KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DÜŞÜK SICAKLIK YAKIT PİLLERİ İÇİN Pd-Cu/C KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

GAMZE BEHMENYAR

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DÜŞÜK SICAKLIK YAKIT PİLLERİ İÇİN Pd-Cu/C KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

GAMZE BEHMENYAR

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN **Danışman, Kocaeli Üniv.**	.....
Prof.Dr. İsmail BOZ **Jüri Üyesi, İstanbul Üniv.**	.....
Prof.Dr. Ahmet Erhan AKSOYLU **Jüri Üyesi, Boğaziçi Üniv.**	.....
Doç.Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....
Yrd.Doç.Dr. Ramiz Gültekin AKAY **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.06.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora tezim süresince yol gösterici kişiliği ve doktora eğitimimde gösterdiği destek ve tüm değerli katkıları için sayın hocam Prof. Dr. A. Nilgün Akın'a

Yakıt pilleri açısından oldukça önemli olan bu konuda doktora tezim kapsamında bana çalışma imkanı veren ve laboratuar alt yapısındaki imkanları kullanmama izin veren TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezine ve yöneticilerime teşekkür ederim.

Sprey katalizör üretim sisteminin kurulmasında verdikleri değerli katkılar için İsmail Bican ve Selahattin Uysal'a ve ayrıca testlerin yapılmasında verdiği katkıdan dolayı Efgan Kibar'a teşekkür ederim.

Laboratuar alt yapısıyla ilgili gösterdiği destekler için Dr. Emin Okumuş'a ve tüm yakıt pili grubuna ve testlerde gösterdiği teknik destek için Aydın Canbaşa'ya teşekkür ederim.

Kocaeli Üniversitesi BAP 2010/12 ve TÜBİTAK 109M241 nolu proje ile sağlanan desteğe teşekkür ederim.

Evde çalışmam gerektiği zamanlarda ve akşamları iş yerimde kalıp tezimle ilgili çalışmalar yaptığım süreçte bana gösterdiği sabır, destek ve sevgi için sevgili eşim ve oğluma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca gösterdiği sevgi ve fedakârlıklar için ve eğitim hayatımın her döneminde gösterdiği destek için anneme ve her zaman sevgisiyle yanımda olan kardeşime ve aileme teşekkür ederim.

Sevgisiyle ve güzel sözleriyle kalbimizde yaşıyacak olan kayınvalideme teşekkür ederim.

Haziran – 2015 Gamze BEHMENYAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. YAKIT PİLLERİ 3
1.1. Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pilleri 5
1.2. Doğrudan Sodyumborhidrür Yakıt Pillerinde Anot Reaksiyonları ve Yapılan Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları 7
1.3. Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Anot Katalizörleri 14
1.4. Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Katot Katalizörleri 21
1.5. Karbon Destekli Pd-Cu Alaşım Katalizörleri 23
2. YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİNİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ 26
2.1. Geleneksel Yöntemler İle Katalizör Üretimi 26
2.2. Sprey Yöntemi İle Katalizör Üretimi 28
2.2.1. Sprey yöntemleri 28
2.2.2. Sprey yöntemleriyle katalizör üretim çalışmaları 35
2.3. Poliol Yöntemi İle Katalizör Üretimi 38
2.3.1. Poliol yöntemi 38
2.3.2. Poliol yöntemi ile katalizör üretimi çalışmaları 41
3. MALZEME VE YÖNTEM 46
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 46
3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri 47
3.2.1. Poliol yöntemi ile katalizör hazırlanması 47
3.2.2. Sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör hazırlanması 48
3.3. Katalizör Çalışmalarında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 52
3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) ile yapı tayini 52
3.3.2. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) analizleri 52
3.3.3. İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) yöntemi ile metal analizi 53
3.3.4. Döngüsel voltametre 53
3.4. Yakıt Pili Tek hücre Performans Testleri 56
3.4.1. Membran elektrot ünitesi üretimi 56
3.4.2. Tek hücre performans testleri 58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 60
4.1. Fiziksel Karakterizasyon Çalışmaları 60
4.1.1. pH Etkisinin incelenmesi 62
4.1.2. Sıcaklık etkisinin incelenmesi 68
4.1.3. Zamanın etkisinin incelenmesi 74
4.1.4. Stabilizatör etkisinin incelenmesi 75
4.1.5. Başlangıç tuzunun (öncül) etkisinin incelenmesi 77
4.1.6. PdCu alaşımındaki bakır miktarının etkisinin incelenmesi 78
4.1.7. Katalizör üretim yönteminin etkisinin incelenmesi 81
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları 83

4.2.1. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 Pd/C katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları 86
4.2.2. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 $Pd_{75}Cu_{25}$/C alaşım katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları 88
4.2.3. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C alaşım katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları 89
4.2.4. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 $Pd_{25}Cu_{75}$/C alaşım katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları 92
4.2.5. Pd/C ve Pd-Cu/C Alaşım katalizörlere ait döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırılması 93
4.2.6. $Pd_{50}Cu_{50}$/C Katalizöründe sodyum borhidrür oksidasyonuna tiyoürenin etkisinin incelenmesi 94
4.2.7. Katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanının belirlenmesi 98
4.2.8. Kronoamperometre çalışmaları 99
4.3. Yakıt Pili Performans Testleri 101
4.3.1. Anot testleri 101
4.3.1.1. Farklı pH değerlerinde hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının incelenmesi 101
4.3.1.2. Farklı sıcaklıklarda poliol yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin performanslarının incelenmesi 105
4.3.1.3. Farklı öncüllerle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin performanslarının incelenmesi 108
4.3.1.4. PdCu alaşımındaki bakır miktarının etkisinin incelenmesi 110
4.4.1.5. Sprey yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün performansının incelenmesi 115
4.3.1.6. Kararlılık (Stability) testleri 117
4.3.2. Katot performans testleri 118
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 127
5.1. Sonuçlar 127
5.2. Öneriler 131
KAYNAKLAR 133
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 141
ÖZGEÇMİŞ 142

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili 6
Şekil 1.2. 0,03 M NaBH4+2 M NaOH çözeltisinde 1 mm Pt disk elektrodun CV grafiği. (A) tarama hızı 0.025 V s−1 (B) tarama hızı: 1 V s−1 (—), 2 V s−1 (- - -). Sıcaklık: 295 K 9
Şekil 1.3. 0,03 M $NaBH_4$+2 M NaOH çözeltisinde 1 mm Au disk elektrodun CV grafiği. (A) tarama hızı 0.025 V s^{-1} (B) tarama hızı: 1 V s^{-1} (—) ve 10V s^{-1} (- - -) Sıcaklık: 295 K 11
Şekil 1.4. 0,1 M $NaBH_4$+1M NaOH çözeltisinde 5 mm Pt disk elektrodun 0,025 V s^{-1} tarama hızında CV grafiği. (TF) tiyoüresiz, (T1) tiyoüre 10^{-4} M ve (T2) tiyoüre 10^{-3} M Sıcaklık: 295 K 12
Şekil 1.5. 2,646×10−2M $NaBH_4$+3M NaOH çözeltisinde 5 mm Pt disk elektrodun 0,025 V s^{-1} tarama hızında CV grafiği. (a) 5×10^{-3} M; (b) 2×10^{-2} M; (c) 3×10^{-2} M. (1) 3MNaOH + TU + BH4 −; (2) 3MNaOH + TU. Sıcaklık: 25 ◦C 13
Şekil 2.1. Sprey ile katalizör üretim yönteminin aşamaları a) proses akış diyagramı b) desteksiz katalizör oluşum prosesi c) destekli katalizör oluşum prosesi. 29
Şekil 2.2. USP yönteminin sematik görünümü 34
Şekil 2.3. 1976 yılından bu yana sprey yöntemi ile ilgili olarak yapılan yayın sayısı 36
Şekil 2.4. USP yöntemiyle üretilen PtRu/C katalizörünün TEM görüntüleri 38
Şekil 3.1. Poliol yöntemiyle katalizör üretimi için kullanılan deneysel düzenek 47
Şekil 3.2. Ultrasonik sprey proliz yöntemi ile elektrakatalizör üretim sistemi 48
Şekil 3.3. Sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör üretim sistemi 50
Şekil 3.4. Sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör üretim sisteminin grafiksel gösterimi 51
Şekil 3.5. Elektrotlar monte edilmiş halde CV ölçüm hücresi 54
Şekil 3.6. PEM Yakıt Pili Membran elektrot ünitesi 56
Şekil 3.7. Yakıt Pili Performans Test Sistemi 58
Şekil 4.1. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların şematik gösterimi 61
Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları 63
Şekil 4.3. 180 °C'de 2 saat süreyle pH 9 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait (a) TEM ve (b) HR-TEM analiz sonuçları 64
Şekil 4.4. 180 °C'de 2 saat süreyle pH10 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörüne ait (a) TEM ve (b) HR-TEM analiz sonuçları 65
Şekil 4.5. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörüne ait TEM haritalama sonuçları: (a) bakır (b)paladyum (c) karbon fazı 66

Şekil 4.6. 180 °C'de 2 saat süreyle pH11 de hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı 67
Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları 69
Şekil 4.8. pH10' da 160 °C'de 2 saat süreyle hazırlanan Ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait a) TEM ve (b) HR-TEM analiz sonuçları 71
Şekil 4.9. pH10' da 190 °C'de 2 saat tutularak hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı. 72
Şekil 4.10. T:180 ºC ve pH:10' da 1 saat süreyle hazırlanan katalizörün XRD diyagramı 74
Şekil 4.11. T:180 ºC ve pH:10' da 2 ve 3 saat süreyle hazırlanan katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması 75
Şekil 4.12. Stabilizatör kullanılarak ve kullanılmadan hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları 76
Şekil 4.13. Farklı öncüller kullanılarak hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları. 77
Şekil 4.14. Farklı oranlarda Cu içeren karbon destekli Pd-Cu/C katalizörlerinin XRD diyagramları. Dikey çizgiler saf Pd (40.1°) ve Cu (43.4°) için 2θ pozisyonlarını göstermektedir 80
Şekil 4.15. Farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları 82
Şekil 4.16. Sprey yöntemiyle üretilen $Pd_{55}Cu_{45}$/C katalizörüne ait a) 50nm TEM b) ve c) 20nm TEM d) 5nm HR-TEM analiz sonuçları 83
Şekil 4.17. 3mm çapında Pt disk elektrotun 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 50 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği 84
Şekil 4.18. Ağırlıkça %10'luk Au/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 100 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV grafiği 86
Şekil 4.19. Ağırlıkça %20 Pd/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği 87
Şekil 4.20. Ağırlıkça %20 $Pd_{75}Cu_{25}$/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği 88
Şekil 4.21. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği 89
Şekil 4.22. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak (a)1000mV s^{-1} ve (b) 2000mV s^{-1} tarama hızlarında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği. Elektrolit: 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH 90
Şekil 4.23. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV grafiği. Elektrolit: (a) 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH (b) 0,06M $NaBH_4$ + 3 M NaOH 91
Şekil 4.24. Ağırlıkça %20 $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV grafiği 92
Şekil 4.25. Ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlere ait döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırma grafiği 94
Şekil 4.26. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında (a) 20 mV s^{-1} (b) 50 mV s^{-1} (c) 100 mV

s^{-1} tarama hızlarında cv grafiği. Elektrolit: (1) 3M NaOH (2) 3M NaOH +0,018M Tiyoüre ve (3) 0,03 M $NaBH_4$ + 3M NaOH +0,018M Tiyoüre 96
Şekil 4.27. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında 20 mV s^{-1} tarama hızında cv grafiği. Elektrolit: (1) 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH +0,018M Tiyoüre (2) 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH 97
Şekil 4.28. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin -1 V ile 0,5 V aralığında 20 mV s^{-1} tarama hızında N_2 ile doyurulmuş 3 M NaOH çözeltisi kullanılarak elde edilien döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırma grafiği 99
Şekil 4.29. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit çözeltisi içindeki kronoamperemetre sonuçlarının karşılaştırma grafiği. Potansiyel adım: -1,2 V'dan -0,2V'a kadar. Referans elektrot Ag/AgCl KCl 100
Şekil 4.30. pH 9'da hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi 102
Şekil 4.31. pH=10'da hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi 102
Şekil 4.32. pH 11 de hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi 103
Şekil 4.33. Farklı pH değerlerinde üretilen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması (a) Hücre polarizasyon eğrileri (b) Güç yoğunluğu eğrileri 104
Şekil 4.34. T=160 °C de hazırlanan ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi 105
Şekil 4.35. T=190 °C de hazırlanan ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi 106
Şekil 4.36. Farklı sıcaklıklarda üretilen Pd-Cu/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması (a) Hücre polarizasyon (b) Güç yoğunluğu eğrileri 107
Şekil 4.37. Klor öncülü ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi 109
Şekil 4.38. Farklı öncüllerle sentezlenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması 109
Şekil 4.39. DSBYP için Pd/C ve Pd-Cu/C anot katalizörlerinin (a) Hücre polarizasyon eğrileri (b) Güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması 111
Şekil 4.40. Pd/C katalizörle parçacık boyutu daha büyük olan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün performanslarının karşılaştırılması 112
Şekil 4.41. Sprey yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi 115
Şekil 4.42. Sprey ve poliol yöntemleriyle sentezlenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması 116
Şekil 4.43. $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve Pd/C anot katalizörlerine ait kararlılık test sonuçlarının karşılaştırma grafiği Anot yüklemesi:0,5mg cm^{-2} (a) 20 mA cm^{-2} (b) 50mA cm^{-2} (c) 80 mA cm^{-2} diğer koşullar performans testleriyle aynıdır 117
Şekil 4.44. Poliol yöntemiyle hazırlanan %10 Pd/C katalizörünün 0,3mg/cm^2 yükleme miktarında katot performansının ticari %10Pd/C (ETEK) katalizörle karşılaştırılması 119
Şekil 4.45. %10 luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörü ile 0,3mg/cm^2 yükleme de katot performans testi 120
Şekil 4.46. %10'luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörün 0,3mg/cm^2 yükleme miktarında

katot performansının ticari(ETEK) katalizörle karşılaştırılması 120
Şekil 4.47. Katotta 0,5mg/cm^2 yüklemeli ağ. %10 Pd/C ETEK katalizörü ve anotta ağ. % 20 Pt/C Etek katalizörünün performans grafiği 121
Şekil 4.48. Katotta ipa kullanılarak hazırlanan 0,5mg/cm^2 yüklemeli %10Pd/C ETEK katalizörü ve anotta %20Pt/C ETEK katalizörünün performans grafiği 122
Şekil 4.49. Elektrot üretiminde kullanılan çözücünün katalizör performansına etkisinin incelenmesi..... 123
Şekil 4.50. Katotta 0,5mg/cm^2 yüklemeli %10 Pd/C ETEK katalizörü ile %20 Pt/C ETEK katalizörünün karşılaştırılması 124
Şekil 4.51. %20' lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü ile 0,5mg/cm^2 yükleme de katot performans testi 125
Şekil 4.52. Ağırlıkça %20 lik $Pd_{50}Cu_{50}$ katalizör ile ticari %10 Pd/C ETEK katalizörlerinin T=60 °C sıcaklıkta katot performanslarının karşılaştırılması (Anot ve katot katalizör yüklemesi:0,5mg/cm^2)..... 126

