eşitlik **(2.8)** ile hesaplanmaktadır.

$$\sin^2\theta = \lambda^2.(h^2+k^2+l^2) / 4a^2 \qquad \textbf{(2.8)}$$

Burada;

θ = çalışılan yüzeye ait pik açısının yarısı (derece)

λ = x ışını dalga boyu (Cu K_α ışınımı için 1.542 Å)h, k, l = yüzey indisleri

a = kafes parametresini (Å) ifade etmektedir.

Partikül boyutu ise Eşitlik **(2.9)** ile hesaplanır.

$$L = (0.9.\ \lambda_{K\alpha}) / (\beta_{2\theta}.\cos\theta_{maks}) \qquad \textbf{(2.9)}$$

Burada;

L = ortalama partikül boyutu (nm)

θ_{maks} = çalışılan yüzeye ait maksimum pik açısının yarısı (derece)

$\beta_{2\theta} = \theta_{maks}$ değerinin genişliğini (radyan) ifade eder.

Termogravimetrik analiz veya ısıl gravimetrik analiz (TGA) sıcaklığın fonksiyonu olarak numunedeki kütle değişimlerini saptayan bir yöntemdir. Bu tür analizlerde 3

parametre bulunmaktadır: kütle, sıcaklık ve sıcaklık değişimi. Numune sabit hızla ısıtıldığında veya sabit sıcaklıkta tutulduğunda sıcaklığa karşı kütle değişimini gösteren bir eğri elde edilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Genellikle yüksek sıcaklıklarda yükseltgenme gerçekleştirilerek korozyon kinetikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemle numunelerin bozunma sıcaklıkları, bozunma reaksiyonu hızları, adsorpladıkları rutubet miktarının, malzemedeki inorganik ve organik bileşenlerin miktarları tespit edilmektedir.

2.3 Çalışma Koşulları

Elektrokimyasal çalışmalar hassas koşullarda yapılmalıdır. Temizlik faktörü bu çalışmalar içerisinde çok önemli bir yer kaplamaktadır. Kullanılan malzemelerde görülebilecek kirlilikler voltametri üzerinde kendini safsızlık olarak gösterecek ve katalizörün katalitik aktivitesini bozacaktır. Bu nedenle çalışmalarda MILLIPORE MILLI-Q saflaştırma cihazından elde ettiğimiz 18MΩ.cm^{-1} direnç değerindeki çift destile saf su kullanılmıştır.

Ölçümler öncesinde elektrolit 15 dakika azot gazı ile doyularak hücre temizliği denemeleri yapılmıştır. Hücrede olası kirlilikler alınan döngüsel voltametrilerde pik olarak gözlenebilmektedir. Azot ölçümlerinin ardından aynı elektrolit oksijen gazı ile 15 dakika doyurularak oksijen indirgenmesi ölçümleri alınmıştır. Ardından 15 dakika boyunca hücre oksijene doyurulmuş ve oksijen indirgenme reaksiyonları sürekli oksijen beslemesi altında incelenmiştir. Çalışmalar 0.1 M $HClO_4$ destek elektroliti içerisinde yapılmıştır.

2.3.1 Katalizörlerin sentezi

Katalizörler değişen miktarlarda $H_2PtCl_6.6H_2O$, $SnCl_2.2H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$ ve $CoCl_2.\ 6H_2O$ tuzları kullanılarak, Vulcan XC-72 destek malzemesi içeren dietilen glikol (DEG) organik çözücü içerisinde elde edilmiştir. Sentezlenecek katalizöre göre kullanılacak tuzlar tartılarak iki metal içeren katalizörlerde atomik oran 3:1, üç metal içeren katalizörlerde ise 2:1:1 olacak şekilde DEG içerisinde ultrasonik banyoda çözülürler ve toplamda 100 mL DEG içerisinde karışacak şekilde ve pH 11 olacak şekilde ayarlanarak, reaksiyon balonunda 500 rpm dönme hızında karıştırılırlar. Her katalizörün toplam metal miktarı teorik olarak kütlece %40 olacak

şekilde hesaplanan Vulcan XC-72 destek malzemesi çözeltiye eklenir, homojen karışmanın sağlanması amacıyla yaklaşık yarım saat karıştırılır.

Mikrodalga cihazında sıcaklık uygulamasından önce çözeltiden 15 dakika azot gazı geçirilerek nötr bir atmosfer yaratılır. Çözelti 150ºC'de sıcaklık uygulaması ile reflaks altında ve azot gazı geçişi sürekli tutularak 30 dakika boyunca ısıtılarak tuzların indirgenme reaksiyonları tamamlanır. Reaksiyon sonucunda oda sıcaklığına düşen çözeltinin pH değeri düşürülerek 2'ye ayarlanır ve bir gece karışır halde bırakılır. Çözelti aseton ve saf su ile yıkanarak santrifüj ile katalizör malzeme çökertilir. Çökelti en az 24 saat 75ºC'de etüvde kurutulur. 250ºC'de 1 saat fırında ısıl işleme tabi tutularak yapısında kalması olası organik uçucular uzaklaştırılır.

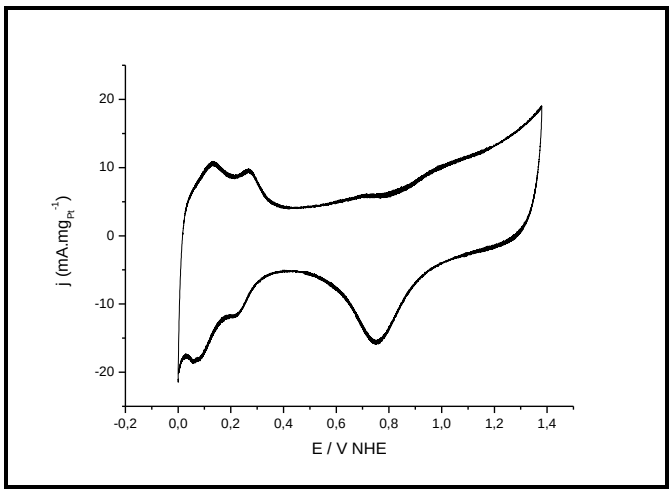
2.3.2 Kullanılan malzemeler

Karbon destekli katalizörlerin sentezinde Dietilen Glikol (Merck-for synthesis), pH ayarlarının yapılması için NaOH, HCl, metal tuzları olarak $H_2PtCl_6.6H_2O$ (≥%37.5 metal, Sigma Aldrich), $SnCl_2.2H_2O$ (%99.995+ metal, Sigma Aldrich), $CoCl_2.6H_2O$ (Acros Organics), $NiCl_2.6H_2O$ (%99.9999, Sigma Aldrich) ve destek malzemesi olarak Vulcan XC-72 kullanılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan $HClO_4$ çözeltisi çift destile su içinde hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin oksijen indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri 0.1 M $HClO_4$ (Merck-Suprapur) içerisinde, etanol varlığında OİR seçimlilikleri 0.1 M ve 1 M etanol içeren çözeltilerde ölçülmüştür.

2.3.3 Çalışma elektrotunun hazırlanması

Sentezlenen katalizörler camsı karbon elektrota enjekte edilerek çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Katalizörden alınan 5 mg tartım önceden 45 dakika ultrasonik banyoda karışıma tutulmuş 100 µL Nafyon (%5 Aldrich) ve 500 µL deiyonize suya (Millipore MilliQ, 18MΩ.cm) eklenerek 2 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırılır. Ultrasonik homojenleşmeden sonra çözeltiden alınan ve 0.14 $mg.cm^{-2}$ metal içeren 3 µL mürekkep camsı karbon yüzeye enjekte edilir, azot altında 15 - 20 dakika kurumaya bırakılır.

Deney düzeneği belirli periyotlar ile uygun organik temizleme prosedürü uygulanarak temizlendikten sonra Pt elektrot ile hücre temizliği kontrol edilmiştir ve Şekil 2.4'teki standard Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında kaydedilmiştir.



Şekil 2.4 : Platinin standart voltamogramı 0.1M $HClO_4$, 20ºC, v=50mV.s^{-1}

Elektrokimyasal ölçümlerde camsı karbon çalışma elektrotu kullanılmıştır. Çalışma elektrotunun geometrik yüzey alanı 0.071 cm^2'dir. Buna bağlı olarak uygulanan katalizör mürekkep miktarı da hesaplanarak ayarlanmıştır [42].

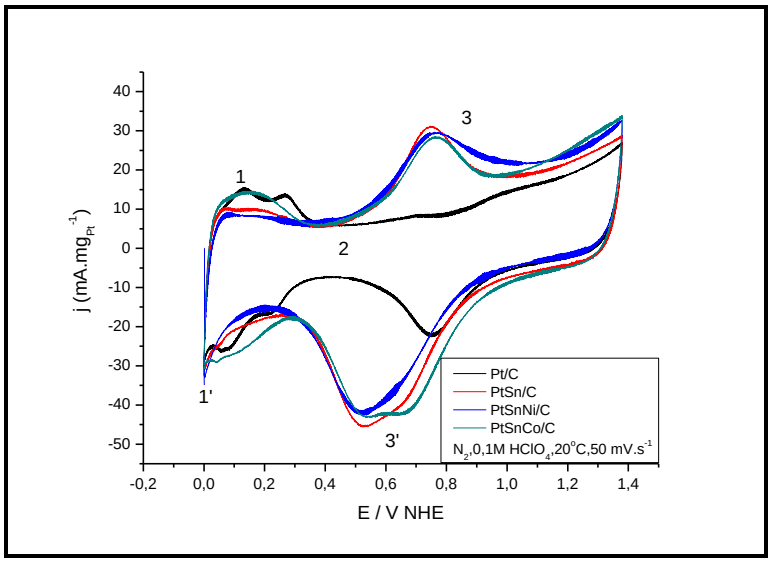
Karbon bazlı bu elektrotlar 1, 0.05 ve 0.3 μm tanecik boyutuna sahip alumina çamuru içerisinde keçe üzerinde temizlenir.

3. SONUÇLAR

3.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Katalizörlere ait karşılaştırmanın verildiği döngüsel voltametrilerde 1 numaralı bölge hidrojen adsorpsiyon, 1' hidrojen desorpsiyon alanı (hidrojen bölgesi), 2 numaralı bölge Faraday proseslerinin etkin olmadığı potansiyel aralığı (çift katman alanı), 3 numaralı bölge yüzey oksitlerin oluştuğu bölge ve 3' ise oksitlerin indirgendiği bölge (oksijen bölgesi) olarak adlandırılabilir.

1 ve 1' numaralı pikler zayıf ve güçlü bağlanmış hidrojen atomları olarak ifade edilebilir. Eğriler altındaki alan katalizörlerin aktif yüzey alanları ile orantılıdır. Katalizör yapısına ikinci veya üçüncü metallerin de eklenmesi hidrojen adsorpsiyon - desorpsiyon potansiyellerini, oksitlerin indirgenme potansiyellerini ve hidrojen adsorpsiyonu sırasında değişen yük miktarını etkiler [12].



Şekil 3.1 : %40 metal içeren Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerin 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de döngüsel voltametrileri

Döngüsel voltametriler 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında ve 1.38 – 0 V potansiyel aralığında, N_2 ile doyurulmuş 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında alınmıştır. Akım değerleri mg Pt başına olacak şekilde düzenlenmiştir.