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. DSBYP için gerçekleştirilen oksidasyon katalizörü çalışmalarından örnekler 15
Tablo 2.1. Sprey üretim yöntemleri ve özellikleri 28
Tablo 2.2. Sprey yönteminde kullanılan atomizörlerin özellikleri 32
Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve elektrot malzemelerinin listesi 46
Tablo 4.1. Farklı pH'larda hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri 62
Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri 69
Tablo 4.3. Farklı öncüllerle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri 77
Tablo 4.4. Farklı bakır oranlarında hazırlanan PdCu/C katalizörlerin metal analizleri 79
Tablo 4.5. Farklı üretim yöntemiyle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri 81
Tablo 4.6. Farklı pH değerlerinde üretilen katalizörlerin yakıt pili test sonuçlarının karşılaştırılması 104
Tablo 4.7. Farklı sıcaklıklarda üretilen katalizörlerin yakıt pili test sonuçlarının karşılaştırılması 107
Tablo 4.8. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörleriyle DBHYP'lerinde elde edilen temel performans parametreleri 110
Tablo 4.9. DSBYP anot katalizörlerinin performansının kütlesel aktivite açısından karşılaştırılması 114

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A°	: Angstron
E	: Pil gerilimi, (V)
i	: Akım yoğunluğu, (mA/cm^2)
M	: Molarite
n	: Tepkimedeki elektron sayısı
P	: Basınç
T	: Sıcaklık, (°C)
λ	: X ışını dalga boyu (1,54056 A° Cu /Kα radyasyonunda)
θ	: Kristalin atom düzlemi ile gelen ısın arasındaki açı, (°)

Kısaltmalar

ADG	: Açık Devre Gerilimi
ADM	: Anyon Değişim Membranı
AYP	: Alkali Yakıt Pili
CNC	: Computer Numerical Control (Bilgisayar Sayımlı Yönetim)
CNT	: Carbon Nano Tube (Karbon Nano Tüp)
CV	: Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametre)
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
DMYP	: Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DSBYP	: Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili
e-	: Elektron
ECE	: Electrochemical-Chemical-Electrochemical (Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal)
ECSA	: Electrochemical Active Surface Area (Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı)
EG	: Etilen Glikol
EKYP	: Ergimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
GDT	: Gaz Difüzyon Tabakası
İPA	: İzopropil Alkol
KOYP	: Katı Oksitli Yakıt Pili
MEÜ	: Membran Elektrot Ünitesi
N	: Nafyon
ORR	: Oxygen Reduction Reaction (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu)
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVP	: Polivinil Prolidon
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
XRD	: X-Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)
TEAH	: Tetraetil Amonyum Hidroksit
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirmeli Elektron Mikroskobu)
TU	: Tiyoüre

DÜŞÜK SICAKLIK YAKIT PİLLERİ İÇİN Pd-Cu/C KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki önemli engellerden biri yakıt pillerinin yüksek maliyetidir. Yüksek maliyet büyük oranda yakıt pili elektrotlarında kullanılan platin katalizörden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle düşük maliyetli ve aktivitesi yüksek alternatif katalizörlerin geliştirilmesi yakıt pilleri alanında önemli ve aktif araştırma konusudur.

Bu çalışmada doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri (DSBYP) için düşük maliyetli ve aktivitesi yüksek oksidasyon katalizörleri geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda nano boyutlu karbon destekli Pd-Cu katalizörleri poliol ve sprey yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Sprey çalışmaları kapsamında katalizör üretim sisteminin tasarımı, kurulumu ve geliştirilmesi ve katalizör üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Poliol yöntemi ile katalizör hazırlama çalışmaları kapsamında sıcaklık, pH, stabilizatör kullanımı, başlangıç tuzu ve bakır miktarının etkisi gibi çeşitli parametrelerin katalizörlerin yapısal özelliklerine ve yakıt pili performanslarına etkileri incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları ICP-AES, XRD, TEM ve CV teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Katalizörlerin hem anot hem de katot performansları yakıt pili testleri ile ölçülmüştür. Sprey yöntemi ile literatürdeki sprey çalışmalarına göre düşük sıcaklıkta homojen dar tane boyut dağılımına sahip 3,2 nm boyutlarındaki $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör hazırlanmış ve bu katalizörle yüksek güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Poliol yöntemi ile Pd-Cu/C alaşım katalizörleri stabilizatör ya da ekstra indirgen ajan kullanılmadan hazırlanmıştır. En küçük parçacık boyutuna 180 °C de pH:10 da 2 saat süreyle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle ulaşılmıştır. Ortalama 3-3,5 nm boyutlarındaki $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerle düşük katalizör yüklemesinde yüksek güç yoğunluğuna (98mW/cm^2) ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, PdCu/C, Poliol Yöntemi, Yüksek Aktivite.

DEVELOPMENT OF Pd-Cu/C CATALYST FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

ABSTRACT

One of the important barriers to the commercialization of fuel cells is the high cost of fuel cells. High costs are largely caused by the platinum catalyst used in fuel cell electrodes. Therefore, the development of low cost and high activity alternative catalyst is an important and active research area in the field of fuel cells.

The aim of this study is to develop Low-cost and high-activity oxidation catalysts for direct borohydride fuel cells (DBFC). In this context, nano scale carbon-supported Pd-Cu catalysts were prepared by using polyol and spray methods. In the scope of spray works design, installation and development of the catalyst production system and catalyst preparation were conducted. Within the catalyst preparation studies by the polyol method the effects of various parameters such as reaction temperature, pH, use of stabilizers, type of precursors and amount of copper on the structural properties of the catalyst and the fuel cell performance were investigated. Physical and electrochemical characterization studies of the prepared catalysts were conducted by ICP-AES, XRD, TEM and CV techniques. Both the anode and cathode catalyst performance was measured by a fuel cell testing. By the spray method, uniformly dispersed, 3,2 nm in size $Pd_{50}Cu_{50}$/C catalyst was prepared with a narrow particle size distribution in lower temperature compared to spray studies in the literature and high performance obtained. Carbon supported $Pd_{50}Cu_{50}$ nano particles have been prepared by a modified polyol process without using any stabilizer or extra reducing agents. The smallest particle size have been achieved with the $Pd_{50}Cu_{50}$/C catalyst prepared at the temperature of 180 °C and the pH value of 10 for a period of 2 hours. High power density (98mW/cm^2) has been reached at low catalyst loading by $Pd_{50}Cu_{50}$/C catalyst with average particles 3-3,5 nm in size.

Key words: Catalyst, High Activity, PdCu/C, Polyol Method.

GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtların gittikçe azalması ve kullanımlarından kaynaklanan ciddi çevre sorunları alternatif enerji kaynakları ve üretim teknolojilerini gündeme getirmiştir. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren yakıt pilleri de bu alternatiflerdendir ve Dünyada bu alanda yoğun Ar-Ge çalışmaları yapılmaktadır.

Yakıt pilleri mikrokojenerasyon sistemleri, portatif cihazlar, elektrikli araçlar gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Ancak ticarileşme sürecinin hızlanması için bazı problemlerin aşılması gerekmektedir. Yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan hidrojenin üretimi, saflaştırılması, taşınması ve depolanmasındaki zorluklar bu problemlerin önde gelenlerindendir. Bu nedenle çalışmalar metanol, etanol ve formik asit gibi çeşitli organik sıvıların yakıt pillerinde alternatif yakıt olarak kullanımı üzerinde yoğunlaşmış ve bu yakıtların doğrudan kullanıldığı çeşitli yakıt pilleri geliştirilmiştir. Ancak bu organik yakıtların toksik olmaları, aktivitelerinin ve oksidasyon verimlerinin hidrojene göre düşük olması gibi sorunlar mevcuttur. Bu noktada yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek kapasiteye sahip sodyum borhidrür ($NaBH_4$) sulu çözeltisinin yakıt olarak kullanımı alternatif bir çözüm olarak görülmüş ve özellikle taşınabilir uygulamalar için bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır (Ma vd., 2010a). Kolayca depolanıp dağıtılabilen sodyum borhidrür çözeltisi, çevreye zararsızdır, yanıcı ve patlayıcı değildir. Türkiye, bor minerallerince % 65'den fazla payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülkedir. Bu nedenle yakıt pili teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı sahip olduğu avantajların yanı sıra ülkemiz için ayrıca bir öneme sahiptir.

Yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki önemli bariyerlerden biri de yakıt pillerinin yüksek maliyetidir. Yüksek maliyet büyük oranda yakıt pili elektrotlarında kullanılan platin katalizörden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle düşük maliyetli ve aktivitesi yüksek alternatif katalizörlerin geliştirilmesi yakıt pilleri alanında önemli ve aktif araştırma konusudur. Pt grup metallerin dışındaki metallerle hazırlanan katalizörlerle istenilen aktivite ve kararlılığa henüz ulaşılamamıştır. Yapılan çalışmalarda hem anot tarafında hem de katot tarafında yüksek aktiviteye sahip karbon destekli Pt

katalizörlerin üretilmesi ve platinin Pt dışı bir metalle bimetalik alaşım katalizörlerin hazırlanması ile kullanılan platin miktarının azaltılması amaçlanmıştır. Alternatif bir yaklaşım platini daha az pahalı, katalitik olarak aktif bir değerli metalle (Pd vb.) değiştirmek ve bu metalin geçiş metalleriyle (Co, Ni, Fe, Cu vb.) alaşımını yaparak aktivite ve kararlılığını elektronik modifikasyon yolu ile arttırmaktır.

Katalizör aktivitesini arttırmanın diğer bir yolu ise nano boyutlu katalizörlerin üretilmesidir. PEM yakıt pillerinde nano boyutlu elektrokatalizörlerin kullanımı yenilenebilir enerji alanında yüksek güç yoğunluğu gerektiren birçok uygulamada önemlidir. Nano katalizörler aynı kompozisyonda daha büyük boyutlu katalizörlere göre yüksek aktivite göstermektedir. Katalizör sentezinde kullanılan farklı yöntemler vardır. Ancak nano katalizör sentezinde temel gereksinim son ürünün boyut, şekil ve kimyasal kompozisyon olarak homojen bir yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca metalin karbon destek üzerinde dağılımı da toplam aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir. Metalin destek üzerinde dağılma şekli katalizör parçacıklarının şeklini, dolayısıyla elektrot yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısını ve aktivitesini etkilemektedir. Bu nedenle katalizör hazırlamada metallerin boyut ve kompozisyonlarının kontrol edilebilmesi önemlidir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin katalizör sentezine bağlı olduğu düşünüldüğünde katalizör hazırlama tekniği sonuçta elde edilecek kimyasal aktiviteyi belirleyen temel bir faktördür. Bu nedenle daha iyi bir boyut ve kompozisyon kontrolü için farklı katalizör hazırlama yöntemleri konusunda çeşitli araştırmalar yapılmış ve farklı yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu tez kapsamında doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri (DSBYP) için düşük maliyetli ve yüksek aktiviteye sahip anot katalizörü üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, nano boyutlu karbon destekli Pd-Cu katalizörleri hazırlanarak literatürde ilk defa anot katalizörü olarak kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları ile yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin hazırlanması için poliol ve sprey tekniği olmak üzere iki farklı yöntem çalışılmıştır. Katalizör üretim yönteminin geliştirilmesi çalışmaları kapsamında zaman, sıcaklık, pH, stabilizatör ve tuz etkisi gibi parametrelerin katalizörün yapısına ve aktivitesine olan etkileri incelenmiştir.

Tezin ilk bölümünde yakıt pilleri anot katalizörleri ve katalizör üretim yöntemleri hakkında genel bilgi ve literatür çalışmaları verilmiştir. İkinci bölümde üretim ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan malzeme ve yöntem anlatılmıştır. Üçüncü bölümde bulgular ve tartışma, son bölümde ise sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

1. YAKIT PİLLERİ

Sanayileşme, nüfus artışı gibi nedenlerden dolayı dünyadaki enerji tüketimi önemli ölçüde artmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında öncelikli olarak fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak, Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı vardır. Ayrıca kullanımlarından kaynaklanan küresel ısınma, iklim değişiklikleri, ozon tabakasında azalma, asit yağmurları gibi ciddi çevre sorunları mevcuttur. Bu sorunlar, çevreye zararsız yeni enerji kaynaklarını ve teknolojilerini gündeme getirmiştir. Bu kapsamda, yakıt pilleri, yerleşik uygulamalar, elektrikli araç uygulamaları ve taşınabilir cihaz uygulamaları için yakın gelecekte en uygun teknolojik çözüm olarak görülmektedir. Bu nedenle Dünya da üzerinde yoğun Ar-Ge çalışmalarının yapıldığı ve gelişmiş ülkelerin büyük bütçeler ayırdığı bir teknolojik alandır.

Yakıt pilleri direkt olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren ve içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir. Yakıt pilleri sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri yakıt pili türüne bağlı olarak yaklaşık % 40-60 verime sahiptir, açığa çıkan ısının değerlendirildiği durumda ise toplam verim %80'e kadar artırılmıştır. Yakıt pilleri en yaygın sınıflandırmaya göre hücre içinde kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre başlıca beş tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
   Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)
   Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili (DSBYP)
2. Alkali Yakıt Pili (AYP)
3. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
4. Ergimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
5. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

olarak sıralanabilir.

Bu yakıt pilleri işletim sıcaklıkları sıralamasına göre listelenmiştir ve sıcaklıklar PEMYP, DMYP ve DSBYP için ~80 °C, AYP için ~100 °C, FAYP için ~200 °C, EKYP için ~650 °C ve KOYP için ~800-1000 °C'dir. Elektrot, elektrolit, iç bağlantılar ve akım kollektörleri gibi hücre bileşenleri için kullanılan malzemenin fizikokimyasal ve ısıl-mekanik özellikleri hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirlemektedir.

Katı polimer ve sulu elektrolitler yüksek sıcaklıktaki hızlı bozunma ve yüksek buhar basıncından dolayı 200 °C ve daha düşük sıcaklıkla sınırlıdır. Yüksek sıcaklık yakıt pilinin işletim sıcaklığı elektrolitin erime noktası (EKYP) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (KOYP) ile belirlenir. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojenin yanında CO ve kükürt içeren gazların varlığı anot zehirlenmesinden dolayı yakıt pil performansını düşürmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise kömürün ya da biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen ve hidrojenin yanı sıra CO, CO_2 gibi gazları da içeren sentez gazı da kullanılabilmektedir.

Yakıt pilleri içinde özellikle PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda yüksek performans göstermektedir. Ancak PEM tipi yakıt pillerinin gelişmesindeki en büyük engellerden biri bu yakıt pillerinin yakıt olarak saf hidrojen kullanmasıdır. Yakıt pillerinde çeşitli kaynaklardan (kömür, doğal gaz vb.) elde edilen hidrojen yakıt olarak kullanılmaktadır. Ancak hidrojenin üretimi, saflaştırılması, taşınması ve depolanmasındaki zorluklar yakıt pili teknolojisinin ticarileşmesinin önünde engel teşkil etmektedir. Bu nedenle çalışmalar metanol, etanol ve formik asit gibi çeşitli organik sıvıların yakıt pillerinde alternatif yakıt olarak kullanımı üzerinde üzerinde yoğunlaşmış ve bu yakıtların doğrudan kullanıldığı çeşitli yakıt pilleri geliştirilmiştir. Ancak bu organik yakıtların toksik olmaları, aktivitelerinin ve oksidasyon verimlerinin hidrojene göre düşük olması gibi sorunlar mevcuttur. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) bunların içinde diğerlerine göre yüksek aktivitesinden dolayı en çok çalışılanlardan birisidir. Metanolün anotta oksitlenmesi sırasında anotun zehirlenmesi ve metanolün katot tarafına geçişi gibi nedenlerden bu yakıt pilleri hidrojene göre düşük hücre gerilimi ve güç yoğunluğu vermektedir (Wee, 2006a).

Bu noktada yüksek enerji yoğunluğuna (9296 Wh kg^{-1}), yüksek kapasiteye (5669 Ah kg^{-1}) ve ağırlıkça %11 oranında hidrojen içeriğine sahip sodyum borhidrür ($NaBH_4$) sulu çözeltisinin yakıt olarak kullanımı alternatif bir çözüm olarak görülmüş ve özellikle taşınabilir uygulamalar için bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır (Demirci vd., 2007a, Ma vd., 2010a).

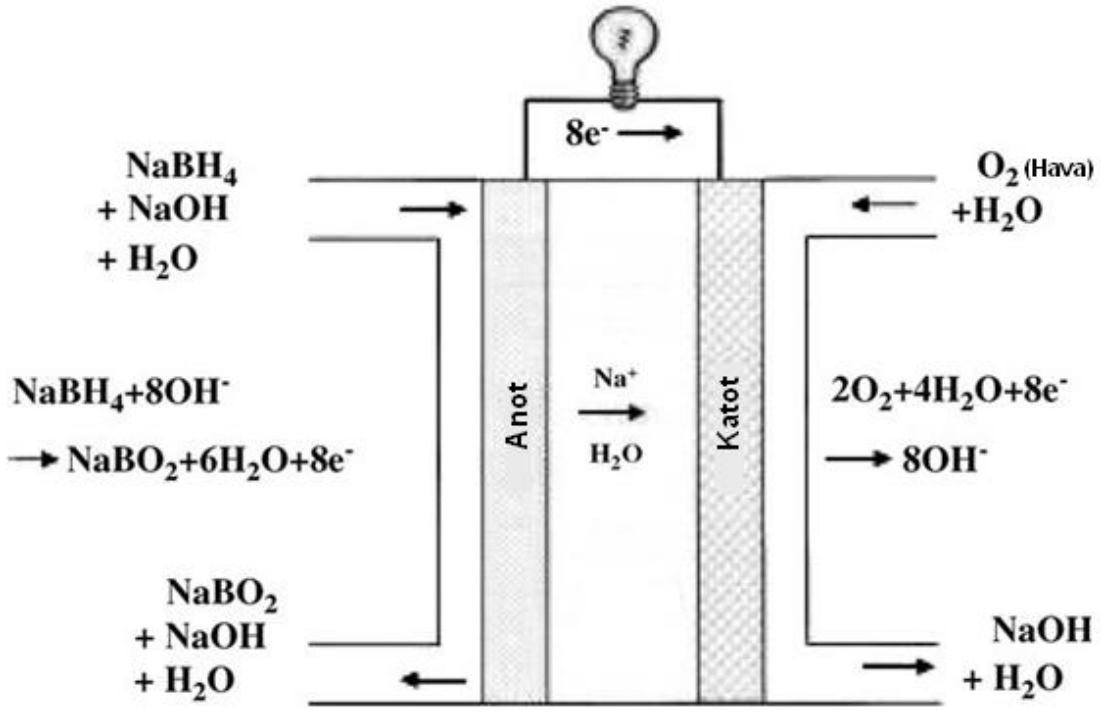
1.1. Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pilleri

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) bor minerallerinden elde edilmekte ve sanayide ağartıcı, indirgen vb. olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Önemli bir hidrojen depolama kapasitesine sahip olan sodyum borhidrürün yakıt pillerinde hidrojen yerine yakıt olarak kullanımının birçok avantajları vardır. Sodyum borhidrür çözeltisi yanıcı ve patlayıcı değildir. Ayrıca $NaBH_4$ çözeltisi kolayca depolanarak dağıtılabilen ve kimyasal olarak da kararlı bir yakıttır. Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir, hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı sudan gelmektedir. Sodyum borhidrür çevreye zararsızdır ve reaksiyon sonucunda oluşan sodyum metaborat tekrar sodyum borhidrüre dönüştürülebilir.

Türkiye, bor minerallerince % 65'den fazla payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülkedir. Bu nedenle yakıt pili teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı sahip olduğu avantajların yanı sıra ülkemiz için ayrıca bir öneme sahiptir.

Sıvı sodyum borhidrür ($NaBH_4$) çözeltisinin kullanıldığı iki tipte yakıt pili sistemi mevcuttur. Sodyum borhidrürlü PEM yakıt pillerinde anotta $NaBH_4$'ün hidroliz reaksiyonuyla üretilen hidrojen, katotta da oksijen veya hava kullanılırken, doğrudan borhidrür yakıt pillerinde anotta doğrudan $NaBH_4$ çözeltisi ve katotta da O_2/hava veya hidrojen peroksit kullanılır. Katotta peroksitin kullanıldığı doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri esas olarak havanın mevcut olmadığı ve yüksek enerji gereksinimi olan uzay uygulamaları için tasarlansa da diğer taşınabilir güç uygulamalarında da kullanılabilirler (Miley vd., 2007). Her iki sistem de günümüzde taşınabilir uygulamalarda kullanılmak için son derece önemlidir.

Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pillerinde (DSBYP) yakıt olarak, sulu sodyum borhidrür çözeltisinin hidrojen üretimi olmaksızın doğrudan kullanıldığı bir yakıt pili türüdür (Şekil 1.1). Çalışma prensibi olarak DMYP'ne benzemektedir ancak yakıt olarak metanol yerine sodyum borhidrür kullanılır. Yakıt elde etme sürecindeki problemleri bertaraf etmesi açısından DMYP güç gereksinimi düşük olan taşınabilir uygulamalar için yakıt pili olarak geniş alanda kabul edilmiştir. Ancak DMYP metanolün kullanılmadan anottan katoda geçmesi, anot kinetiğinin kötü olması ve metanolün zehirli olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu noktada ise bor minerallerinden üretilen sodyum borhidrür iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır.



Şekil 1.1. Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili (Wee, 2006b)

DSBYP'de, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojenli sisteme göre verimleri daha düşüktür. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi, vb taşınabilir uygulamalar) ve askeri (acil pil şarj sistemi, seyyar telsiz, elektronik harp cihazları, uydu haberleşme sistemleri, bazı silah sistemleri, askerin ısıtılması, insansız kara ve deniz araçları vb.) uygulamalarda önemlidir.

Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pillerinde (DSBYP) anot tarafında bor hidrür yükseltgenme, katot tarafında ise oksijen indirgenme reaksiyonu gerçekleşir;

Anot: $NaBH_4 + 8OH^- \rightarrow NaBO_2 + 6H_2O + 8e^-$ (E^0 = -1,24 V) (1.1)

Katot: $2O_2 + 4H_2O + 8e^- \rightarrow 8OH^-$ (E^0 = +0,4V) (1.2)

Toplam: $NaBH_4 + 2O_2 \rightarrow NaBO_2 + 2H_2O$ + Elektrik E^0 = +1,64V (1.3)

Her ne kadar sodyum borhidrürün alkali ortamda yükseltgenmesi sonucu teorik olarak 8 elektron üretilse de pratikte genelde kullanılan katalizöre bağlı değişen şekilde 8'den az elektron üretilir. Bunun nedeni doğrudan borhidrürlü yakıt pillerinde Reaksiyon (1.1)'in yanı sıra çeşitli hidroliz reaksiyonlarının oluşumudur. Bu sebepten hücre gerilimi her ne kadar teorik olarak 1,24 V olsa da, pratik olarak 1,24 ve 0,828 V arasında salınmaktadır (Wee, 2006a).

Demirci çalışmasında doğrudan borhidrürlü yakıt pillerinde karşılaşılan temel sorunları tanımlamıştır ve bu sorunlara çözüm önerileri getirmiştir. Doğrudan borhidrür yakıt pillerindeki temel sorunlar borhidrür hidrolizi, iyon geçişi ve maliyettir. Borhidrürün hidroliz probleminin optimize edilmiş bir yakıt ve anot katalizörü olarak altın bazlı bir katalizör kullanımıyla çözülebileceğini belirtmiştir. İyon geçişi sorununun optimize edilmiş bir yakıt ve borhidrürle reaksiyona girmeyen MnO_2 gibi bir katot katalizörü kullanılmasıyla çözülebileceğini savunmuştur. Maliyet sorununun ise daha ucuz malzeme kullanılması ve yakıt verimliliğinin arttırılmasıyla ortadan kaldırılabileceğini belirtmiştir (Demirci, 2007b).

1.2. Doğrudan Sodyumborhidrür Yakıt Pillerinde Anot Reaksiyonları ve Yapılan Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Sodyum borhidrürün doğrudan anotta kullanımı teorik olarak 5,7 Ahg^{-1} gibi yüksek spesifik aktiviteye sahip olan BH_4^-'ün metaborat'a (BO_2^-) $8e^-$ vererek oksitlendiği bir prosestir (Reaksiyon (1.4));

$$BH_4^- + 8OH^- \rightarrow BO_2^- + 6H_2O + 8e^-, \qquad E^0 = -1{,}24\ V \quad (\text{SHE' a karşı}) \qquad (1.4)$$

Doğrudan borhidrür yakıt pilleri ilk 1960'lı yıllarda önerilmiştir. Yapılan ilk çalışmalarda sinterlenmiş Ni (Indig ve Snyder, 1962), Pt, Pd ve Ni_2B (Jasinski, 1965) anot olarak kullanıldıklarında daha düşük hücre gerilimi (örn. Pt için 0,87V) elde edilmiştir. Her iki çalışmada da H_2 oluşumu gözlenmiş ve bunun kolombik verimi düşürdüğü görülmüştür. H_2 oluşumu ve düşük akım verimi BH_4^-'ün $4e^-$ vererek oksidasyonuna bağlanmıştır (Reaksiyon(1.5));

$$BH_4^- + 4OH^- \rightarrow BO_2^- + 2H_2 + 2H_2O + 4e^- \qquad (1.5)$$

Bu dönemde yapılan az sayıda çalışma kompleks BH_4^- oksidasyon kinetiğine elektrot malzemesinin ve pH'ın etkisinin incelenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Gardiner ve Collatt (1965) yaptıkları çalışmada birim borhidrür başına düşen hidroksit konsantrasyonunun ($[OH^-]/[BH_4^-]$) 4,4 değerinden büyük olduğu durumda BH_4^-'ün civa üzerinde $8e^-$ prosesine göre oksitlendiğini $[OH^-]/[BH_4^-]$ oranının 4,4 değerinden düşük olduğu durumda ise BH_4^- ün BH_3OH^- oluşumuna sebep olan hidroliz reaksiyonunun (Reaksiyon (1.6)) önem kazandığını bildirmiştir. Daha sonra oluşan BH_3OH^- 3 elektron prosesi (Reaksiyon (1.7)) ile BH_4^-'den daha negatif potansiyelde oksitlenir.

$$BH_4^- + H_2O \rightarrow BH_3OH^- + H_2 \quad (1.6)$$

$$BH_3OH^- + 3OH^- \rightarrow BO_2^- + 3/2H_2 + 2H_2O + 3e^- \quad (1.7)$$

Elektrot malzemesinin etkisi H_2 oluşumuyla gerçekleşen BH_4^- hidroliz reaksiyonuna karşı katalitik ve katalitik olmayan şeklinde değerlendirilir. Mirkin vd. yaptıkları çalışmalarında (1992) altının -0,12 ve +0,38V_{SHE} arasında kaydettikleri tek bir BH_4^- oksidasyon piki ile katalitik olmayan bir elektrot olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmalarında BH_4^- oksidasyonunun Au üzerinde ECE reaksiyonları (Reaksiyon (1.8), (1.9) ve (1.10)) ile gerçekleşen $8e^-$ prosesi ile oluştuğunu bildirmiştir.

$$BH_4^- \leftrightarrow BH_4^{\bullet} + e^- \quad (1.8)$$

$$BH_4^{\bullet} + OH^- \leftrightarrow BH_3^- + H_2O \quad (1.9)$$

$$BH_3^- \leftrightarrow BH_3 + e^- \quad (1.10)$$

ECE mekanizması ile oluşan monoboran (BH_3) OH^- ile hızlı bir reaksiyona girerek yeni bileşikleri, bu bileşiklerde oksitlenerek $8e^-$ prosesini oluşturduğu tahmin edilmiştir.

Elder ve Hicking (1962) katalitik bir metal olan platinin $BH4^-$den H_2 oluşumunu hem açık devre geriliminde hem de anodik polarizasyon koşullarında katalizlediğini göstermiştir. Ivanov ve Tsionski'nin lineer polarizasyon deneylerine göre BH_4^- Pt üzerinde -0,8_-0,3 V_{SHE} (-1V_-0,6V Ag/AgCl) arasında inaktiftir. BH_4^- hidrolizi ile oluşan H_2 daha sonra oksitlenir (Reaksiyon (1.11)).