Şekil 3.1'de incelenen tüm katalizörlerin 20ºC'de döngüsel voltametrileri verilmiştir. 0 - 0.30 V arasındaki hidrojen alanında tüm katalizörlerin voltametrik davranışları farklılık göstermektedir. Pt/C katalizörünün karakteristik voltamogramında görüldüğü gibi tek başına Pt üzerinde H_2 adsorbe olabilmekte ancak kalay aynı bölgeyi kendisi bloke ettiği için Pt-Sn katalizöründe hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyonu net olarak görülememektedir. Literatürde birçok kaynakta belirtildiği gibi platinin elektrokimyasal özellikleri Sn/SnO_x atomlarının Pt atomları arasına girmesi ile değişim göstermekte ve bu nedenle platinin aktif bölgeleri bloke edilmektedir [12, 42, 43, 44].

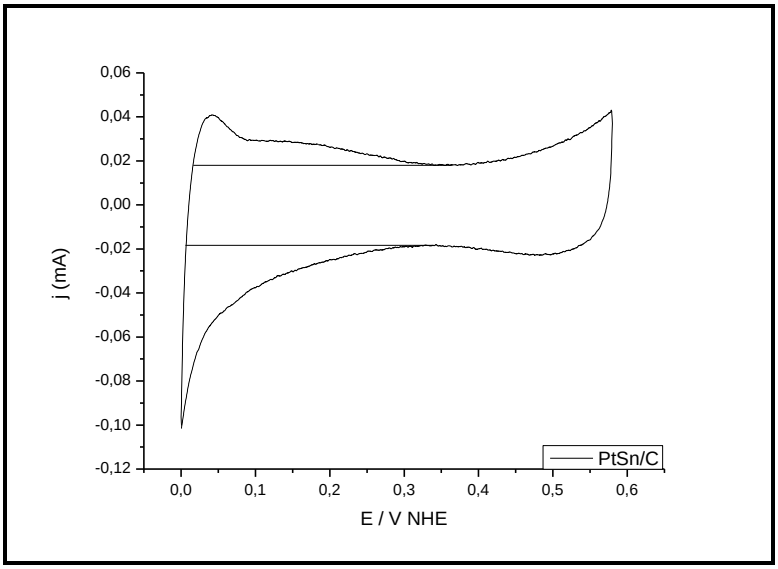
Tüm katalizörlerin döngüsel voltamogramları karşılaştırıldığında Pt/C katalizörün indirgenme pik potansiyelinin yaklaşık 0.75 V'ye denk olduğu görülürken, PtSnCo/C katalizöründe indirgenme piki genişlemiş ve 0.67 ve 0.55 V potansiyellerinde omuz yaparak çift pik vermiştir. Benzer durum PtSn/C katalizöründe de görülmektedir. 0.67 ve 0.52 V potansiyellerinde benzer redüksiyon pikleri görülmüştür. Asıl indirgenme ikinci pik ile gerçekleşmektedir. Bu ikili pikler katalizör yapısının karışım olabileceğinin bir göstergesi olabilir.

Yaklaşık olarak 0.35 – 0.50 V potansiyelleri arasında Pt/C katalizör sabit akım değerlerine sahip olduğu çift tabaka bölgesini gösterirken 0.6 V potansiyelinde Sn içerikli katalizörlerde aynı Sn oksitlerin oluştuğunu ifade eden artan bir akım yoğunluğu artışı görülmektedir. Çift tabaka bölgesinde görülen yüksek akım yoğunluğu genellikle PtSn/C katalizör üzerindeki Sn ve SnO_2 yapıları üzerinde H_2O'nun aktif olması ile açıklanmaktadır [45] yani OH iyonlarının adsorpsiyonunun bu katalizörler üzerinde elektro negatif potansiyellerde başlaması zaten redüksiyon potansiyellerinin de negatife doğru yönlenmesi (~200 mV) Pt-Sn katalizörlerin yüzeylerinde hidroksit/oksit tabakalarının indirgenmesinin de daha negatif potansiyellerde gerçekleştiğinin belirtisidir.

3.1.1 Aktif yüzey alanı hesaplamaları

Elektrokimyasal reaksiyonlar heterojen reaksiyonlar olduğundan reaksiyon kinetikleri de heterojen kinetiktir. Dolayısı ile reaksiyon hızları katalizör yüzeyi ile

orantılıdır. Katalizörler nano boyutta hazırlandığı için, elektrotların aktif yüzey alanları geometrik alanlarından farklıdır. Bu nedenle aktif yüzey alanı hesabı önemlidir. Elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanları N_2 ile doyurulmuş 0.1M $HClO_4$ elektrolit ortamında, Şekil 3.2'de görülen 0 – 0.58 V potansiyel aralığı ve 20 $mV.s^{-1}$ tarama hızında alınan döngüsel voltametri üzerinde hidrojen adsorpsiyon (katodik) ve desorpsiyon (anodik) pik alanlarının entegrali alınarak ortalamalarının alınması ile hesaplanır.



Şekil 3.2 : PtSn/C katalizörüne ait 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de 0 – 0.6 V potansiyelde alınmış döngüsel voltametrisi

Aktif yüzey alanları eşitlik **(3.1)** ile hesaplanır.

$$A_{EAY}\ (m^2.g^{-1}) = Q_H\ /\ (210\ \mu C.cm^{-2}.0.77.[A].[Pt]) \qquad \textbf{(3.1)}$$

Q_H (μC) Pt yüzey üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon boyunca değişen yük miktarı, 210 $\mu C.cm^{-2}$ Pt yüzeyinde hidrojenin tek bir atomik tabakasının okside olması için gereken yük miktarı [46], 0.77 hidrojenin tek bir tabakasının Pt yüzeye tutunabilme oranı, [A] (cm^2) elektrot geometrik yüzey alanı, [Pt] ($mg.cm^{-2}$) ise katalizördeki Pt miktarıdır.

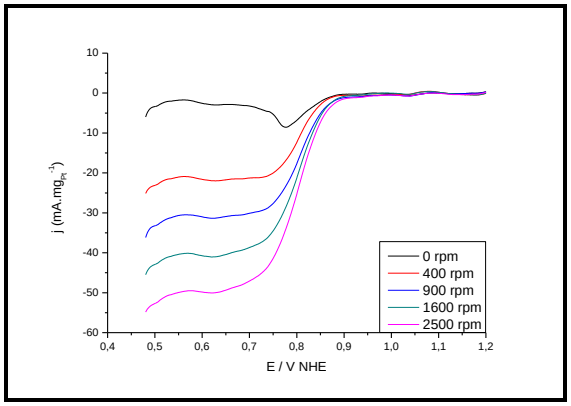
Pürüzlülük elektrotun gözeneklilik ve aktif yüzeyini ifade eden bir orandır. Her bir elektrotun pürüzlülük hesaplaması elektrotun gerçek yüzey alanının geometrik yüzey alanına (0.071 cm^2) bölünmesi ile hesaplanır. Çizelge 3.1'de her katalizör için yapılmış hesaplamalar görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Pt bazlı katalizörlere ait yük değerleri, elektrot gerçek yüzey alanı, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve pürüzlülük değerleri

	Q (μC)	GYA (cm^2)	AYA ($m^2.g^{-1}_{Pt}$)	Pürüzlülük
Pt/C 20ºC	398.75	2.5	35.23	34.6
Pt/C 35ºC	372.57	2.3	32.91	32.5
Pt/C 50ºC	369.70	2.2	32.65	30.9
PtSn/C 20ºC	255.50	1.6	22.37	22.3
PtSn/C 35ºC	226.13	1.4	19.79	19.7
PtSn/C 50ºC	291.63	1.8	25.53	25.4
PtSnNi/C 20ºC	123.78	0.8	11.72	10.8
PtSnNi/C 35ºC	144.05	0.9	13.64	12.6
PtSnNi/C 50ºC	342.18	2.1	32.41	29.8
PtSnCo/C 20ºC	283.75	1.8	26.89	24.7
PtSnCo/C 35ºC	343.00	2.1	34.49	29.9
PtSnCo/C 50ºC	341.25	2.1	32.33	29.7

3.1.2 Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda katalitik aktivite

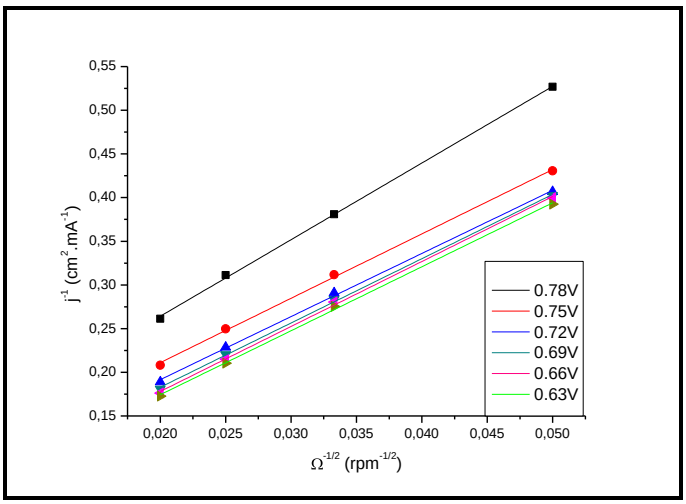
Pt bazlı karbon destekli ikili ve üçlü elektrokatalizörlerin katalitik aktiviteleri 20ºC, 35ºC ve 50ºC sıcaklıklarında doğrusal taramalı voltametri ile 5 $mV.s^{-1}$ tarama hızında ve O_2 ile doyurulmuş 0.1 M $HClO_4$ çözeltisinde ölçülmüştür. Dönme hızının fonksiyonu olarak alınan ölçümlerde 0, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm hız temel alınmıştır.



Şekil 3.3 : %40 metal içerikli PtSn/C (3:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de dönme hızının fonksiyonu olarak OİR aktiviteleri

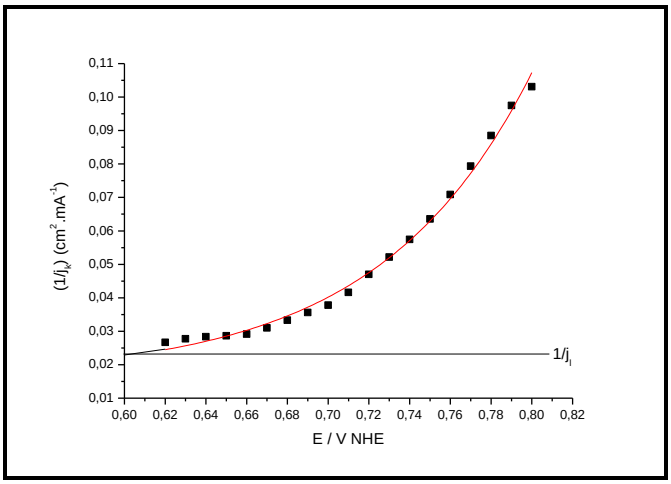
Şekil 3.3'te oksijene doyurulmuş 0.1 M $HClO_4$ çözeltisi ortamında doğrusal voltametriler görülmektedir. Dönme hızına bağlı olarak difüzyon kontrollü bölgede akım yoğunlukları değişmekte, artan dönme hızı ile görülen sınır akım değerleri artmaktadır.