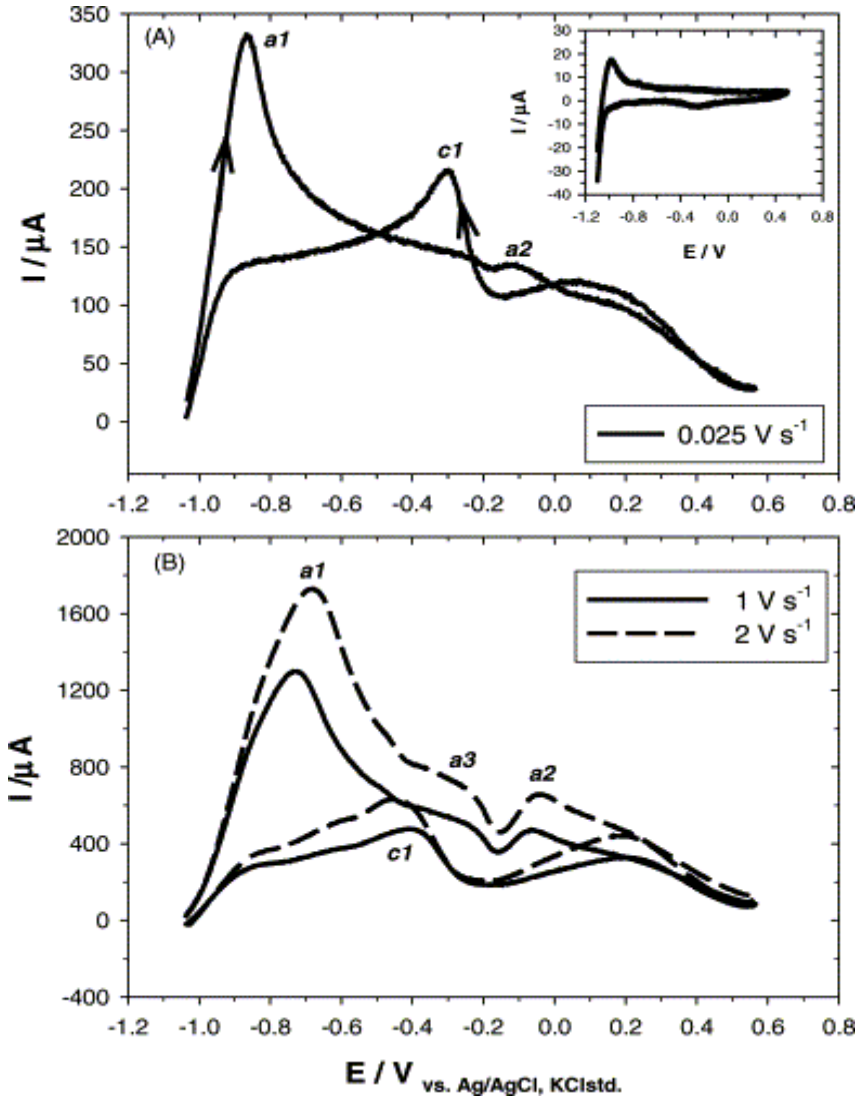
$$BH_4^- + H_2O \rightarrow BH_3OH^- + H_2 \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{2} H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + e^- \quad (1.11)$$

Oluşan BH_3OH^- iyonu devamında elektrooksidasyon (Reaksiyon (1.7)) ya da aşağıda verilen hidroliz reaksiyonuna girer.

$$BH_3OH^- + 3H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + 3H_2 \quad (1.12)$$

Gyenge (2004) yaptığı bir çalışmada BH_4^- 'ün Pt ve Au disk elektrotlar üzerinde CV yöntemi ile elektrokimyasal oksidasyonunu incelemiştir. 1mm çapında Pt disk elektrodun 0.03 M $NaBH_4$ + 2 M NaOH elektrolit kullanılarak farklı tarama hızlarında (25 mV s^{-1}, 1V s^{-1}ve 2Vs^{-1}) ve −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümünü yapmıştır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. 0,03 M NaBH4+2 M NaOH çözeltisinde 1 mm Pt disk elektrodun CV grafiği. (A) tarama hızı 0.025 V s−1 (B) tarama hızı: 1 V s−1 (—), 2 V s−1 (- - -). Sıcaklık: 295 K (Gyenge, 2004)

Şekil 1.2'den de görüldüğü gibi BH_4^- 'ün Pt disk elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu oldukça komplekstir ve birkaç oksidasyon piki ile tanımlanır. 0,025 V s^{-1} tarama hızında İlk oksidasyon piki olan a1 -0,87 V'da oluşur. Pik a1 BH_4^- hidrolizi ile oluşan hidrojenin oksidasyon pikidir.

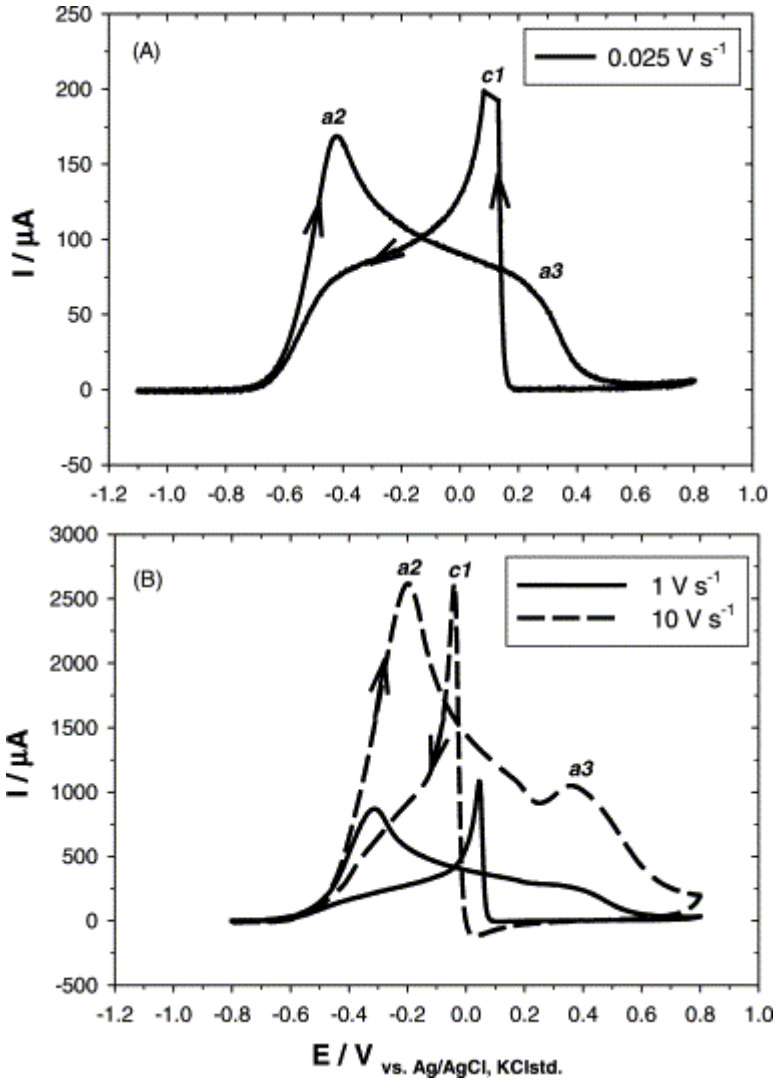
Hidroliz sonucu oluşan BH_3OH^- iyonunun elektrooksidasyonu ise $BH4^-$ den daha negatif potansiyelde ($E_{1/2}$ =-0,396 V_{SHE}) gerçekleşir (Gardiner ve Colat, 1965). Literatürdeki çalışmalara bakıldığında BH_3OH^- iyonunun elektrooksidasyonu 10^{-3}M NaOH deki Hg elektrot üzerinde −0,21 ile −0,56V (Gardiner ve Colat, 1965) ve 0.2M KOH deki Au elektrot üzerinde −0,30 ile −0,67V (Gyenge,2004) olmak üzere geniş bir potansiyel aralığında görülmüştür. 2M NaOH çözeltisinde Pt disk elektrotta elde

edilen Şekil 1.2 deki CV grafiğinde ise $1Vs^{-1}$ tarama hızının üstünde −0,45 ile -0,20 V (referans elektrot, Ag/AgCl) aralığında oluşmuştur. Bu pik a3 piki olarak adlandırılmıştır. Grafikte aynı potansiyel aralığında dönüş yönünde pik potansiyeli −0,29 V ($0,025Vs^{-1}$) ve −0,45 V ($2Vs^{-1}$) arasında olan bir pik (peak c1, Şekil A ve B) gözlenmiştir. Gyenge c1 pikinin kısmen oksitlenmiş Pt yüzeyindeki BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğunu bildirmiştir.

Ayrıca Pt elektrodun CV grafiğinde gidiş yönünde pik potansiyeli $0,025Vs^{-1}$ tarama hızında −0,15V pik potansiyelinde ve $2Vs^{-1}$ tarama hızında −0,05V pik potansiyelinde ilave bir a2 piki görülmüştür. Literatür incelendiğinde BH_4^- direkt oksidasyonu Au elektrot üzerinde -0,2 V ile -0,05 V arasında (0,2M KOH) oluştuğu polarografik çalışmalarda da $E_{1/2}$ nin -0,15 V olduğu bildirilmiştir. Ayrıca susuz dimetilformamid içindeki Pt elektrot üzerinde BH_4^- oksidasyonu 0,03 V s^{-1} tarama hızında -0,075 V ve 0,133 V s^{-1} tarama hızında 0 V pik potansiyeli ile karakterize edilmiştir. Bu nedenle Şekil 1.2'deki a2 pikinin $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu sonucuna varılmıştır.

Gyenge Pt elektrotla elde edilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla Au elektrotla da CV ölçümü yapmış ve elde edilen grafik Şekil 1.3' de verilmiştir (Gyenge, 2004). Şekil 1.3 incelendiğinde altının H_2 oluşumuyla gerçekleşen BH_4^- hidrolizine karşı katalitik olmayan özelliğinden dolayı a1 piki oluşmamıştır. Gidiş yönünde $0,025Vs^{-1}$ tarama hızında −0,42V'da a2 oksidasyon piki görülmektedir. $BH4^-$ direkt $8e^-$ oksidasyon piki olan a2 piki tarama hızı $10Vs^{-1}$'ye yükseldiğinde -0,2V'a kaymıştır. Grafik incelendiğinde düşük tarama hızında 0,4V'a kadar uzanan bir dalga şeklinde olan ve $10Vs^{-1}$ gibi yüksek tarama hızında 0,35V'da pik şekline dönüşen a3 piki bulunmaktadır. A3 pikinin reaksiyon ara ürünlerinin kısmen oksitlenmiş Au yüzeyinde oksitlenmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Pt elektroda benzer şekilde $0,025Vs^{-1}$ tarama hızında +0,1V'da, $10Vs^{-1}$ tarama hızında -0,03V'da oluşan ve -0,5V'a kadar yavaş yavaş azalan dik bir c1 piki görülmektedir. C1 piki $BH4^-$ 'ün Au elektrot üzerinde oksidasyonu sırasında BH_3 (kuvvetli Lewis asit) ve OH^- 'ın reaksiyonu sonucu ara ürün olarak oluşan adsorblanmış BH_3OH^- 'a ait piktir.



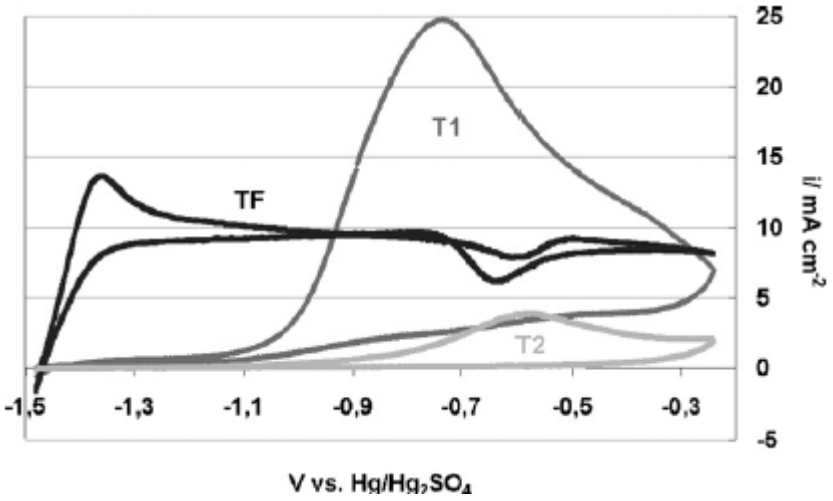
Şekil 1.3. 0,03 M $NaBH_4$+2 M NaOH çözeltisinde 1 mm Au disk elektrodun CV grafiği. (A) tarama hızı 0.025 V s^{-1} (B) tarama hızı: 1 V s^{-1} (—) ve 10V s^{-1} (- - -) Sıcaklık: 295 K (Gyenge, 2004)

Alkali çözeltilerde borhidrür hidrolizinin inhibitör kullanılarak engellenebileceği düşünülmüş ve Gyenge bu amaçla tiyoüre ve tetraetil amonyum hidroksit (TEAH) kullanımını önermiştir. Gyenge Pt disk elektrotla 1,5 mM tiyoüre kullanarak yaptığı cv çalışmasında hidroliz ürünlerinin oksidasyon piklerinin (H_2 ve BH_3OH vb) kaybolduğunu sadece BH_4^- direkt oksidasyon pikinin olduğunu görmüştür. Tiyoürenin seçici olarak katalitik hidrolizden sorumlu olan aktif merkezleri bloke ettiğini ve tiyoürenin kolombik verimi dolayısıyla spesifik aktiviteyi arttırabileceğini öne sürmüştür (Gyenge 2004).