Şekil 3.4'te tarama hızına karşılık akım yoğunluğu değerlerine ait grafik çizildiğinde elde edilen Koutecky - Levich grafikleri görülmektedir.



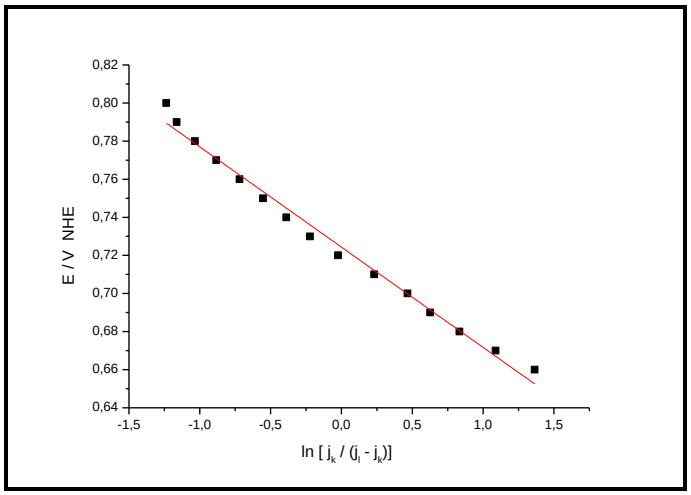
Şekil 3.4 : PtSn/C katalizörüne ait Koutecky-Levich doğruları

Grafikteki eğimlerden reaksiyon sırasında transfer edilen elektron sayıları kolayca hesaplanmaktadır, y eksenini kesen değerler de j_k^{-1} değerlerini verir. Şekil 3.5'te gösterilen j_k^{-1} değerlerinin potansiyele göre değişim grafiği j_l limit akım değerinin bulunmasını sağlar [11].



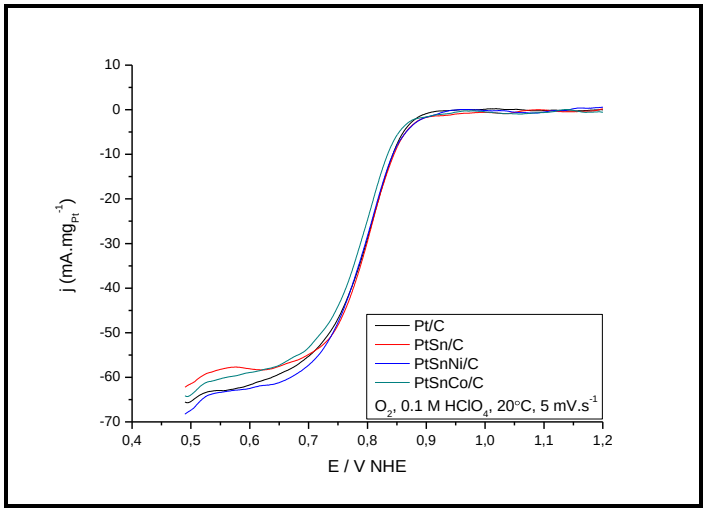
Şekil 3.5 : PtSn/C katalizörüne ait limit akım eğrisi

Şekil 3.6'da gösterildiği gibi bilinen j_k ve j_l değerleri ile potansiyele karşı çizilen grafik Tafel grafiğini vermektedir. Bu grafik üzerinde de eğim b Tafel eğimini, y eksenini kesen değerden yola çıkılarak denge potansiyelinin de kullanılması ile j_0 değişim akım yoğunluğu hesaplanabilmektedir [11].



Şekil 3.6 : PtSn/C katalizörüne ait Tafel eğrisi

Mikrodalga destekli sentezlenen tüm katalizörlerin 20ºC sıcaklıkta 2500 rpm'de OİR akım değerleri Şekil 3.7'de gösterilmektedir.

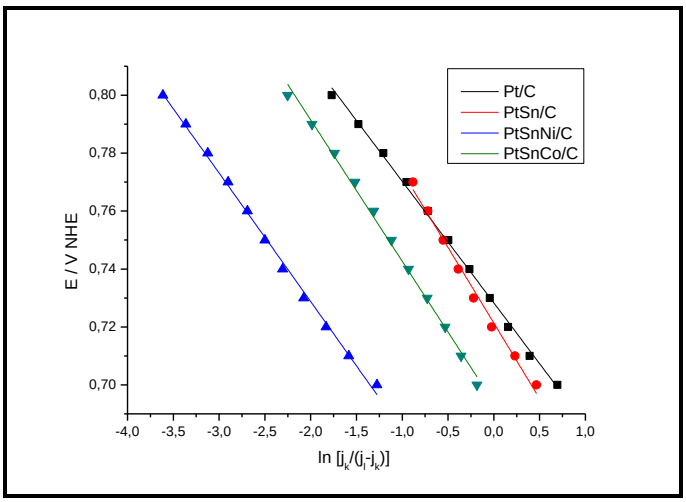


Şekil 3.7 :%40 metal içeren Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerinin 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de OİR eğrileri

PtSnNi/C üçlü katalizörü oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda en yüksek aktiviteyi göstermektedir. Poliol yöntemi ile sentezlenen tüm katalizörlerin ulaştıkları limit akım yoğunlukları birbirine yakındır. Bu çalışmada alınan sonuca benzer şekilde

Spinace ve arkadaşlarının [10] çalışmalarına göre Ni eklenmesi ile indirgenme başlangıç potansiyelinde herhangi bir değişiklik olmamıştır ancak sınır akım yoğunluklarında artış gözlenmiştir.

Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörler üzerindeki oksijen indirgenmesi reaksiyonunun Tafel grafikleri 0.1 M $HClO_4$ elektrolit içerisinde 5 $mV.s^{-1}$ tarama hızında alınan doğrusal taramalı voltamogramlardan elde edilmiştir.



Şekil 3.8 :%40 metal içeren Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerinin 20ºC'de Tafel grafikleri

Tafel eğimleri 0.7 - 0.8 V potansiyel aralığında verilmiştir. Şekil 3.8'e göre 20ºC'de Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörleri için sırası ile Tafel eğimleri 41.98 $V.dec^{-1}$, 52.19 $V.dec^{-1}$, 44.39 $V.dec^{-1}$ ve 48.84 $V.dec^{-1}$ değerlerindedir. PtSn/C ile PtSnCo/C katalizörlerinin kendi aralarında ve Pt/C ile PtSnNi/C katalizörlerinin kendi aralarında yakın eğim değerlerine sahip olmaları oksijenin indirgenmesi reaksiyonu mekanizmalarının benzer olduğunu göstermektedir. Her bir katalizör için hesaplanan değişim akım yoğunlukları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Değişim akım yoğunluğu katalizör yüzeyinde gerçekleşen oksijenin indirgenmesi reaksiyonun dengede olduğu durumdaki akım yoğunluğunu ifade etmektedir [47]. Değişim akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrokimyasal reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğini gösterir. Buna göre PtSn/C katalizörünün yüzeyindeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu diğerlerine göre daha hızlı olmaktadır. Elektron sayıları 4'ün altına çok büyük farklarla düşmemiştir, bu da H_2O_2 oluşumunun ya hiç olmadığı ya da çok az olduğu fikrini oluşturmaktadır.

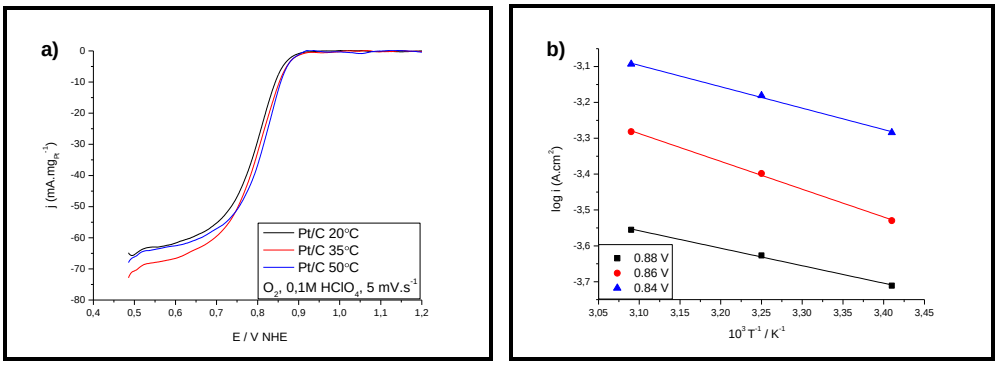
Çizelge 3.2 : Pt bazlı katalizörlere ait transfer edilen elektron sayıları, değişim akım, limit akım yoğunlukları ve Tafel eğim değerleri

	n (transfer elektron sayısı)	Değişim akım yoğunluğu ($mA.cm^{-2}$)	Limit akım yoğunluğu ($mA.cm^{-2}$)	Tafel eğimi ($mV.dec^{-1}$)
Pt/C 20ºC	~ 4.90	$6.443.10^{-10}$	31.143	41.98
Pt/C 35ºC	~ 5.34	$2.562.10^{-9}$	30.553	45.41
Pt/C 50ºC	~ 4.54	$3.284.10^{-11}$	29.913	35.30
PtSn/C 20ºC	~ 4.03	$8.123.10^{-8}$	43.085	52.19
PtSn/C 35ºC	~ 4.05	$1.116.10^{-9}$	65.274	44.71
PtSn/C 50ºC	~ 4.29	$5.675.10^{-13}$	329.815	34.00
PtSnNi/C 20ºC	~ 3.58	$1.288.10^{-10}$	227.79	44.39
PtSnNi/C 35ºC	~ 4.18	$2.985.10^{-11}$	75.758	38.86
PtSnNi/C 50ºC	~ 5.11	$5.759.10^{-12}$	74.074	36.00
PtSnCo/C 20ºC	~ 3.99	$1.0395.10^{-9}$	39.856	48.84
PtSnCo/C 35ºC	~ 4.30	$6.098.10^{-10}$	52.91	42.60
PtSnCo/C 50ºC	~ 4.08	$1.318.10^{-15}$	67.88	26.60

3.1.3 Katalizörler üzerinde sıcaklığın etkisinin incelenmesi

3.1.3.1 Pt/C katalizörüne sıcaklığın etkisi

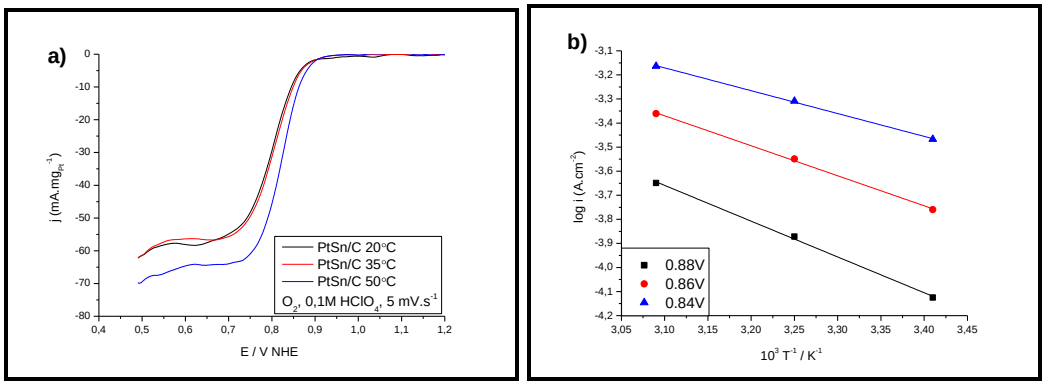
Şekil 3.9a'da Pt/C katalizörü üzerinde sıcaklığın etkisi görülmektedir. Oksijenin indirgenme potansiyeli hemen hemen tüm sıcaklıklarda 0.88 V civarında aynı kalmıştır. Sıcaklığın artması ile akım yoğunluklarında başlangıçta negatif yönde bir artış görülmüş ancak 50ºC'de bu değerde bir düşüş gözlenmiştir. Şekil 3.9b'de sıcaklığın fonsiyonu olarak elde edilmiş olan akım değerleri Arrhenius grafiği olarak düzenlenmiş ve doğruların eğimlerinden ΔH aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 3.9 : Pt/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi
b) Arrhenius grafiği

3.1.3.2 PtSn/C katalizörüne sıcaklığın etkisi

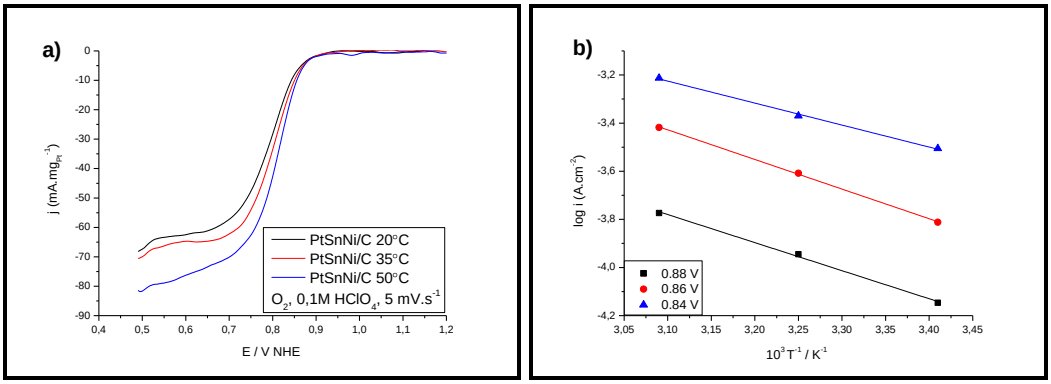
Şekil 3.10a'da PtSn/C katalizörü üzerinde sıcaklığın etkisi görülmektedir. 50ºC'de OİR yaklaşık 20 mV daha pozitif potansiyelde (0.89 V) gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artması ile akım yoğunluklarında negatif yönde bir artış görülmüştür. Şekil 3.10b'de sıcaklığın fonsiyonu olarak elde edilmiş olan akım değerleri Arrhenius grafiği olarak düzenlenmiş ve doğruların eğimlerinden ΔH aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 3.10 : PtSn/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi
b) Arrhenius grafiği

3.1.3.3 PtSnNi/C katalizörüne sıcaklığın etkisi

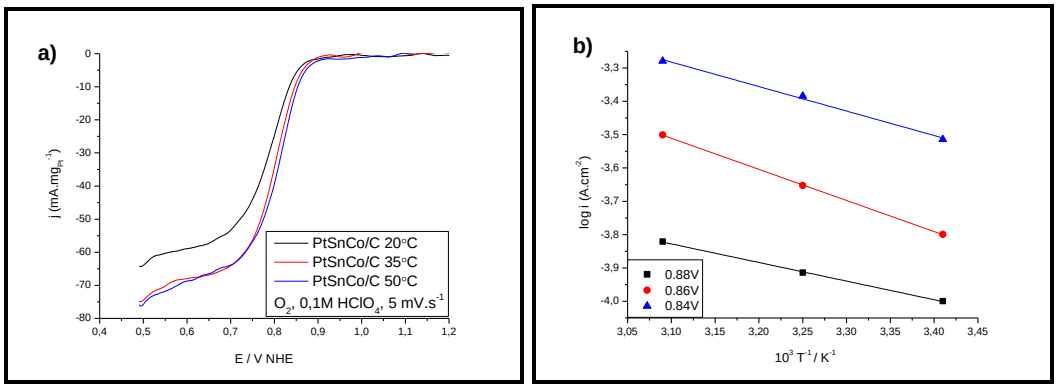
Şekil 3.11a'da PtSnNi/C katalizörü üzerinde sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artması ile akım yoğunluklarında negatif yönde bir artış görülmüştür. Şekil 3.11b'de sıcaklığın fonsiyonu olarak elde edilmiş olan akım değerleri Arrhenius grafiği olarak düzenlenmiş ve doğruların eğimlerinden ΔH aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 3.11 : PtSnNi/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi b) Arrhenius grafiği

3.1.3.4 PtSnCo/C katalizörüne sıcaklığın etkisi

Şekil 3.12a'da PtSnCo/C katalizörü üzerinde sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artması ile akım yoğunluklarında negatif yönde bir artış görülmüştür. 35ºC ve 50ºC'de yakın akım yoğunlukları gözlenmiştir. Şekil 3.12b'de sıcaklığın fonsiyonu olarak elde edilmiş olan akım değerleri Arrhenius grafiği olarak düzenlenmiş ve doğruların eğimlerinden ΔH aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



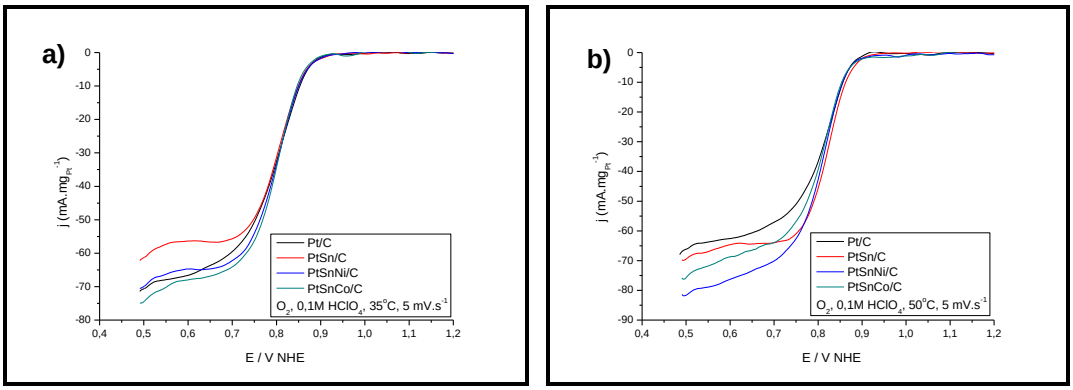
Şekil 3.12 : PtSnCo/C katalizörünün a) 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında OİR aktivitelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi b) Arrhenius grafiği

Çizelge 3.3 : Katalizörlerin ΔH* aktivasyon enerjilerinin karşılaştırması

	0.84 V		**0.86 V**		**0.88 V**	
	d log i / d (1/T)	**ΔH (j.mol^{-1})**	**d log i / d (1/T)**	**ΔH (j.mol^{-1})**	**d log i / d (1/T)**	**ΔH (j.mol^{-1})**
Pt/C	-0.5973	11.44	-0.7760	14.86	-0.4878	9.34
PtSn/C	-0.9488	18.17	-1.2460	23.86	-1.4864	28.46
PtSnNi/C	-0.9137	17.50	-1.2313	23.56	-1.1659	22.32
PtSnCo/C	-0.7340	14.05	-0.9327	17.86	-0.5580	10.68

Çizelge 3.3'te sentezlenen tüm katalizörlere ait oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjileri verilmiştir. PtSnCo/C katalizörünün aktivasyon enerjileri Pt/C katalizöründen yüksek olmakla beraber yakın değerlerdir denebilir. PtSn/C ve PtSnNi/C katalizörlerinde OİR'nin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken eşik değeri Pt/C'ninkinden daha büyüktür. Bu nedenle bu katalizörlerde OİR'nin gerçekleşmesi Pt/C ve PtSnCo/C katalizörlerinden daha zordur.

Şekil 3.13a'da 35°C'de ve Şekil 4.13b'de 50°C'de tüm katalizörlerin OİR aktivitelerinin karşılaştırması gösterilmektedir.



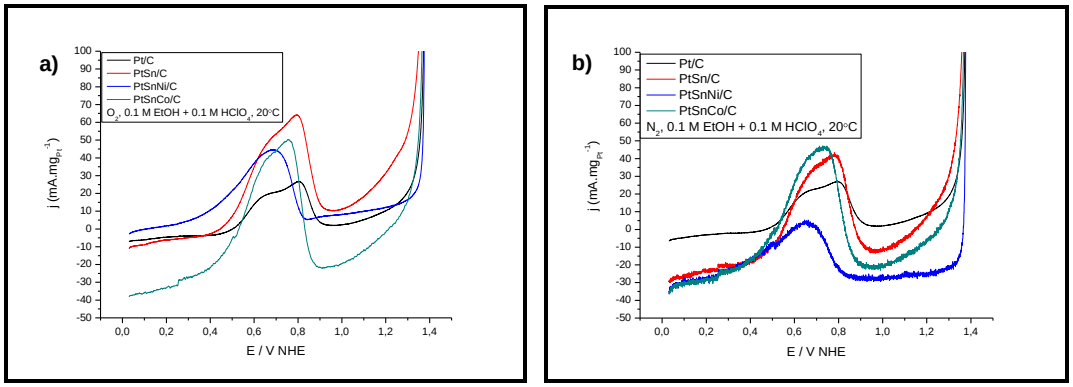
Şekil 3.13 : Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C, PtSnCo/C katalizörlerinin 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında a) 35ºC'de b) 50ºC'de OİR aktiviteleri

35ºC'de PtSn/C katalizörünün ulaştığı sınır akım yoğunluğu en düşük değerindeyken, PtSnCo/C katalizörleri Pt/C katalizöründen daha yüksek akım yoğunlukları göstermektedir.

50ºC'de PtSn/C katalizörü Pt/C katalizörüne yakın akım yoğunluğuna ulaşmışken, üçlü katalizörler Pt/C katalizörünün 1.2 katı yoğunluğa ulaşabilmektedir. Bu sıcaklıkta PtSnCo/C katalizörünün ulaştığı akım yoğunluğu 35ºC'deki değeri ile aynıdır. Bu katalizörün bu sıcaklıkta korozyona uğradığı düşünülmektedir.

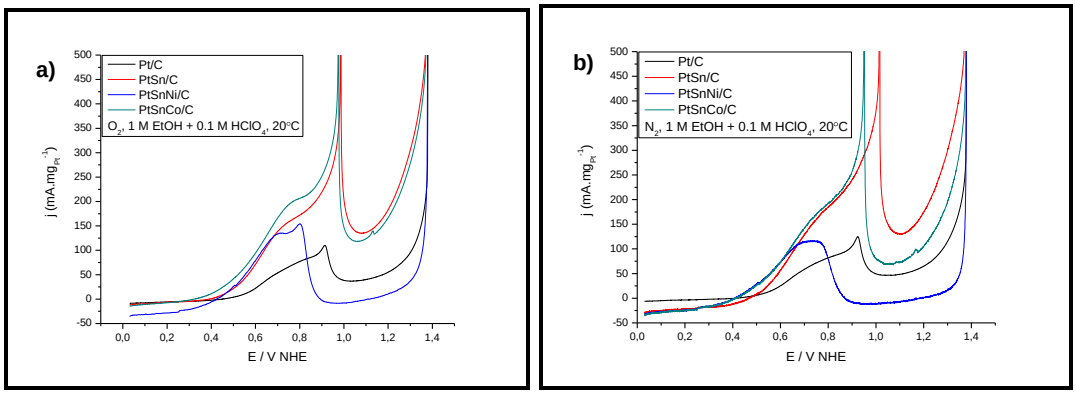
3.1.4 Oksijenin indirgenmesinde etanol seçiciliği

Tüm katot katalizörlerinin etanol içeren elektrolit içerisindeki davranışlarının belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda etanol + 0.1 M $HClO_4$ elektrolit içerisinde O_2 ve N_2 ortamında doğrusal voltametrileri alınmıştır.