Ancak tiyoürenin borhidrür hidroliz reaksiyonunda inhibitör olarak kullanımı konusunda farklı görüşler mevcuttur. Demirci (2007c) çalışmasında Gyenge'nin

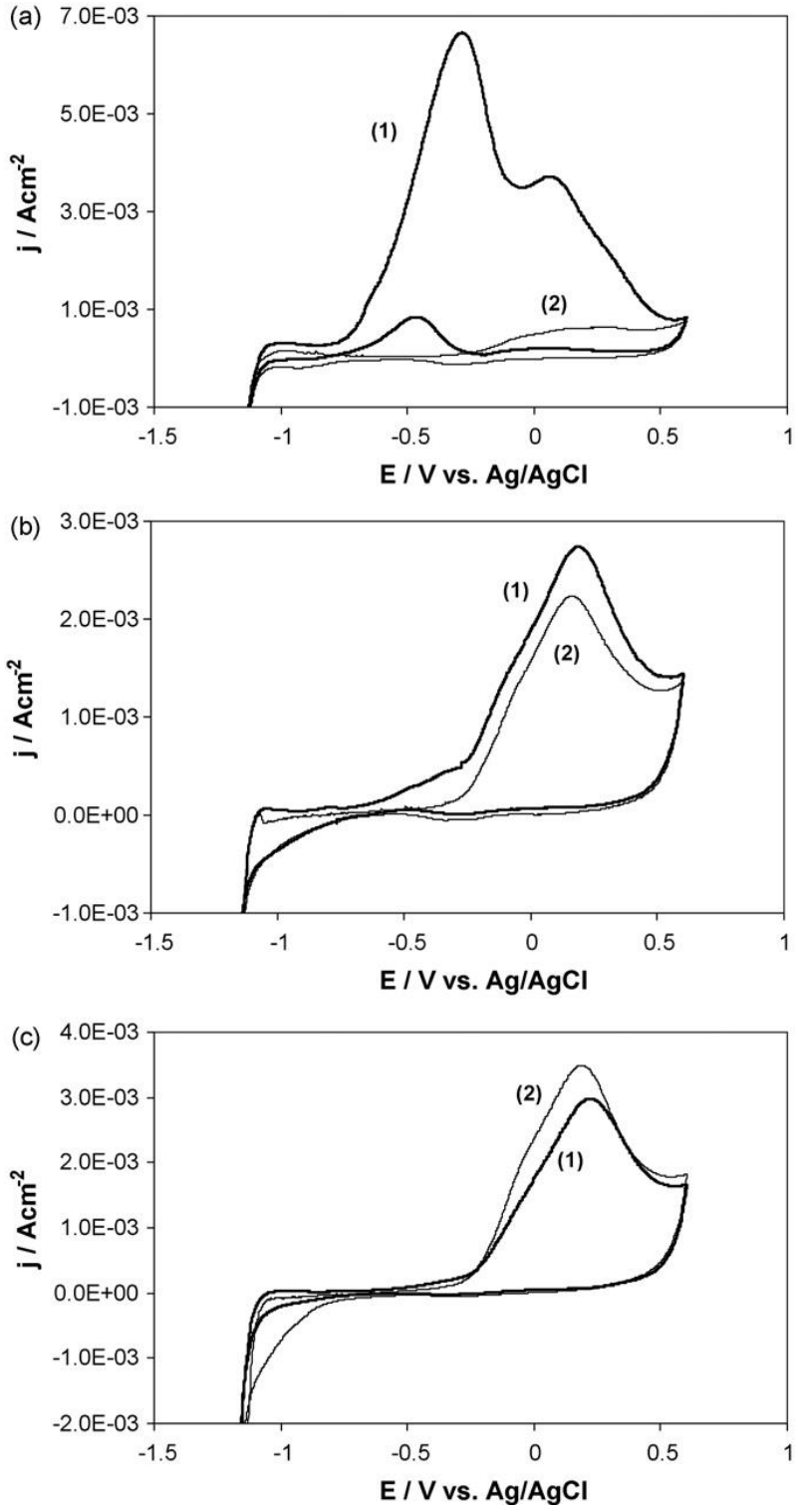
borhidrürlü yakıt pillerinde borhidrüre tiyoüre ilave edilmesi önerisini tartışmıştır. Tiyoürenin bu hidroliz reaksiyonunu engellediği düşünülmesine rağmen, tiyoürenin organik bir kükürt bileşiği olduğu ve kükürt bileşiklerinin genelde metal katalizörleri zehirlediğini bildirmiştir. Demirci tiyoürenin elektrot yüzeyinde adsorblandığı zaman katalizörün aktif merkezlerini bloke ettiğini bununda M-H bağı oluşumunu ve dolayısıyla hidrojen oluşum hızını azalttığını savunmuştur. Bu durumda aktif merkezlerin borhidrür oksidasyonu açısından da bloke olabileceğini ileri sürmüştür.

Jamard vd. (2008) 5mm Pt disk elektrotla -1500 ile 0mV aralığında (Hg/Hg_2SO_4 ref elektrot) 25mV/s tarama hızında 0,1 M $NaBH_4$ + 1 M NaOH çözeltisinde yaptıkları çalışmada Gyenge'ninkine benzer bir voltamogram elde etmiştir. Elektrolit çözeltisine tiyoüre ilave edildiğinde H_2 ve BH_3OH^- elektro oksidasyonuna ait piklerin kaybolduğu görülmüştür (Şekil 1.4). Bu da tiyoürenin BH_4^- hidrolizini engellediğinin göstergesidir. Tiyoüre konsantrasyonu 10^{-4} M' den ve 10^{-3} M'e çıktığında BH_4^- direkt oksidasyon pikinin akım yoğunluğunun büyük oranda azaldığı görülmüştür. Tiyoürenin Pt üzerinde kuvvetli bir şekilde adsorblanmasından dolayı asit merkezlerin oksidasyon için ulaşılmaz olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca yaptıkları polarizasyon çalışmasında tiyoüre kullanıldığında açık devre geriliminin (ADG) azaldığını ve güç yoğunluğunun yarı yarıya düştüğünü görmüşlerdir.



Şekil 1.4. 0,1 M $NaBH_4$+1M NaOH çözeltisinde 5 mm Pt disk elektrodun 0,025 V s^{-1} tarama hızında CV grafiği. (TF) tiyoüresiz, (T1) tiyoüre 10^{-4} M ve (T2) tiyoüre 10^{-3} M Sıcaklık: 295 K (Jamard vd. 2008)

Martins vd. (2007) yaptıkları çalışmada tiyoürenin etkisini 5×10^{-3} M, 2×10^{-2} M ve 3×10^{-2} M gibi farklı konsantrasyonlarda TU çözeltileriyle Pt disk elektrotla CV çalışması yaparak incelemişlerdir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. 2,646×10−2M $NaBH_4$+3M NaOH çözeltisinde 5 mm Pt disk elektrodun 0,025 V s^{-1} tarama hızında CV grafiği (a) 5×10^{-3} M; (b) 2×10^{-2} M; (c) 3×10^{-2} M. (1) 3MNaOH + TU + BH4 − (2) 3MNaOH + TU Sıcaklık: 25 ◦C (Martins vd. 2007)

Elde ettikleri sonuçlar değerlendirildiğinde TU miktarının önemli olduğu ve Şekil 1.5 (c)'deki konsantrasyonda $BH4^-$ ve TU arasında Pt elektrotla etkileşimde rekabet

olduğu ve TU miktarının uygun olmadığı görülmüştür. Ayrıca yaptıkları çalışmada TU/ $BH4^-$ oranı 0,6 olduğu durumda $BH4^-$ hidrolizini ve H_2 oluşumunu engellendiğini ve $BH4^-$ direkt oksidasyonunun $8e^-$ prosesiyle olduğunu bildirmişlerdir.

1.3. Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Anot Katalizörleri

Yakıt pilleri için çözülmesi gereken önemli sorunlardan birisi katalizör olarak kullanılan platin miktarının azaltılması veya daha ucuz alternatiflerin bulunmasıdır. Özellikle DSBYP için düşük oksidasyon kinetiği nedeni ile PEMYP ile karşılaştırıldığında daha yüksek anot katalizör yüklemesi gerekmektedir. Ancak DSBYP'nin bir avantajı hem anot hem katot tarafı için katalizör seçenekleri soy metallerle sınırlı değildir ve düşük maliyetli katalizör kullanımı iyi bir performansla sonuçlanabilmektedir. Ancak DSBYP ne özel bir sorun katalizörlerin BH_4 hidrolizi ile hidrojen oluşumuna dolayısıyla düşük faradik verime sebep olmasıdır.

DSBYP ile ilgili Anot katalizörü çalışmaları geniş bir aralıkta ele alınmış çok sayıda katalizörün borhidrür oksidasyonuna ve hücre performansına etkisi incelenmiştir. Bu katalizörler soy metaller (Platin, Palladyum, Altın, osmiyum vb.), geçiş metalleri (Nikel, Demir, Bakır vb.) ve AB5 ve AB2 tipi hidrojen depolama alaşımları olarak sıralanabilir. Pt, Ru, Ni, Ni_xB ve Co gibi metaller bohidrür hidrolizine karşı aktivite gösterirken Au, Ag ve Hg aktif değildir. Tablo 1.1'de DSBYP için gerçekleştirilen oksidasyon katalizörü çalışmalarından örnekler verilmiştir (Ma vd.,2010a).

Pecsok Borhidrür çözeltisinin doğrudan yakıt olarak kullanılabileceğini ilk olarak 1953 yılında önermiştir. 1960'lı yıllarda Inding ve Synder borhidrür iyonlarından Ni katalizör kullanarak doğrudan borhidrür çözeltisi ile elektrik eldesini raporlamışlardır. Çalışmalarında Ni katalizör ile $8e^-$ elde edilemeyecğini görmüşlerdir. 1990'lı yılların sonlarına kadar doğrudan borhidrür yakıt pili çalışmaları yavaş ilerlemiş ve 1999 ylında Amendola ve çalışma arkadaşlarının yüksek yüzey alanlı karbon üzerine bindirilmiş %97 Au-%3 Pt alaşımlı anot elektrokatalizörü ile 70 °C de $60mW/cm^2$ güç yoğunluğuna ulaşması ile bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır (Amendola vd., 1999). Takibeden 5 yıl boyunca önemli gelişmeler kaydedilmiş ve DSBYP sisteminin dizüstü bilgisayarlar için ilk demosu 400W'lık güce ulaşılması ile 2005 yılında gerçekleştilmiştir (Chino vd., 2005).

Tablo 1.1. DSBYP için gerçekleştirilen oksidasyon katalizörü çalışmalarından örnekler (Ma vd., 2010a)

Anot Katalizörü (Yükleme/ mg cm^{-2})	Katot Katalizörü	Membran	Oksidan	Sıcaklık (°C)	Güç Yoğunluğu (mW/cm^2)
Ni toz (167)	Pt/C	Nafyon 211	hava	25	40
Ni/C (1)	Pt/C	Nafyon 21	Oksijen	60	150
Ni/C (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	40,5
Pd/C (1,08)	Pt/C	Nafyon 117	Hava	25	19,4
Pd/C (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	89,6
Pt/C (1)	Pt/C	Nafyon 212	Oksijen	60	100
Pt/C (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	51,3
Pt/C (1,3)	Nikel elek üzerinde Pt dışı katalizör	Morgane ADP	Hava	-	200
Ni+Pd/C (15)	Pt/C	Nafyon 112	Hava	60	250
Ni+Pd/C+ Zr-Ni (20)	Co-PPY-C	Nafyon 117	Hava	NŞA	65
Ni37-Pt3/C (1)	Pt/C	Nafyon 212	Oksijen	60	221
Pt-Ni/C (0,8)	Nikel elek üzerinde Pt dışı katalizör	Morgane ADP	Hava	-	115
Pt-Ru (1)	Pt/C	Morgane	Oksijen	85	149,33
Ag/C (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	43,6
Ag/Ti (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	50
Au/C (2)	Pd/C	Nafyon 117	Oksijen	85	65,6
Au/C (2)	Ag/C	Nafyon 117	Oksijen	85	32,8
Au/C (2)	Ni/C	Nafyon 117	Oksijen	85	35,4
Au/C (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	72,2
Au/C (2)	FeTMPP	Nafyon 117	Oksijen	85	65,3
Au/Ti (2)	Pt/C	Nafyon 117	Oksijen	85	81,4
Au (0,8)	Gümüş Nitrat	AEM	Hava	-	12
Au (0,8)	MnO_2	AEM	Hava	-	28
Au-Pt (1)	MnO_2	AEM	Hava	-	20
97%Au-3% Pt	-	AEM	Hava	70	60
Au (0,5)	Pt/C	Nafyon 117	H_2O_2	20	37,5
Pd	Au	Nafyon	H_2O_2	60	680

Platin, palladyum ve nikel katalizörlerinin bor hidrür oksidasyon ve hidroliz reaksiyon aktiflikleri yüksek olduğundan bu katalizörlerin kullanıldığı DSBYP'nin güç yoğunluğu yüksek ancak kulombik verimlilikleri ise hidrojen oluşumundan dolayı düşüktür (Örneğin, bu oran nikel katalizörü için %50'dir) (Liu vd., 2003). Platin ve palladyum elektrotta yüksek yakıt veriminin düşük BH_4^- konsantrasyonlarında ve yüksek anot akımında elde edilebileceği bildirilmiştir (Liu vd., 2004).

Platin DSBYP sisteminde anot katalizörü olarak en çok çalışılan metallerden birisidir. Yapılan ilk çalışmalarda borhidrür konsantrasyonuna göre oksidasyon reaksiyonunda 2 ile 4 elektron verdiği bildirilmiştir. (Elder ve Hickling, 1962). Chatenet vd. (2006) karbon destekli katalizörlerle sodyum bor hidrürün doğrudan oksidasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Altın ve gümüş için yaklaşık 7,5 elektron elde edilirken, platin için ise sadece 4 elektron elde edildiğini bildirmişlerdir. Altın ve gümüş için elde edilen yüksek yakıt verimi bu metallerin BH_4^- hidroliz reaksiyonuna karşı düşük aktivite göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen Borhidrür oksidasyon ya da hidroliz reaksiyonunda B-H bağının kırılması gerekir. DFT hesaplamalarına göre altın ile bu bağın kırılması platine göre çok daha yavaştır. Bu nedenle altının borhidrür oksidasyon reaksiyon hızı düşüktür ve düşük güç yoğunluğu vermektedir. İkili alaşım katalizörlerin tek metallere göre daha yüksek aktivite verdiği bilindiğinden platinin çeşitli metallerle Pt-Ir, Pr-Ni, Pt-Ag, Pt-Ru, gibi ikili alaşımları test edilmiştir (Merino-Jiménez vd., 2012). Gyenge ve çalışma arkadaşları teorik olarak platinin iyi reaksiyon kinetiği ve altının yüksek kolombik verimini birleştiren karbon destekli Pt-Au alaşımını Bönneman metodu (Bönneman vd., 2000) ile sentezlemişler ve borhidrür oksidasyon aktivitesini incelemişlerdir (Gyenge vd. 2006). Pt-Au katalizör ile saf Pt katalizörle karşılaştırıldığında daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği ve oksidasyonda transfer olan elektron sayısının 8 olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada karbon destekli kolloidal Pt-Ir ve Pt-Ni alaşım katalizörlerde test edilmiş sonuçlar incelendiğinde 60 °C sıcaklıkta 53mW/cm^2 güç yoğunluğu ile her iki katalizörün en aktif katalizörler olduğu görülmüştür.

Duteanu vd. (2007) çalışmalarında anyon değişim membranı, Pt-Ru/C anot ve Pt/C kullanıldığında doğrudan borhidrürlü yakıt pilinin performansını incelemişlerdir. Oksitleyicinin(hava veya oksijen) borhidrür ve elektrolit konsantrasyonlarının sıcaklık ve anot çözelti akış hızının borhidrürlü yakıt pilinin performansına etkisi analiz edilmiştir. Anot ve katot için 1mg/cm^2 katalizör kullanıldığında 60ºC sıcaklıkda oksijen ve hava için güç yoğunlukları 200mW/cm^2 ve 145mW/cm^2 olarak

ölçülmüştür. Ayrıca rutenyumun BH_4^- hidrolizini arttırdığı ve anot tarafında iki fazlı akış olduğu bildirilmiştir.