Şekil 3.14 : Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörlerinin 0.1 M EtOH + 0.1 M $HClO_4$ içinde a) O_2 ortamında b) N_2 ortamında aktivasyon karşılaştırması

Şekil 3.14a'da görüldüğü üzere O_2 ile doyurulmuş 0.1 M EtOH + 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında Pt/C katalizörü üzerinde yaklaşık 0.5 V potansiyelde oksijenin indirgenmesi gerçekleşmiştir. Pt/C katalizörünün yükselthenme pik akım yoğunluğu 25 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ ile en düşük değerindedir. PtSn/C katalizörü yaklaşık 63.4 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ değeri ile en yüksek pik akım yoğunluğunu göstermiştir. Oksijenin indirgenmesi de Pt/C ile yakın potansiyelde gerçekleşmiştir. Üçlü katalizörlerde pik akım yoğunlu Pt/C katalizörünkinden yüksek ancak PtSn/C katalizörününkinden düşüktür. Katalizörlerin pik akım yoğunluğu değerleri bu şekilde değişirken bu pikler aynı zamanda etanolün oksidasyonunu da ifade etmektedir. Bu değerler N_2 ortamında az da olsa değişmektedir. Oksijenin etanolün oksidasyonuna etkisinin netleştirilmesi için sonraki çalışmalarda katalizörlerin anodik taramalarının da yapılması gerekli görülmektedir.



Şekil 3.15 : Pt/C, PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörlerinin 1 M EtOH + 0.1 M $HClO_4$ içinde a) O_2 ortamında b) N_2 ortamında aktivasyon karşılaştırması

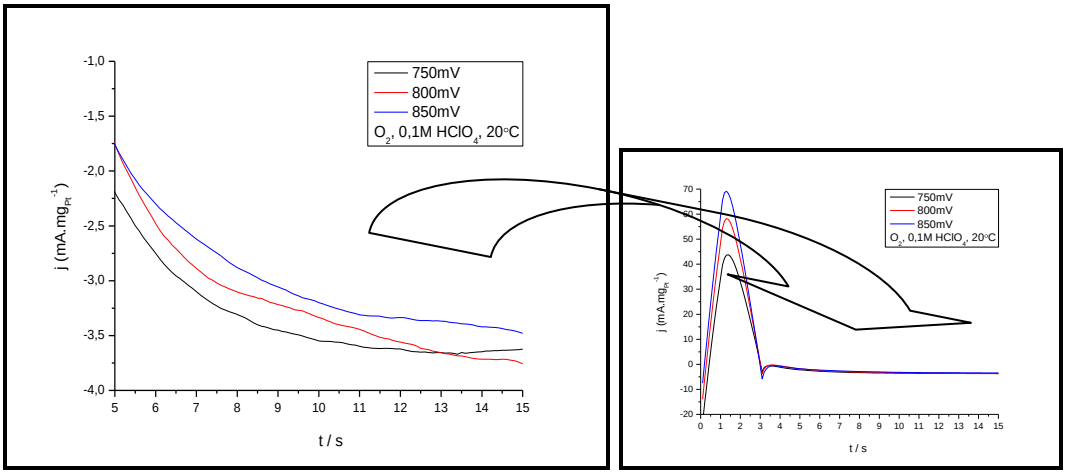
Şekil 3.15a'dan da anlaşılacağı gibi O_2 ile doyurulmuş 1 M EtOH + 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında oksijen indirgenmesi incelenen katalizörler arasında etanole karşı en az tepkiyi veren katalizör Pt/C olmuştur. Pt/C katalizörünün pik akım yoğunluğu 105 $mA.mg_{Pt}^{-1}$, PtSn/C ve PtSnCo/C katalizörlerinin yaklaşık olarak 400 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ civarında, PtSnNi/C katalizörünün ise yaklaşık 150 $mA.mg_{Pt}^{-1}$ değerinde olduğu görülmektedir. PtSn/C, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörleri Pt/C katalizöründen daha yüksek aktivite göstermiştir. N_2 ortamında ise tüm katalizörlerin pik akım yoğunlukları O_2 ortamındaki pik akım yoğunluklarına yakındır.

Katalizörlerin etanol ortamındaki OİR aktivitelerine bakıldığında, etanolün oksidasyonuna karşı Pt/C katalizörün diğer katalizörlere göre daha seçimli olduğu, ancak Sn içerikli katalizörlerin etanolün oksidasyonunda saf Pt/C katalizörüne nazaran daha aktif yer aldığı gözlenmiştir. Bu da Sn içeren katalizörlerin PEM yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanıma daha elverişli olabileceklerini düşündürmektedir.

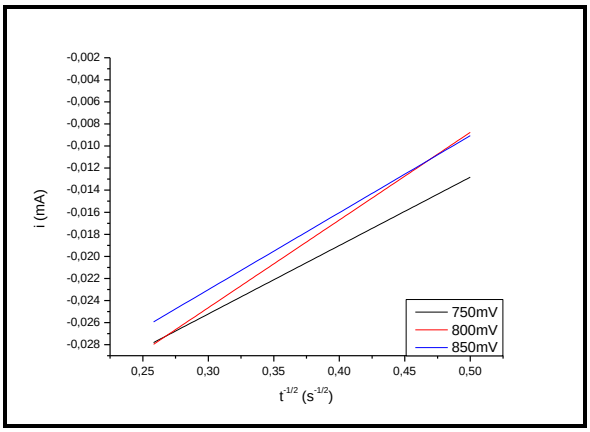
Literatürde platinin etanol oksidasyonuna karşı aktif olduğu ancak tek başına kullanıldığında zehirlenebildiği ifade edilmektedir. Bu nedenle platinin etanol oksidasyonunda elektrokatalitik aktivitesinin artırılması için karbon destek üzerinde farklı metallerle alaşımının yapılmasının gerekliliği öngörülmektedir [48]. PtSn katalizörlerin düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerinde anotta metanolün [49, 50] ve etanolün elektrooksidasyonu için yaygın kullanımına rastlamak mümkündür [51, 52-54].

3.1.5 Kronoamperometrik ölçümler

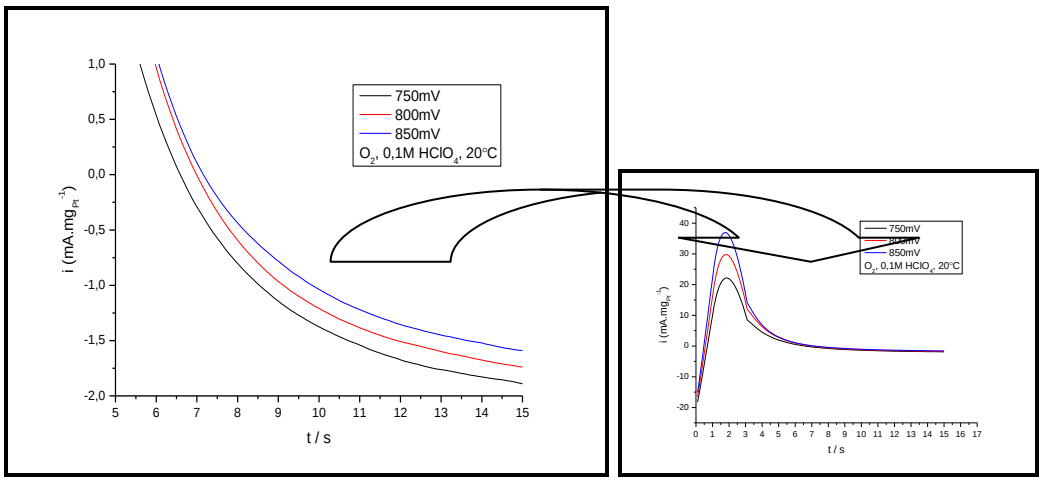
Şekil 3.16, 3.18 ve 3.20'de Sn bazlı katalizörlerde oksijenin elektrot içerisindeki difüzivitesinin hesaplanması amacıyla alınmış kronoamperometrik ölçümler, Şekil 3.17, 3.19 ve 3.21'de ise Cottrel grafikleri verilmiştir. Katalizörlere uygulanan potansiyel değerleri, oksijenin indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği 0.80 V dolayı olarak 0.75, 0.80 ve 0.85 V potansiyelleri seçilmiştir.



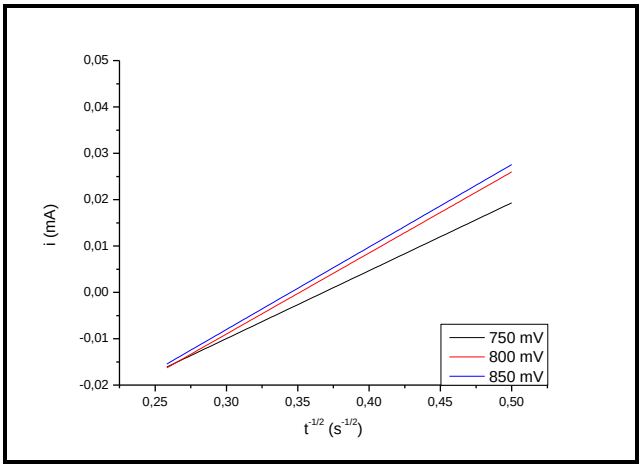
Şekil 3.16 : PtSn/C (3:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de farklı potansiyellerde alınmış kronoamperometrik ölçümleri



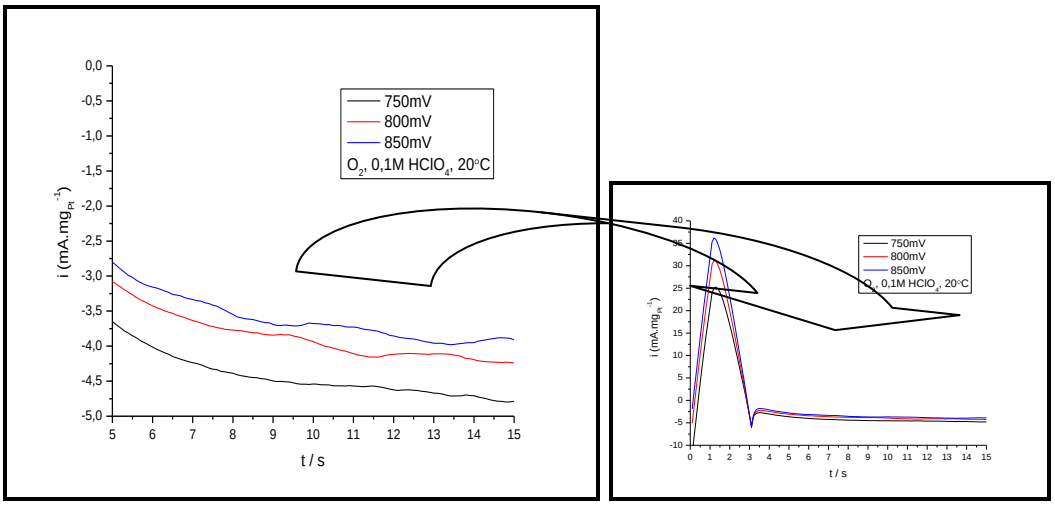
Şekil 3.17 : PtSn/C katalizörü için Cottrell grafiği