Altın borhidrür oksidasyon reaksiyonu için en çok çalışılan metaldir (Lam, 2012). Chatenet ve arkadaşları tarafından altının hidroliz reaksiyonuna belli oranda aktivite gösterdiği bildirilmesine rağmen (Chatenet vd., 2010) $8e^-$'a yakın elektron Au katalizörle elde edilmektedir (Chatenet vd., 2006). Ancak Au anot üzerinde BH_4^- oksidasyon kinetiğinin yavaş olması düşük akım ve güç yoğunluğu vermektedir. Bu nedenle Au katalizörün borhidrür oksidasyonunun aktivitesinin arttırılması için çalışmalar devam etmektedir. İlk önemli performans artışı Amendola vd. tarafından 1999 yılında %97 Au- %3 Pt alaşım katalizörü ile 60 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmesi ile sağlanmıştır (Amendola vd.,1999). Atwan vd. tarafından karbon destekli kolloidal Au, Au-Pt ve Au-Pd alaşım katalizörler hazırlanarak performansları incelenmiştir. Altının Pt ve Pd ile alaşımlarının borhidrür oksidasyon kinetiğini arttırdığı ve Au-Pt anot katalizörünün en yüksek hücre gerilimini verdiği bildirilmiştir (Atwan vd. 2006).

Gümüş DBHYP sisteminde hem anot hem de katot katalizörü olarak çalışılmıştır. Concha vd. (2009) Ag tarafından üretilen elektronların sayısının 2-6 arasında değiştiğini bildirmiştir. Ancak gümüş düşük elektrot kinetiği ve düşük güç yoğunluğu vermektedir. Atwan vd. (2007) Bönneman metodu ile hazırladıkları kolloid gümüş ve gümüş alaşımlarının (Ag-Pt, Ag-Au, Ag-Ir ve Ag-Pd) çeşitli tekniklerle borhidrür oksidasyon aktivitelerini incelemişlerdir. CV sonuçları koloidal Ag alaşımlarının değişen oksidasyon potansiyelleri ile elektrokimyasal olarak borhidrür oksidasyonuna karşı aktif olduğunu göstermiştir. Ayrıca gümüşün Pt ve Ir metalleriyle alaşımlarının elektrot kinetiğini önemli ölçüde arttırabileceğini bildirmişlerdir. Gümüş yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının dikkate alınması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda Ag oksit tabakasının oluşumu ve borhidrür oksidasyonu sırasında varlığı kanıtlanmıştır. Katalizör yüzeyinde oluşan çok tabakalı oksit film tabakası (Ag_2O) nedeniyle borhidrür oksidasyonu daha yüksek pH da gerçekleşmektedir (Sanli vd., 2007).

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pillerinin bir avantajı borhidrür iyonunun soy metaller dışındaki metallerle de aktif olmasından dolayı daha ucuz metallerin hem anotta hem katotta kullanılabilmesidir. Bu metallerden birisi de BH_4^- oksidasyonunda anot katalizörü olarak aktif olan nikeldir. Hidroliz reaksiyonunda da aktif olduğu bilinen nikel borhidrür oksidasyon reaksiyonunda 8 elektron yerine 4 elektron

vermektedir (Liu vd., 2004). Anot katalizörü olarak aynı metal yüklemesinde karbon destekli Au, Pt ve Pd ile karşılaştırıldığında karbon destekli Ni katalizör en düşük yakıt pili test performansını göstermiştir. Aynı koşullarda Ni/C ~41 mW/cm^2 güç yoğunluğu verirken Pd/C katalizörle ~90 mW/cm^2 elde edilmiştir. Ancak yüksek sıcaklıkta nikelin kararlılığının Ag ve Pd'dan daha iyi olduğu görülmüştür (Cheng vd., 2006a).

Yapılan çalışmalarda nikel ve platinin ikili alaşımlarının performansının tek Nikel ve tek Platin katalizörüne göre arttığı görülmüştür (Gyenge vd. (2006), Geng vd. (2008) ve Wang G. vd., (2010)). Karbon destekli Nikel ve Platin-Nikel alaşımları indirgenme yöntemiyle üretilerek DSBYP sisteminde test edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler Karbon destekli Pt-Ni alaşımının nikele göre hem stabilitesinin hem de performansının daha yüksek olduğunu göstermiştir. 60 °C sıcaklıkta Ni_{37}-Pt_3/C (kütle oranı Ni:Pt = 37:3) katalizörü ile 221 mW/cm^2 gibi yüksek bir güç yoğunluğu elde edilmiştir (Geng vd. 2008). Wang vd. çalışmalarında 7:3 Pt-Ni/ C katalizör ile benzer yüzey alanına sahip Pt/C katalizörle elde ettiğine benzer bir onset potansiyeli ve daha yüksek bir akım yoğunluğu elde etmişlerdir (Wang G. vd., 2010).

Alaşım olmayan Pt-Ni katalizöründe DBHYP sisteminde sinerjitik etki gösterdiği bulunmuştur. Ma vd. (2010b) yaptıkları çalışmada 25:1 oranını da Ni tozu ile karbon destekli Pt (Pt/C) katalizörü karıştırarak anot katalizörü hazırlamışlar ve 270 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır.

Benzer şekilde Ni kolombik verimi daha yüksek Palladyum metali ile alaşım olmayan katalizör üretilerek çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada nikel tozuyla palladyumun karıştırılması ile elde edilen kompozit katalizörle yakıt pili performansının iki kat arttığı görülmüştür (Liu vd. 2008). Yapılan bir çalışmada nikele Pd, Au ve Ag metallerinin ilavesinin H_2 oluşumunu azalttığını göstermiştir. Nikel tozuna Au ve Ag metallerinin eklenmesi ile hidrojen oluşumunun Pd ilavesine göre daha çok azaldığı görülmüş ancak bu metallerin ilavesiyle hücre performansı düşmüştür. Buna karşılık nikel tozuna Pd/C ilavesiyle H_2 oluşumu azalırken aynı zamanda 250 mW/cm^2 güç yoğunluğu ile yüksek performans elde edilmiştir (Li vd., 2006). Benzer şekilde Ma vd. (2010b) yaptıkları çalışmada Ni tozu ile karbon destekli Pd katalizörü karıştırarak anot katalizörü hazırlamışlar ve 237 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır.

Feng vd. (2007) yaptıkları çalışmalarda gümüş ve gümüş-nikel alaşımının anot katalizörü olarak kullanılması ile borhidrür reaksiyonunda 7 elektrondan fazla elektron ile oksidasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. DSBYP'nde gümüş-nikel alaşımı gümüşe göre daha yüksek gerilim sağlamıştır. Bunun nedeninin gümüşün borhidrür hidrolizini engelleme özelliği ile nikelin bohidrür oksidasyonuna karşı gösterdiği yüksek aktifliğinin bir araya gelmesi olduğu düşünülmektedir.

Osmiyum Pt katalizöre göre yaklaşık 5 kat düşük fiyatıyla önemli bir katalizördür. Oksijen indirgenme ve hidrojen yükseltgenme gibi farklı yakıt pili reaksiyonlarında etkinliğinin incelendiği çalışmaların yanı sıra borhidrür oksidasyonu aktifliği de incelenmiştir ancak bu alanda fazla çalışma yapılmamıştır. Atwan vd. (2005) karbon destekli Os ve Os alaşımlarını (Os-Sn, Os-Mo ve Os-V) hazırlamışlar ve borhidrür aktivitelerini CV tekniği ile incelemişlerdir. Sonuçlar değerlendirildiğinde düşük akım yoğunlukları elde edildiği ve kullanılan 3 metalle alaşım yapmanın aktiviteye olumlu bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. Lam vd. (2008) doğrudan borhidrürlü yakıt pilleri için Pt/C, PtRu/C ve Bönnemann metodu ile elde edilen Os/C olmak üzere 3 farklı anot katalizörü üzerinde çalışmışlardır. Os/C katalizörünün fiyat/aktiflik oranının Pt/C ve PtRu/C katalizörleri ile karşılaştırılabilir olduğunu ve ayrıca Os ile borhidrür hidrolizini engellendiğini bildirmişlerdir.

Paladyum doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pillerinde anot katalizörü olarak yüksek aktiviteye sahip metallerden biridir. Yapılan çalışmalarda karbon destekli paladyum katalizörün oldukça düşük bor hidrür konsantrasyonlarında %75 verimle 6e- verdiği bildirilmiştir (Liu vd., (2004) ve Li vd., (2005)). Ayrıca Liu vd. (2004) çalışmalarında zamanla borhidrür konsantrasyonu azaldıkça H_2 oluşumunun azaldığını bildirmişlerdir. Cheng vd. (2006a) tarafından DBHYP sisteminde anot katalizörü olarak aynı metal yüklemesinde karbon destekli Au, Pt, Pd ve Ni katalizörler hazırlanmış ve 85 °C' de tek hücre testleri yapılmıştır. En yüksek güç yoğunluğu ~90 mW/cm^2 ile Pd/C katalizör kullanılarak elde edilmiştir. Aynı çalışmada Pt katalizör ile 51 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Ancak gösterdiği yüksek performansa rağmen Pd/C katalizörün kararlılığının oldukça düşük olduğu görülmüştür. Pd/C katalizör 50 mA /cm^2 ' de 5 saat içinde deaktive olurken Pt/C katalizör aynı koşullarda verdiği hücre geriliminin %25'inden azını kaybetmiştir. Ancak son yıllarda Ma vd. (2010a) tarafından yapılan bir çalışmada nikelin paladyumun kararlılığını arttırdığı görülmüştür. Hazırlanan Ni+Pd/C kompozit anot katalizörle ile yaptıkları stabilite testinde 100 saatden fazla bir

sürede Pd-Ni'in oldukça kararlı olduğu görülmüş ve 50 mA /cm^2 ' de alınan hücre gerilimi başlangıç geriliminin %70 ine düşmüştür (Ma vd., 2010b). Ayrıca bu katalizörle oldukça yüksek bir performans elde edilmiştir.

Soy metallerin ikili alaşımları (Au-Pt, Au-Pd, Pt-Ru vb.) BH_4^- 'ün doğrudan oksidasyonu için yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olmalarına rağmen soy metaller doğrudan borhidrürlü yakıt pillerinin kısmen daha pahalı olmasına sebep olur. Yüksek aktiviteye sahip soy metallerin değerli olmayan metallerle ikili alaşımlarının sentezlenmesi maliyetlerin azaltılması açısından önemlidir. Yerleşmemiş 3d orbitali olan geçiş metalleri ikili alaşım katalizörün aktivitesini arttırma potansiyeline sahip düşük maliyetli metallerdir. 3d geçiş metallerinin (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) soy metallerle ikili alaşımları borhidrür oksidasyon katalizörü olarak geçmişte fazla ilgi görmese de son yıllarda bu alandaki çalışmalar artmaktadır.

Arevalo vd., (2012) yaptıkları teorik çalışmada sodyum borhidrürün 3d geçiş metalleri yüzeyinde adsorpsiyonunu incelemişler ve bu metallerin DSBYP'inde oksidasyon katalizörü olarak kullanılması konusunda daha yoğun çalışmalar yapılması gerektiğini bildirmişlerdir. Pei vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada karbon destekli Au ve Au-Co alaşım katalizörleri hazırlanmış ve borhidrür oksidasyon aktivitelerine bakılmıştır. En yüksek aktiviteye $Au_{45}Co_{55}$ katalizörle ulaşmışlardır. He vd. (2011a) benzer şekilde karbon destekli Au ve Au-Zn alaşım katalizörleri hazırlamış ve borhidrür oksidasyon aktivitelerine bakmışlardır. Au-Zn alaşımının hidroliz reaksiyonuna karşı aktif olmadığı ve borhidrür oksidasyon aktivitelerinin yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayrıca en yüksek performansın elde edildiği $Au_{65}Zn_{35}$/C katalizörünün kararlılığının altına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Ghaemi vd. (2005) çalışmalarında DFT temelli hesaplamaları sonucunda CuAu ikili alaşımının farklı kombinasyonlarının borhidrür oksidasyon reaksiyonu için en aktif katalizör olabileceğini ifade etmiştir. Yi vd., (2011a) çalışmalarında indirgenme yöntemiyle karbon destekli Au ve Au-Cu alaşım katalizörleri hazırlamış ve borhidrür oksidasyon aktivitelerine bakmışlardır. Au-Cu/C katalizörleri Au/C katalizöründen daha yüksek aktivite göstermişler ve en yüksek aktiviteye $Au_{67}Cu_{33}$/C katalizörü ile ulaşılmıştır. He vd., (2012) çalışmalarında 3d geçiş metallerni kullanarak "ters misel"(reverse micelle) metoduyla karbon destekli Au-M (M=Fe, Co, Ni, Cu ve Zn) nano boyutlu bimetalik alaşım katalizörler sentezleyip borhidrür oksidasyon aktivitelerini incelemişlerdir. Au-M/C katalizörleri içinde Au-Zn, Au-Fe ve Au-Cu katalizörlerinin sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonuna karşı aktif olmadığı görülmüştür. Fe, Co, Ni, Cu ve Zn metalleri

borhidrür oksidasyon kinetiğini arttırmalarının yanında maliyeti azaltmışlardır. Au-Zn/C katalizörünün önemli bir oksidasyon aktivitesine sahip olduğu görülmüştür.

Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pillerinde anot katalizörü olarak platinin geçiş metalleri içinde en çok nikelle alaşımları çalışılmıştır. Benzer şekilde son yıllarda platinin diğer geçiş metalleriyle olan alaşımları konusunda da çalışmalar yapılmaktadır. Yi vd. (2012) çalışmalarında indirgenme yöntemiyle karbon destekli Pt ve Pt-Co alaşım katalizörleri hazırlamış ve borhidrür oksidasyon aktivitelerine bakmışlardır. $Pt_{67}Co_{33}$/C yüksek BH_4^- oksidasyon aktivitesi göstermiş bu katalizörle 79,7 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Yi vd. (2011b) çalışmalarında Pt/C ve Pt-Cu/C katalizörleri hazırlamış ve BH_4^- oksidasyon aktivitelerini incelemişler ve Pt-Cu/C katalizörlerin BH_4^- oksidasyonu için Pt/C'den daha yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Pt-Cu alaşım katalizörler uzun süreli çalışmada iyi bir kararlılığa sahiptir. Özellikle $Pt_{50}Cu_{50}$/C katalizör Pt/C ile aynı kararlılığı göstermiştir.

Paladyum anot katalizörü olarak hızlı bir borhidrür oksidasyon kinetiğine ve iyi bir performansa sahip olmasının yanısıra platine göre daha ucuz bir metaldir. Literatürdeki çalışmalar değerlendirilerek paladyumun bakır gibi bir geçiş metaliyle alaşımının katalizör maliyetini azaltarak performansı arttırabileceği düşüncesinden hareketle bu çalışmada Pd-Cu/C katalizörler hazırlanarak literatürde ilk defa borhidrür oksidasyon katalizörü olarak test edilmiştir.