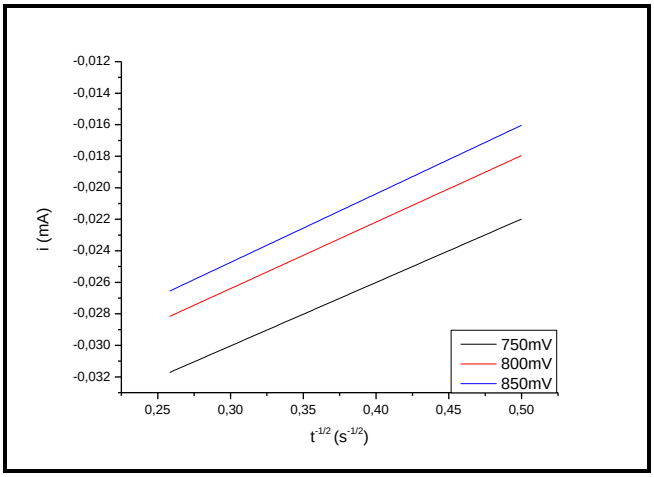
Şekil 3.18 : PtSnNi/C (2:1:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de farklı potansiyellerde alınmış kronoamperometrik ölçümleri



Şekil 3.19 : PtSnNi/C katalizörü için Cottrell grafiği



Şekil 3.20 :%40 metal içerikli PtSnCo/C (2:1:1) katalizörünün 0.1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında 20ºC'de farklı potansiyellerde alınmış kronoamperometrik ölçümleri



Şekil 3.21 : PtSnCo/C katalizörü için Cottrell grafiği

Tüm katalizörler için uygulanan potansiyel arttıkça oksidasyon pik akım yoğunluğu da artmakta, potansiyelin uygulandığı ilk saniyeden sonra zaman ile akım yoğunluklarında sürekli düşüş görülmüştür. Tüm katalizörlerin kronoamperometrik ölçümlerinde ilk 2 saniyede oksit oluşumu pikleri, 2 saniyeden sonra korozyona uğrayarak akım yoğunluğunda görülen hızlı düşüş ile oluşan oksitlerin bozunması görülmektedir.

Çizelge 3.4'te Sn bazlı katalizörler için yapılan hesaplama sonucu elde edilen oksijen difüzivitesi ($\sqrt{D}.C_0$) verilmektedir. 20ºC için en yüksek difüzivite katsayısı PtSnNi/C katalizöründe görülmüştür, yani oksijen PtSnNi/C katalizörü içerisinde daha fazla difüze olabilmektedir.

Çizelge 3.4 : Katalizörler üzerinde oksijenin difüzyon katsayıları

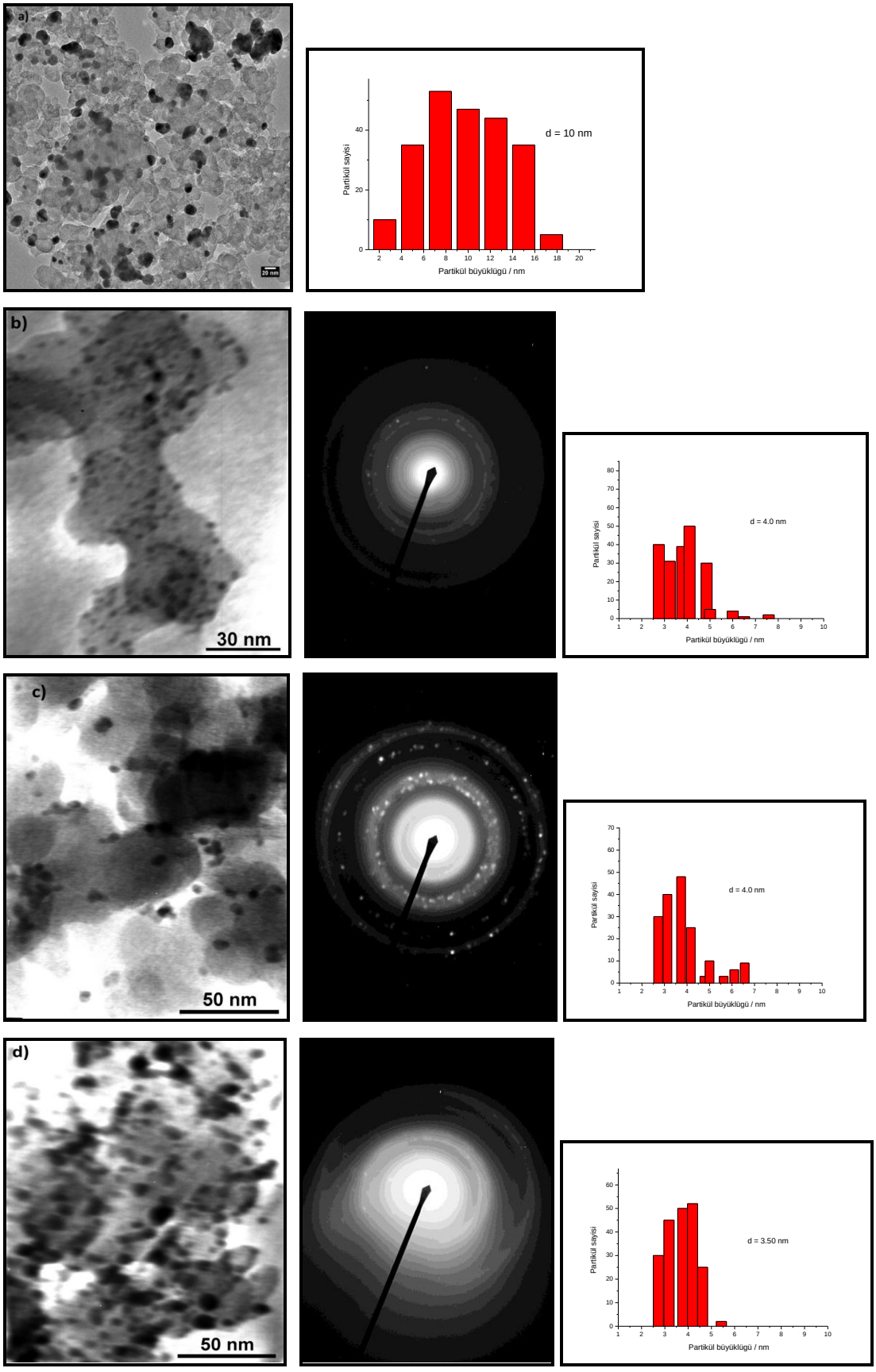
	750mV		800mV		850mV		Ortalama
	Eğim ($mA.s^{1/2}$)	$D^{1/2}.C_0$ ($mol.cm^{-1}.s^{-1}$)	Eğim ($mA.s^{1/2}$)	$D^{1/2}.C_0$ ($mol.cm^{-1}.s^{-1}$)	Eğim ($mA.s^{1/2}$)	$D^{1/2}.C_0$ ($mol.cm^{-1}.s^{-1}$)	$D^{1/2}.C_0$ ($mol.cm^{-1}.s^{-1}$)
PtSn/C	0.06199	$3.969.10^{-6}$	0.07947	$5.088.10^{-6}$	0.06979	$4.468.10^{-6}$	$4.508.10^{-6}$
PtSnNi/C	0.14649	$1.083.10^{-5}$	0.1748	$1.292.10^{-5}$	0.17788	$1.315.10^{-5}$	$1.23.10^{-5}$
PtSnCo/C	0.04027	$2.624.10^{-6}$	0.04223	$2.752.10^{-6}$	0.04352	$2.836.10^{-6}$	$2.737.10^{-6}$

3.2 Fiziksel Karakterizasyon

3.2.1 TEM analizi

TEM analizleri LaB_6 flaman kullanılarak 160 kV'da JEOL JEM-2000EX mikroskop ile yapılmıştır.

Şekil 3.22'de karbon üzerine desteklenmiş Pt içeren elektrokatalizörler homojen bir dağılım göstermişlerdir. Desenlerde gözlenen topaklanmaların (aglomerasyon) katalizörlerin sentez sonrasında ısıl işleme tabi tutulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir ancak PtSn/C ve PtSnCo/C katalizörlerde iyi bir parçacık dağılımı elde edilebilmiştir. Pt/C katalizörünün ortalama partikül büyüklüğü 10 nm civarındadır. Diğer katalizörlerde partikül boyutu yaklaşık olarak 4 nm civarındadır.

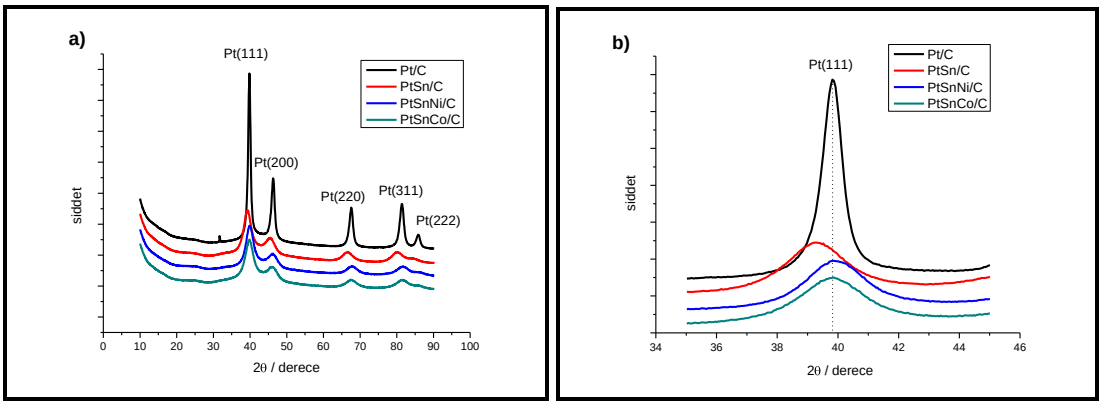


Şekil 3.22 : Katalizörlere ait film görüntüleri, difraksiyon desenleri ve partikül boyut dağılımları a) Pt/C b) PtSn/C c) PtSnNi/C d) PtSnCo/C

3.2.2 XRD analizi

XRD analizleri Philips X Işınları Kırılım PW 1830 Generator ile ve Cu K_α ışınım kaynağı ile yapılmıştır.