1.4. Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Katot Katalizörleri

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pillerinde araştırmalar genelde uygun bir anot malzemesinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Katot katalizörleriyle ilgili çalışmalar nisbeten sınırlı sayıda kalmıştır (Merino-Jiménez vd., 2012). Yüksek oksijen indirgenme aktivitesi ve kimyasal kararlılığı nedeniyle Pt katalizör yaygın olarak kullanılmışsa da ucuz, korozyona dayanıklı alternatif katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca sodyum borhidrürün bir miktar membrandan katoda geçmesi nedeniyle geliştirilen katalizörlerin borhidrür töleranslarının da iyi olması gerekmektedir.

Chatenet vd. tarafından (2006a) yapılan bir çalışmada katotta Au/C, Ag/C ve MnOx/C ve MnOx–Mg/C katalizörlerinin katot aktiviteleri incelenmiştir. Mangan oksit katalizörlerin BH_4 varlığında dahi Au/C ve Ag/C'den daha yüksek performans verdiği görülmüştür. Mangan oksit bazlı katalizörlerin katotta borhidrür çözeltisi varlığında

bile performans kaybına uğramadığı ve bu katalizörlerin DSBYP katotlarında kullanılmak için uygun elektrokatalizörler olduklarını belirtmişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada MnO_2 katot ve hidrojen depolama alaşımı içeren anot ile 25 °C sıcaklıkta 180 mA/cm^2'de 70mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır (Ma vd., 2010a).

Cheng vd. tarafından (2006a) yapılan bir çalışmada Pt/C, Pd/C, Ag/C ve Ni/C katalizörlerinin 2mg/cm^2 yüklemede katot performansları anotta aynı yüklemede Au/C katalizör kullanılarak 85 °C de incelenmiş ve en yüksek performansa 72 mW/cm^2 ile Pt/C ile ulaşılmıştır. Ayrıca katot yüklemesinin performansa katalizör tipi kadar etki etmediği ve yükleme miktarı 5 kat arttığı halde performansın sadece %23 oranında arttığı görülmüştür. Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada demir tetrametoksifenil forfin (FeTMPP) katot katalizörü en iyi borhidrür töleransını göstermiştir. Ayrıca FeTMPP ile Pt katalizöre yakın ve Ag/C ve Ni/C katalizörlerinden daha yüksek performans elde edilmiştir (Cheng vd., 2006b).

Ni-MH bataryalarda kullanılan metal fitalosianinlerde (Pc) DSBYP'lerinde katot katalizörü olarak kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda Co(Pc) ve Fe(Pc) katalizörleri oldukça iyi katot aktivitesi ve borhidrür töleransı göstermişlerdir. Anot olarak hidrojen depolama alaşımı katot olarak da Co(Pc) yada Fe(Pc) katalizör kullanılması durumunda 92 mW/cm^2 güç yoğunluğuna iyon değişimli membran kullanmadan ulaşılmış ve 50h boyunca iyi bir kararlılık göstermişlerdir (Ma vd., 2008a). Benzer şekilde perovskit (ABO_3) katalizörler de alkali ortamda önemli bir indirgeme aktivitesi ve yüksek kararlılığa sahiptirler. Yapılan bir çalışmada $LaNiO_3$/C perovskit katalizör sol gel metodu ile üretilmiş ve katot olarak kullanılmıştır. Bu katalizör ve anotta hidrojen depolama ajanı kullanılarak membran ayırıcı olmadan yapılan testlerde 65°C de 127 mW/cm^2 gibi yüksek bir güç yoğunluğuna ve 500 saat süreyle kararlı bir performansa ulaşılmıştır (Ma vd., 2008b).

Yang vd., (2011) tarafından yapılan bir çalışmada $LaNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ katalizör doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pillerinde katot olarak kullanıldığında mükemmel bir oksijen indirgenme aktivitesi ve iyi bir BH_4^- toleransı göstermiştir. Anot katalizörü olarak CoO kullanıldığı durumda 30 °C sıcaklıkta maksimum 114,5 mW/cm^2 ve 65 °C' de maksimum 151,3 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Ayrıca 300 h süreyle 20 mA/cm^2'de iyi bir kararlılık elde edilmiştir.

Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada $LaNiO_3$ ve MnO_2 katalizörleri katot olarak CoO anot olarak kullanılmış ve farklı membranlarla performans testleri

yapılmıştır. 25 °C'de polimer fiber membran (PFM) ve $LaNiO_3$ katot olarak kullanılarak 368 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Elde edilen güç yoğunluğu NRE-211 ve N-117 membran kullanıldığı duruma göre 1,5 ve 3,1 kat fazladır. Aynı katalizörle NRE-211 membranla 248 mW/cm^2 ve 119 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Pt/C katot kullanıldığı durumda NRE-211 ve N-117 membranlarla sırasıyla 188 mW/cm^2 ve 217 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır (Yang vd., 2012).

Yenilikçi ve son derece aktif Fe-aminoantipirin (Fe-AAPyr) katalizör alkali ortamda oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için sentezlenmiş ve yeni bir gözenekli rulo gaz karışım sistemi içeren alkali yakıt hücresi tasarımı için araştırılmıştır. Hazırlanan Fe-AAPyr katodu $NaBH_4$ elektrooksidasyonuna karşı kısa vadede (200 dakikaya kadar) mükemmel bir dayanıklılık ve tölerans göstermiştir. 3D Pt anot ve Fe–AAPyr katalizörü gaz difuzyon tabakasından oluşan katot ile yeni tasarım doğrudan sodyum borhidrür yakıt pilinde elde edilen açık devre gerilimi ve maksimum güç yoğunluğu sırasıyla 0,97 V ve137 mW/cm^2 dir (Serov A., 2013).

1.5. Karbon Destekli Pd-Cu Alaşım Katalizörleri

Birçok bimetalik nano parçacık arasında Pd-Cu nano parçacıkları hidrojenasyon, yanma ve CO oksidasyonu gibi birçok reaksiyon için katalitik malzeme olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca böyle bir asil ve asil olmayan bimetalik alaşımın istenilen performansa ulaşılırsa ekonomik katalizör olarak çeşitli reaksiyonlar için en iyi alternatiflerden birisi olacağı düşünülmektedir.

PEM yakıt pilleri transport ve evsel uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip yüksek verimli enerji dönüşüm sistemleridir. Ancak ticarilaşmelerinin önündeki en büyük engellerden biri katot (oksijen indirgenme) katalizörü olarak kullanılan ve en aktif metal olan platinin yüksek maliyetidir. O nedenle oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için alternatif katalizör geliştirme çalışmaları yakıt pili teknolojisi için önemli ve aktif araştırma konusudur. Platin grup dışındaki metallerle katalizör geliştirme çalışmalarında önemli bir yol katedilse de bu katalizörler platine göre oldukça düşük aktiviteye ve kararlılığa sahiptir. Paladyum ORR için ikinci en aktif metaldir. Ancak kütlesel aktivitesi platinden yaklaşık olarak 5 kat düşüktür. İkili Pd-geçiş metali (Co, Ni, Fe, Cu, Mn vb.) alaşımlarının Pd ile karşılaştırıldığında daha yüksek aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğu ve PEMYP için katot katalizörü olarak ümit vaat ettikleri bildirilmiştir (Kariuki vd., 2010).

Son yıllarda karbon destekli Pd-Cu alaşımının PEM yakıt pillerinde oksijen indirgenme reaksiyonu için yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Wang vd., (2008) tarafından yapılan çalışmada karbon destekli Pd-Cu katalizörleri farklı Cu ve Pd mol oranlarında birlikte empregnasyon ve takiben 3 farklı sıcaklıkta (300 °C, 600 °C ve 800 °C) H_2 atmosferinde ısıl işlem ile hazırlanmıştır. Çalışmaları sonucunda uygun bir alaşımlama derecesine sahip Pd-Cu bimetalik katalizörlerin Pd katalizöre göre daha yüksek oksijen indirgenme aktivitesi gösterdikleri görülmüştür. En yüksek elektrokatalitik aktiviteye 600 °C'de ısıl işlem gören Pd:Cu mol oranı 1:1 olan katalizörle ulaşılmıştır. Grup katalitik aktivitenin arttırılması için daha küçük parçacık boyutuna ve iyi bir alaşımlama derecesine sahip Pd-Cu/C katalizörlerin daha düşük sıcaklıklarda üretilmesini sağlayacak yöntemlerin çalışılmasını önermiştir.

Kariuki vd., (2010) homojen dağılımlı alaşım Pd-Cu nano parçacıkları koloidal yöntemle hazırlamış ve katot aktivitesine bakmışlardır. Ortalama tanecik boyutu 3.3nm olan koloidal Pd-Cu parçacıkları kontrollü bir dağılım ve metal yüklemesinde karbon destek üzerine bindirilmiştir. Karbon destekli parçacıklara yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için H_2 atmosferinde ısıl işlem uygulanmış ve 5-10 nm boyutlarında ORR için aktif Pd-Cu/C nano parçacıkları elde edilmiştir. 500 °C'de ısıl işlem gören mol oranı 1:1 olan PdCu/C katalizörle en yüksek ORR aktivitesine ulaşılmıştır. Ayrıca PdCu/C katalizörle ısıl işlem sıcaklığı arttıkça parçacık boyutu artsada kütlesel aktivitede artış gözlenmiştir. Bu da parçacık boyutunun ORR aktivitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğunu ve artan ısıl işlem sıcaklığıyla katalitik olarak daha aktif bir yüzey oluştuğunu gösterir.

Martinez-Casillas vd., (2011) $NaBH_4$ indirgenme metodu ile Pd-Cu/C katalizörlerini hazırlayarak PEM yakıt pillerinde ORR aktivitesine bakmışlardır. Ortalama tane boyutu 11nm olan ağ. %20 lik PdCu/C katalizör 0,14mgcm^2 yüklemede katot olarak kullanılmış anotta ise Pt/C ticari katalizör 0,5mgcm^2 yüklemede kullanılarak PEM yakıt pilinde test edilmiş ve 80 °C'de 150mWcm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça performans artmış ve PdCu/C katalizörle Pd/C katalizörden oldukça yüksek performans elde edilmiştir.

Karbon destekli Pd-Cu katalizörleri yaygın olarak ORR katalizörü olarak kullanılmasının yanında bazı yakıt pilleri için anot katalizörü olarak da kullanılmıştır. Park vd., (2011) tarafından yapılan bir çalışmada Pd-Cu katalizör trioktilamin ve oleik asit kullanılarak birlikte çöktürmeyle hazırlanmış ve doğrudan formik asit yakıt pillerinde anot katalizörü olarak test edilmiştir. Stabilizatörün yapıdan

uzaklaştırılması için katalizör asetik asit ile muamele edilmiş ancak asit muamelesiyle bakırın alaşımdan uzaklaştığı ve daha gözenekli bir yapı oluştuğu görülmüştür. Yapılan elektrokimyasal aktivite testlerinde Pd-Cu/C katalizörlerin ticari Pd/C katalizöre göre daha yüksek oksidasyon aktivitesi ve kararlılık gösterdiği bildirilmiştir. Pd-Cu/C katalizör ile elde edilen yüksek aktivitenin küçük parçacık boyutundan dolayı çok sayıda aktif merkezin oluşumuna ve gözenekli yapıya bağlı olabileceği bildirilmiştir.

Homojen dağılımlı bimetalik Pd-Cu nano parçacıkları kontrollü boyut ve kompozisyonda tek aşamada çok fazlı EG metodu ile hazırlanmış ve metanol oksidasyon katalizörü olarak test edilmiştir. (Yin vd., 2012). Hazırlanan Pd-Cu karbon destek üzerine bindirildikten sonra stabizatör (capping ligands) olarak kullanılan oleik asit ve oleylamin yapıdan ısıl işlemle uzaklaştırılmış ve ortalama 4,1 nm boyutunda parçacıklar elde edilmiştir. Hazırlanan Pd-Cu/C katalizörler Pd/C dan daha yüksek metanol oksidasyon aktivitesi göstermişlerdir. $Pd_{85}Cu_{15}$/C katalizörünün performansının ticari Pt katalizör ile karşılaştırılabilecek düzeyde olduğu bildirilmiştir.

Sonuç olarak literatür araştırmasında karbon destekli ve nano boyutlu Pd-Cu katalizörlerinin anot katalizörü olarak kullanıldığı doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili çalışmasına rastlanmamıştır.

2. YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİNİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Geleneksel Yöntemler İle Katalizör Üretimi

Karbon destekli yakıt pili katalizörlerinin üretiminde farklı geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Eğer yanlızca Platin alaşımları üzerine eğilecek olursak geleneksel olarak kullanılan yöntemler şunlardır;

- İyon Değişim Metodu
- Buhar Fazı Metotları
- Kolloidal Metotlar
- Emdirme Metodu
- Çöktürme Metodu

Bu yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

İyon Değişim Metodu:

Bu metot iyon değişim özelliğine sahip katalizör destek malzemelerinin kullanıldığı katalizörlerin üretiminde kullanılır. Yakıt pili katalizörlerinin üretiminde destek malzemesi olarak çoğunlukla aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon ve destek olarak kullanılan diğer karbon malzemeler yeterince metal katalizör bağlayacak kadar iyon değişim özelliğine sahip değildirler. Bu durumu bertaraf etmek ve iyon değişim özelliğini artırmak için karbonlar asit (hidroklorik asit, nitrik asit vb.) ile muamele edilerek yıkama ve kurutma gibi farklı işlemlere tabii tutulurlar. Bu işlemlerle örneğin katyon değişimi için karbon yüzeyinde oksijen içeren yüzey grupları oluşturulur ve bu gruplar (aktif merkez) ile katalizör sentezi gerçekleştirilir (Toebes vd., 2001).

Kolloidal Metotlar (Bönnemann Metodu):

Yakıt pili uygulamaları için geniş spektrumda hazırlama prosedürleri ve dengeleyici kimyasal içeren tekli-metalik kolloit çözeltiler daha önceden de bilinmekle birlikte kolloidal metotlar üzerine ancak yakın zamanda yoğun çalışmalar gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Kolloidal metotlar çoğunlukla parçacık boyutu dağılımı dar bir spektrum içerisinde olan alaşımlı ve çiftli katalizörlerin üretimi için kullanılmaktadır (Bönnemann, 2000).

Buhar Faz Metotları:

Bu yöntem temel olarak nano-fazda seramik malzemelerin üretimi için kullanılsa da yakın zamanda yakıt pili katalizörlerinin üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır. Bu metotlarda çoğunlukla karbon tozunun ve çözünebilir katalizör tuzlarının aerosolu oluşturulduktan sonra hızlı bir kurutma ve indirgenme işlemine tabi tutulur (Xue vd., 2005).