Şekil 3.23a'da tüm katalizörlere ait XRD grafikleri gösterilmektedir. Tüm katalizörlerde (111), (200), (220), (311) ve (222) yüzeylerine ait olan yaklaşık 2θ = 40º, 46º, 67º, 81º ve 85º'de platinin yüzey merkezli kübik yapısına ait pikler (2θ = 39.83º, 46.21º, 67.62º, 81.31º ve 85.86º) belirgin olarak görülmüştür. Vulcan XC-72'ye ait karakteristik pik 2θ = 25º'de çok küçük olarak görülebilmiştir.



Şekil 3.23 : Katalizörlere ait a) X ışınları kırılım desenleri,
b) Yakınlaştırılmış desenler

Pt(111) yüzeyine ait piklerde Pt/C hariç katalizörlerde kaymalar görülmüştür. Şekil 3.23b'de yakınlaştırılmış desenlerde görüldüğü gibi, PtSn/C katalizöründe 2θ = 39.282º, PtSnNi/C katalizöründe 2θ = 39.903º, PtSnCo/C katalizöründe ise 2θ = 39.829º değerlerine kaymıştır. Alaşımların Pt(111) yüzeylerindeki pik kaymaları Pt, Sn, Ni ve Co ile etkileşimleri sonucunda olmuştur [55]. Kalay oksitlere ait 2θ = 34º ve 52º'de pikler görülmemiştir ancak kalay oksitlerin tamamen var olmadığını düşünmek zordur, çok küçük miktarlarda veya amorf formda var olabilirler [56].

Çizelge 3.5'te katalizörlere ait kafes parametresi ve ortalama kristal boyutu hesaplamaları verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Katalizörlere ait X ışını kırılımı analizi

Katalizörler	Kafes parametresi (Å)	Ortalama kristal boyutu (nm)	(111) kırılım pik pozisyonu (2θº)
Pt/C	3,9203	10,77	39,831
PtSn/C	3,9732	4,026	39,282
PtSnNi/C	3,9139	4,033	39,903
PtSnCo/C	3,9205	3,567	39,829

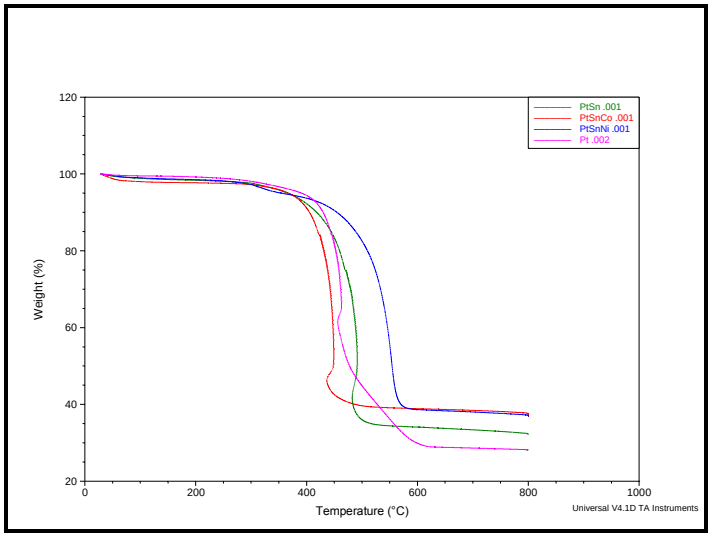
PtSn/C katalizörünün kafes parametresinde Pt/C katalizöründen daha geniş kafes parametresi görülmüştür. Bu genişleme Sn'nin Pt kübik yüzeyi ile birleşmesi sonucu oluşan alaşımdan kaynaklı olabilir [55].

Sn ile Pt alaşımı yapılması ile Pt'nin d bandı boşluklarının kısmi olarak dolması, kafes parametresinde artış ve bundan dolayı daha geniş Pt-Pt bağ mesafeleri [27] elde edilir.

Gonzalez ve arkadaşları [56] sentezledikleri tüm Pt-Sn alaşım katalizörlerinin kafes parametrelerinin Pt/C katalizörden daha büyük olduğunu ve Sn miktarının artması ile artış gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca kafes parametresindeki artış alaşıma girebilen Sn miktarının artması ile de artar.

3.2.3 TGA analizi

Poliol yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin metal içerikleri Şekil 3.24'te görüldüğü üzere teorik hesaplamalardan farklılıklar göstermektedir. TGA sonuçlarına göre Pt/C ve PtSn/C katalizörleri için sırası ile %28 ve %34 olup, PtSnNi/C ve PtSnCo/C katalizörleri için %38'dir. Teorik ve deneysel veriler arasındaki farkın sentez sırasında tamamlanamayan indirgenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.24 : Katalizörlere ait TGA grafikleri

4. YORUMLAR

Yapılan çalışma ile katotta oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite gösterecek katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla Pt ve PtSn bazlı nanoboyutta katalizörler Poliol yöntemi kullanılarak karbon siyahı Vulcan XC-72 destek malzemesi üzerine sentezlenmiştir. Sentezlenen Pt/C katalizörünün yanısıra ikili katalizör olarak PtSn(3:1)/C, üçlü katalizör olarak PtSnNi(2:1:1)/C ve PtSnCo(2:1:1)/C sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılarak karşılaştırılmıştır. PtSn(3:1)/C katalizöre üçüncü bir metalin eklenmesi katalizörlerin daha aktif olmalarını sağlamıştır [50]. Kobaltın Pt dağılımını veya bağ geometrisini (yapısal etki) değiştirebileceği tahmin edilmektedir [1].

Elektrokimyasal karakterizasyon için yarı hücre ölçümleri alınmıştır. Tüm katalizörlerde yaklaşık olarak 0.9 V potansiyelinde OİR'nin başladığı gözlemlenmiştir. 20ºC için OİR aktivite sıralaması PtSnNi/C > Pt/C > PtSnCo/C > PtSn/C şeklindedir.

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna sıcaklığın etkisi tüm katalizörler üzerinde incelenmiştir. Her katalizöre ait Arrhenius grafikleri elde edilerek aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. OİR için gereken en düşük aktivasyon enerjisi değerleri Pt/C katalizöründe görülmüştür. En yüksek değeri PtSn/C katalizörü göstermiştir. Aktivasyon enerjisi OİR'nin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken eşik değerini ifade ettiğinden, bu değerin yüksek olması elektrokatalizörün OİR için elverişli olup olmadığı bilgisini de verebilmektedir.

Tüm katalizörlerin alkol ortamında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitelerinin karşılaştırılması amacı ile farklı konsantrasyonlarda etanol ve $HClO_4$ çözeltisi içerisinde karakteristikleri incelenmiştir.

Etanol ve $HClO_4$ elektrolit içerisinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu incelenen katalizörlerde alkol oksidasyonu gözlenmiştir. O_2 ortamında düşük konsantrasyonda alkolün bulunduğu elektrolitte Pt/C katalizörü en düşük aktiviteyi ve oksidasyon pik akım yoğunluğunu gösterirken ardından PtSnNi(2:1:1)/C ve PtSnCo(2:1:1)/C katalizörleri daha yüksek pik akım yoğunlukları göstermişlerdir. En yüksek aktiviteyi ise PtSn(3:1)/C katalizörü göstermiştir. Yüksek konsantrasyonda alkolün bulunduğu elektrolit içerisinde ise benzer şekilde Pt/C katalizörü en düşük aktiviteyi ve oksidasyon pik akım yoğunluğunu göstermiştir. Ardından PtSnNi/C katalizörü daha yüksek aktivite göstermiştir. PtSnCo/C ve PtSn/C katalizörleri ise en yüksek aktiviteyi göstererek etanol varlığında OİR'ye karşı düşük seçimlilik göstermiştir. Bu katalizörlerin anot uygulamaları için daha elverişli olduğu söylenebilir. Katalizörlerin O_2 ile doyurulmuş etanol ortamında aktivitesinin N_2 ortamından daha yüksek olması etanolün O_2 ortamından elektrokimyasal/kimyasal olarak oksitlendiğini gösterir.

XRD analizi neticesinde Pt katalizöründe yaklaşık olarak 10 nm, Sn bazlı katalizörlerde yaklaşık olarak 3.5 – 4 nm civarında tanecik boyutu hesaplanmıştır. Sentezlenen katalizörler uygun görülen nano boyutlardadır. XRD analizi neticesinde hesaplanan ortalama partikül boyutları TEM sonuçları ile uyum göstermektedir. Kafes parametrelerinde görülen değişiklikler de metaller arasındaki etkileşim sonucu alaşım olmuş olabileceğini düşündürmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Kadirgan, F., Kannan, A. M., Atilan, T., Beyhan, S., Ozenler, S. S., Suzer, S., Yorur, A.,** 2009: Carbon Supported Nano-sized Pt-Pd and Pt-Co Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. **34**, no. 23, pp. 9450-9460.

[2] **Kadirgan, F., Beyhan, S., Atilan, T.,** 2009: Preparation and Characterization of Nano-sized Pt-Pd/C Catalysts and Comparison of Their Electro-activity Toward Methanol and Ethanol Oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. **34**, no. 10, pp. 4312-4320.

[3] **Zhao, J., Sarkar, A., Manthiram, A.,** 2010: Synthesis and Characterization of Pd-Ni Nanoalloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. *Electrochimica Acta* Vol. **55,** no. 5, pp. 1756-1765.

[4] **Kadirgan, F., Ozenler, S.,** 2006: The Effect of The Matrix on The Electro-Catalytic Properties of Methanol Tolerant Oxygen Reduction Catalysts Based On Ruthenium-Chalcogenides. *Journal of Power Sources* Vol. **154**, no. 2, pp. 364-369.

[5] **Travitsky, N. T. Ripenbein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein, L., Peled, E.,** 2006: Pt-, PtNi- and PtCo-supported Catalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources.* Vol. **161,** no. 2, pp. 782-789.

[6] **Lin. Y., Nalwa, H**., 2009. *Handbook of Electrochemical Nanotechnology 1*, pp. 11, 37, 42, Eds. Lin, Y., Nalwa, H., American Scientific Publishers, New York.

[7] **Fukada, S.,** 2001: Analysis of Oxygen Reduction Rate in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Energy Conversion and Management*. Vol. **42,** no. 9, pp. 1121-1131.

[8] **Sarma, L. S., Taufany, F., Hwang, B.,** 2009. *Electrocatalysts of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Chapter 3, pp. 119, Eds. Liu H., Zhang, J., Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

[9] **Dupont, C., Jugnet, Y., Delbecq, F., Loffreda, D.,** 2010: Mediatory Role of Tin in the Catalytic Performance of Tailored Platinum-Tin Alloy Surfaces for Carbon Monoxide Oxidation. *Journal of Catalysis*. Vol. **273**, no. 2, pp. 211-220.

[10] **Spinacé, E. V., Linardi, M., Neto, A. O.,** 2005: Co-catalytic Effect of Nickel in The Electro-Oxidation of Ethanol on Binary Pt-Sn Electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*. Vol. **7**, no. 4, pp. 365-369.

[11] **Coutanceau, C., Croissant, M. J., Napporn, T., Lamy, C.,** 2000: Electrocatalytic Reduction of Dioxygen At Platinum Particles Dispersed in a Polyaniline Film. *Electrochimica Acta*. Vol. **46**, no. 4, pp. 579-588.

[12] **Ávila-García, I., Plata-Torres, M., Domínguez-Crespo, M. A., Ramírez-Rodríguez, C., Arce-Estrada, E. M.,** 2007: Electrochemical Study of Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Sn/C in Acid Media for Hydrogen Adsorption-Desorption Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **434-435**, pp. 764-767.

[13] **Bagotsky, V. S.,** 2006. *Fundamentals of Electrochemistry* 2nd Edition, pp. 276, Eds. Bagotsky, V. S., John Wiley & Sons, Inc. Publication, New Jersey.

[14] **Lamy, C., Coutanceau, C., Alonso-Vante, N.,** 2009. *Electrocatalysts of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Chapter 7, pp. 258, 270, Eds. Liu H., Zhang, J., Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

[15] **Yuan, W., Scott, K., Cheng, H.,** 2006: Fabrication and Evaluation of Pt-Fe Alloys As Methanol Tolerant Cathode Materials for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. Vol. **163**, no. 1, pp. 323-329.

[16] **Bogdanovskaya, V. A., Tarasevich, M. R., Reznikova, L. A., Kuznetsova, L. N.,** 2010: Composition, Surface Segregation, and Electrochemical Properties of Binary PtM/C (M = Co, Ni, Cr) Catalysts. *Russian Journal of Electrochemistry* Vol. **46**, no. 9, pp. 1011-1020.

[17] **He, Q., Mukerjee, S.,** 2010: Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Carbon-Supported PtCo Catalysts Prepared By Water-in-Oil Micro-Emulsion. *Electrochimica Acta*. Vol. **55**, no. 5, pp. 1709-1719.

[18] **Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D. P., Wang, H.,** 2006: Progress in Preparation of Non-Noble Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Reactions. *Journal of Power Sources*. Vol. **156**, no. 2, pp. 171-182.

[19] **Okada. T., Abe, T., Kaneko. M.,** 2009. *Molecular Catalysts for Energy Conversion*, Springer Series in Materials Science Volume 111, pp. 5, 9, 165, Eds. Okada, T., Kaneko, M., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

[20] **Yeager. E**., 1986: Dioxygen Electrocatalysis: Mechanism in Relation to Catalyst Structure. *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. **38**, no. 5, pp. 25.

[21] **Kinumoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umebayashi, R., Tasaka, A., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z.,** 2006: Durability of Perfluorinated Ionomer Membrane Against Hydrogen Peroxide. *Journal of Power Sources***.** Vol. **158**, no. 2, pp. 1222-1228.

[22] **Mert, M. E**., 2005. Nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen eldesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[23] **Acres, G. J. K., Frost, J. C., Hards, G. A., Potter, R. J., Ralph, T. R., Thompsett, D., Burstein, G. T., Hutchings, G. J.,** 1997: Electrocatalysts for fuel cells. *Catalysis Today.* Vol. **38**, no. 4, pp. 393-400.

[24] **Jeyabharathi, C., Venkateshkumar, P., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N**., 2008: Platinum-tin Bimetallic Nanoparticles for Methanol Tolerant Oxygen-Reduction Activity. *Electrochimica Acta*. Vol. **54**, no. 2, pp. 448-454.

[25] **Lordi, V., Yao, N., Wei, J.**, 2001: Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst. *Chemistry of Materials***.** Vol. **13**, no. 3, pp. 733-737.

[26] **Li, W., Liang, C., Qui, J., Zhou, W., Han, H., Wei, Z., Sun, G., Xin, Q.,** 2002: Carbon Nanotubes as Support for Cathode Catalyst of a Direct Methanol Fuel Cell. *Carbon*. Vol. **40**, no. 5, pp. 791-794.

[27] **Jiang, L., Sun, G., Sun, S., Liu, J., Tang, S., Li, H., Zhou, B., Xin, Q.,** 2005: Structure and Chemical Composition of Supported Pt-Sn Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. *Electrochimica Acta***.** Vol. **50**, no. 27, pp. 5384-5389.

[28] **Jiang, L., Sun, G., Zhou, Z., Zhou, W., Xin, Q.,** 2004: Preparation and Characterization of PtSn/C Anode Electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cell. *Catalysis Today.* Vol. **93-95**, pp. 665-670.

[29] **Rodríguez-Reinoso, F**., 1998: The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon*. Vol. **36**, no. 3, pp. 159-175.

[30] **Antolini, E.,** 2009: Carbon Supports For Low-Temperature Fuel Cell Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. **88**, no. 1-2, pp. 1-24.

[31] **Bagkar, N. C., Chen, H. M., Parab, H., Liu, R.,** 2009. *Electrocatalysts of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Chapter 2, pp. 89, 92, Eds. Liu H., Zhang, J., Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

[32] **Lebègue, E., Baranton, S., Coutanceau, C.,** 2011: Poliol Synthesis of Nanosized Pt/C Electrocatalysts Assisted By Pulse Microwave Activation. *Journal of Power Sources.* Vol. **196**, no. 3, pp. 920-927.

[33] **Song, S., Wang, Y., Shen, P. K.,** 2007: Pulse-Microwave Assisted Poliol Synthesis of Highly Dispersed High Loading Pt/C Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Power Sources.* Vol. **170**, no. 1, pp. 46-49.

[34] **Chen, W. X., Lee, J. Y., Liu, Z.,** 2002: Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Supported Pt Nanoparticles for Fuel Cell Applications. *Chemical Communications*. no. 21, pp. 2588-2589.

[35] **Laine, R. M., Arbor, A., Sellinger, A., Alto, P.,** 2003. Preparation of Supported Nanosized Catalyst Particles Via A Poliol Process, *United States Patent,* No: 6551960 B1 dated 22.04.2003.

[36] **Jiang, L., Hsu, A., Chu, D., Chen, R.,** 2010: Ethanol Electro-Oxidation on Pt/C and PtSn/C Catalysts in Alkaline and Acid Solutions. *International Journal of Hydrogen Energy***.** Vol. **35**, no. 1, pp. 365-372.

[37] **Haque, K. E.,** 1999: Microwave Energy for Mineral Treatment Processes--A Brief Review. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. **57**, no. 1, pp. 1-24.

[38] **Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., Bermúdez, J. G.,** 2010: Microwave Heating Processes Involving Carbon Materials. *Fuel Processing Technology*. Vol. **91**, pp. 1-8.

[39] **Grolleau, C., Coutanceau, C., Pierre, F., Léger, J. M.,** 2008: Effect of Potential Cycling on Structure and Activity of Pt Nanoparticles Dispersed on Different Carbon Supports. *Electrochimica Acta*. Vol. **53**, no. 24, pp. 7157-7165.

[40] **Demarconnay, L., Coutanceau, C., Léger, J. M.,** 2008: Study of the Oxygen Electroreduction at Nanostructured PtBi Catalysts in Alkaline Medium. *Electrochimica Acta*. Vol. **53**, no. 8, pp. 3232-3241.

[41] **İssi, A.,** 2005. Tarihi buluntuların karakterizasyon teknikleri, *Ders Notları*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

[42] **Beyhan, S**., 2010. Synthesis and characterization of nanoparticles for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells (DEFC), *Doktora Tezi*, Istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[43] **Stalnionis, G., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., Pautienienė, V., Sudavičius, A., Jusys, Z.,** 2004: Modification of a Pt Surface by Spontaneous Sn Deposition for Electrocatalytic Applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol. **8**, no. 11, pp. 892-899.

[44] **Guo, Y., Zheng, Y., Huang, M.,** 2008: Enhanced Activity of PtSn/C Anodic Electrocatalyst Prepared by Formic Acid Reduction for Direct Ethanol Fuel Cells. *Electrochimica Acta***.** Vol. **53**, no. 7, pp. 3102-3108.

[45] **Li, H., Sun, G., Cao, L., Jiang, L., Xin, Q.,** 2007: Comparison of Different Promotion Effect of PtRu/C and PtSn/C Electrocatalysts for Ethanol Electro-Oxidation. *Electrochimica Acta*. Vol. **52**, no. 24, pp. 6622-6629.

[46] **Bard, A. J., Faulkner, L. R.,** 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* 2nd Edition, pp. 167, John Wiley & Sons, Inc. Publication, New York.

[47] **Zhu, M., Sun, G., Xin, Q.,** 2009: Effect of Alloying Degree in PtSn Catalyst on the Catalytic Behavior for Ethanol Electro-Oxidation. *Electrochimica Acta***.** Vol. **54**, no.5, pp. 1511-1518.

[48] **Tsiakaras, P. E.,** 2007: PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) Based Anode Direct Ethanol-PEMFCs: Structural Characteristics and Cell Performance. *Journal of Power Sources*. Vol. **171**, no. 1, pp. 107-112.

[49] **Boxall, D. L., Kenik, E. A., Lukehart, C. M.,** 2002: Synthesis of PtSn/Carbon Nanocomposites Using Trans-$PtCl(PEt_3)_2(SnCl_3)$ as the Source of Metal. *Chemistry of Materials*. Vol. **14**, no. 4, pp. 1715-1720.

[50] **Antolini, E., Gonzalez, E. R.,** 2010: The Electro-Oxidation of Carbon Monoxide, Hydrogen/Carbon Monoxide and Methanol in Acid Medium on Pt-Sn Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells: A Comparative Review of the Effect of Pt-Sn Structural Characteristics. *Electrochimica Acta*. Vol. **56**, no. 1, pp. 1-14.

[51] **Lamy, C., Rousseau, S., Belgsir, E. M., Coutanceau, C., Léger, J. M.,** 2004: Recent Progress in the Direct Ethanol Fuel Cell: Development of New Platinum-Tin Electrocatalysts. *Electrochimica Acta*. Vol. **49**, no. 22-23, pp. 3901-3908.

[52] **Vigier, F., Coutanceau, C., Perrard, A., Belgsir, E. M., Lamy, C.,** 2004: Development of Anode Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. **34**, no. 4, pp. 439-446.

[53] **Zhou, W., Zhou, Z., Song, S., Li, W., Sun, G., Tsiakaras, P., Xin, Q.,** 2003: Pt Based Anode Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. **46**, no. 2, pp. 273-285.

[54] **Neto, A. O., Dias, R. R., Tusi, M. M., Linardi, M., Spinacé, E. V.,** 2007: Electro-Oxidation of Methanol and Ethanol Using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C Electrocatalysts Prepared by an Alcohol-Reduction Process. *Journal of Power Sources*. Vol. **166**, no. 1, pp. 87-91.

[55] **De Souza, R. F. B., Parreira, L. S., Rascio, D. C., Silva, J. C. M., Teixeira-Neto, E., Calegaro, M. L., Spinace, E. V., Neto, A. O., Santos, M. C.,** 2010: Study of Ethanol Electro-oxidation in Acid Environment on Pt_3Sn/C Anode Catalysts Prepared by A Modified Polymeric Precursor Method Under Controlled Synthesis Conditions. *Journal of Power Sources*. Vol. **195**, no. 6, pp. 1589-1593.

[56] **Colmati, F., Antolini, E., Gonzalez, E. R.,** 2005: Pt-Sn/C Electrocatalysts for Methanol Oxidation Synthesized by Reduction with Formic Acid. *Electrochimica Acta*. Vol. **50**, no. 28, pp. 5496-5503.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Beril AKAYDIN

Doğum Yeri ve Tarihi: Çorum 10.02.1986

Üniversite: 2004 – 2008 Yıldız Teknik Üniversitesi

Kimya Mühendisliği

Lise: 1997 – 2004 Kocaeli Anadolu Lisesi