Emdirme:

En basit ve eski yöntemdir. Bu metotta, metal tuzlarının çözeltisi hazırlanarak karbon destek malzemesi ile karıştırılır. Elde edilen karışım içeriğindeki çözücüyü uçurmak için kurutulur ve sonrasında genellikle ısıl işleme tabi tutulur veya indirgenme işlemi yapılarak istenen formda katalizör elde edilir. Bu metot ıslak-emdirme ve kuru emdirme olmak üzere iki şekilde uygulanır. Kuru emdirme (incipient wetness impregnation) yaygın olarak kullanılır. Bu metotta emdirilen metal tuzu çözeltisinin hacminin aktif karbonun gözenek hacmine eşit olması gerekmektedir. Emdirme işlemi metal tuzu çözeltisi ile aktif karbonun gözenekleri doldurularak gerçekleştirilir.

Bu metot kullanılarak Platin/Karbon (karbon destekli platin) katalizörü üzerine ikinci bir metal yüklenerek ve sonrasında ısıl işlem gerçekleştirilerek ikili katalizör üretilmiştir. Ancak, aktif karbonların kurutulmasının zorluğu ve aktif karbonların sulu çözeltilerde yeterince ıslanmaması nedenlerinden dolayı bu metot fazla miktarda katalizör üretimi için uygun değildir. Toplam katalizör yüklemesi ağırlıkça %10'u geçmez bu da yakıt pili türlerinin bazıları için düşük bir orandır (Coutanceau vd. 2008).

Çöktürme:

Yakıt pillerinde alaşım katalizörlerinin üretimi için kullanılan ve patent literatüründe en çok yer alan yöntemlerden biridir. Bu yöntem özellikle düzenli parçacık ve destek malzemesi dağılımına sahip katalizörlerin üretiminde tercih edilir. Çöktürme metodunda öncelikle metal tuzları (metal nitratlar, klorürler) veya metal klorik asitleri ($H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ vb.) ve destek malzemesi (çoğunlukla aktif karbon) suya veya su-organik çözücü (metanol, etanol, izopropil alkol, dietil eter ve aseton vb.) karışımına eklenir. Daha sonra sırasıyla çöktürme kimyasalları (Sodyum, Potasyum veya Amonyum Hidroksit/Klorür/Bromür/İyodürleri) ve indirgeme kimyasalları (formaldehit,

formik asit ve hidrazin vb.) eklenerek elde edilen çözelti süzülür ve yıkanır. Daha sonra kurutma işlemine tabi tutulur. Kurutma işlemi düşük sıcaklıkta veya yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Düşük sıcaklıkta işleme tabi tutularak elde edilen çoklu-katalizörler çoğunlukla alaşımsız, yüksek sıcaklıkta işleme tabi tutularak elde edilen katalizörler ise alaşımlı ancak çoğunlukla düzensiz yapıda ve büyük parçacık boyutuna sahiptirler.

2.2. Sprey Yöntemi İle Katalizör Üretimi

2.2.1. Sprey yöntemleri

Nano boyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük bir gelişme göstermektedir. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır.

Uzun zamandır endüstride organik ve inorganik toz malzemelerin üretiminde kullanılan sprey yöntemleri bir süredir çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu parçacıkların üretilmesine imkân vermesi nedeniyle kullanılmaktadır. Sprey yöntemlerini sprey kurutma, sprey dönüştürme ve sprey piroliz olmak üzere üç kategoride değerlendirmek mümkündür. Bu yöntemlerin detayları Tablo 2.1'de verilmiştir (Hampden-Smith vd., 2003).

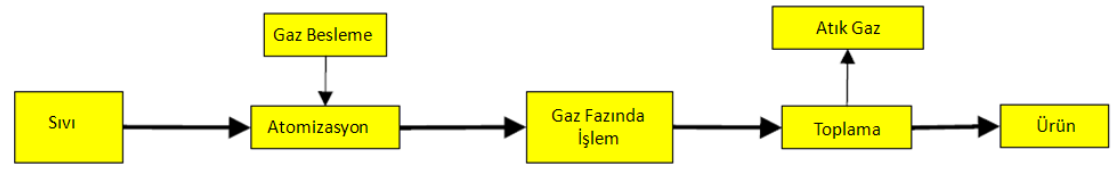
Tablo 2.1. Sprey üretim yöntemleri ve özellikleri

Kategori	Tanım	Şartlar	Örnek
Sprey Kurutma	Reaktanlar kimyasal olarak dönüşmez	150°C altında düşük sıcaklıklarda	Organik malzemeler (Süt, ilaç, vb.)
Sprey Dönüştürme	Kimi reaktanlar kimyasal olarak dönüşürken kimisi dönüşmez	100–500°C aralığındaki ortalama sıcaklıklarda	Destekli katalizörler
Sprey Piroliz	Tüm reaktanlar kimyasal olarak farklı ürünlere dönüşür	500°C üzerindeki yüksek sıcaklıklarda	Seramikler, Metaller

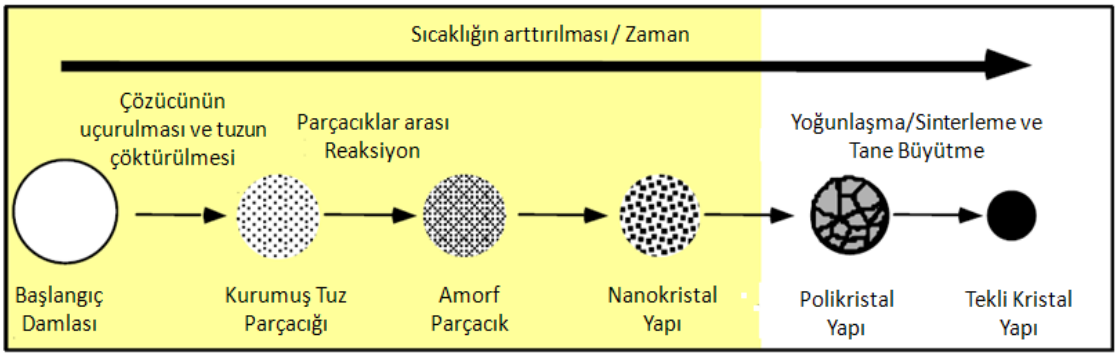
Sprey prosesi birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir.

Sprey bazlı proses aşamalarının şematik gösterimi Şekil 2.1' de verilmiştir. Proses hedef ürüne yönelik başlatıcıların çözünmüş ya da kolloidal halde bulunduğu sıvının

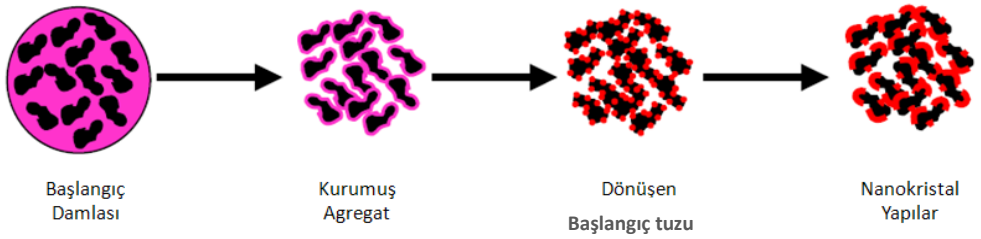
formülasyonunun oluşturulması ile başlar. Daha sonra sıvı gazla birlikte aerosol oluşumunun gerçekleştiği atomizöre beslenir. Aerosolü oluşturan damlacıkların boyutu ve boyut dağılımının kontrolü önemlidir. Çünkü her bir damlacık gaz faz prosesinden sonra parçacığı (yada destekli katalizörlerde topağı) oluşturur. Geniş bir boyut aralığında damlacık oluşumunu sağlayan farklı metotlar vardır. Aerosol içeren gaz akımı daha sonra damlacığın fiziksel ve kimyasal dönüşüm ile son ürüne dönüştüğü gaz faz proses ünitesinde ısıtılır. Daha sonra toz halindeki ana ürün gaz akımından geleneksel toz toplama metotları ile ayrılır.



a)



b)



c)

Şekil 2.1. Sprey ile katalizör üretim yönteminin aşamaları a) proses akış diyagramı b) desteksiz katalizör oluşum prosesi c) destekli katalizör oluşum prosesi (Hampden-Smith vd., 2003).

Sprey prosesi için aerosol, yüksek frekans (100 kHz–10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı ara yüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir. Aerosol senteziyle farklı parçacık morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, parçalanması ve çökelmesi damlacık seviyesinde

gerçekleşir. Sprey prosesinde parçacık morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eşzamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökelmesiyle katı veya gözenekli parçacıkların oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan parçacık boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltisinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökelme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık-zaman profili sprey prosesinin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) parçacıkların büyümesini, birleşmesini ve topaklanmasını etkilemektedir.

Sprey yöntemiyle malzemelerin üç temel özelliği birbirinden bağımsız olarak kontrol edilebilir. Bu özellikler parçacık boyutu, parçacık mikro yapısı (gözenekli, delikli (hollow), yoğun vb.) ve parçacık içerisine nano boyutta aktif fazların depolanmasıdır. Bu çerçevede (proses aşamalarından da anlaşılacağı üzere) son ürüne etki eden ve istenen nitelikte ürün elde edilmesi için üzerinde durulması gereken önemli parametreler mevcuttur. Bu parametreler aşağıda irdelenmiştir.

a) Başlatıcı çözelti:

Başlangıç çözeltisindeki çözücünün ve kullanılan tuzun tipi ve çözelti konsantrasyonu katalizörün özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Aerosol başlatıcı olarak gerçek çözeltiler, kolloidal dispersiyonlar, emülsiyonlar ve sollar kullanılabilir. Sulu çözeltiler, taşıma kolaylıkları, güvenli olmaları, düşük maliyetleri ve suda çözülebilen metal tuzlarının geniş ölçüde bulunabilirliği nedeniyle oldukça kullanılmaktadırlar. Çözünen malzeme, prosesin toz verimini artırmak için yüksek çözünürlüğe sahip olmalıdır. Alkollü ve organik çözeltiler üzerine yapılan çalışmalar, oksit içermeyen seramik tozlarının sentezi ve metal organiklerinden jelleşme ya da polimerizasyon ile inorganik malzemelerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

Genel olarak, metal klorürler ve oksi klorürler, diğer metal tuzlarına oranla daha yüksek su çözünürlüğüne sahiptirler ve MgO ve ferritlerin endüstriyel üretiminde kullanılırlar. Iıda ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan bir çalışmada iki tip başlangıç çözeltisinin parçacık yapısına etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada Au/Pd alaşımlar sprey proliz yöntemiyle 2 farklı başlangıç çözeltisi kullanarak

hazırlanmıştır. $Au(OH)_3/Pd(NO_3)_2$ çözeltisi ile $HAuCl_4/H_2PdCl_6$ çözeltisiyle elde edilenden daha homojen bir alaşım elde edilmiştir.

Ultrasonik olarak atomize edilen seyreltik metal çözeltilerin tek aşamalı sprey proliz tekniği tek dağılımlı parçacıkların üretiminde potansiyel vaat etmektedir. Pingali ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada besleme çözeltisi konsantrasyonunun ve atomizör gücünün gümüş parçacıklarının karakteristiğine etkisi incelenmiştir. Sulu çözelti konsantrasyonu verilen bir hacimdeki aerosol damlacığının içindeki gümüşün mol sayısını belirler. Besleme konsantrasyonu arttıkça belirli bir damlacık boyutu için her bir aerosol damlacığındaki gümüşün mol sayısı artar. Çalışma sonunda besleme konsantrasyonu ve atomizöre uygulanan ultrasonik frekansın ortalama parçacık boyutunu ve parça boyut dağılımını düzenlemek için ayarlanabileceği bildirilmiştir.

b) Atomize etme şekli:

Damlacıklar yaygın olarak iki akışkanlı atomizasyon (sıvı yüksek hızda hava kullanılarak atomize edilir) ya da ultrasonik atomizasyon(hava kullanmadan) ile elde edilir. İki akışkanlı atomizasyonda yüksek verim avantajken geniş damlacık boyut dağılımı (bu da geniş partükül boyut dağılımı ile sonuçlanır) dezavantajdır. Diğer taraftan ultrasonik atomizasyon düşük verime sahipken dar bir damlacık boyut dağılımına sahip olması yöntemin avantajıdır. Ayrıca ultrasonik frekansı arttırarak damlacık boyutu azaltılabilir. Yaygın inanış damlacık proliz koşullarında tüp reaktöre beslendiğinde mikro reaktör gibi davranır ve bir damla bir parçacık verir. Farklı atomizasyon tekniği ile elde edilen damlacık boyutunun üretilen parçacığın yapısını ve boyutunu önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur (Messing vd., 1993).

Çözeltiden aerosol oluşumunda pnömatik(basınç, iki-sıvı, nebülizör), ultrasonik ve elektrostatik olmak üzere çeşitli atomize etme teknikleri vardır(Tablo 2.2). Bu atomizerler elde edilen damlacık boyutu, atomize olma hızı ve damlacık hızı bakımından faklılık gösterirler. Atomizörden ayrılan damlacığın hızı önemlidir çünkü bu hız sprey proliz esnasındaki ısıtma hızı ve kalma süresini belirler. Pnömatik ya da basınç nozülü(püskürtme başlığı) ile elde edilen damlacık boyutu nozül boyunca elde edilen basınç farkı arttıkça azalır. İki akış atomizerleri büyük miktardaki sıvıları 0,5 ile 20m^3/s arasındaki damlacık hızlarında atomize eder ve minimum damlacık boyutu 10μ dur. Ultrasonik nozül tersine kısmen daha düşük miktarda enerji uygular ve bu enerji etkin bir şekilde damlacık oluşumunu sağlar. Ultrasonik atomizör ile 2- 4

μ boyutuna kadar damlacık kolayca elde edilebilir fakat atomizasyon hızı <2 cm^3/dk dır.

Tablo 2.2. Sprey yönteminde kullanılan atomizörlerin özellikleri

Atomizör	Damlacık boyutu (μm)	Atomize etme hızı (cm^3/dk)	Damlacık hızı (m/s)
Basınç	10-100	3-limit yok	5-20
Nebulizör	0,1-2	0,5-5	0,2-0,4
Ultrasonik	1-100	<2	0,2-0,4
Elektrostatik	0,1-10		

Kavram olarak sprey proliz prosesinde her damla bir parçacık olarak üretilmektedir. Birçok kimyasal uygulamada küçük parçacıklar gerektiğinden büyük miktarların küçük boyutlu damlacıklar halinde düşük çıkış hızlarında atomize eden tekniklere ihtiyaç vardır. Seri üretim için firmalar ultrasonik atomizer yerine basınç atomizerini tercih etmişlerdir.

c) Isı kaynağı ve reaktör:

Damlacıklar oluştuktan sonra, çözücü oda sıcaklığında bile buharlaşabilir. Isıtma işlemi çözücünün hızlı buharlaşmasını ve başlangıç tuzunun bozunmasını sağlamaktadır. Taşıyıcı gaz, çözücüyü yüksek sıcaklık alanına götürdüğünde çözücü hemen buharlaşır. Damlacık yüzeyindeki başlangıç tuzu konsantrasyonu süper doygun olduğunda dış yüzeyden çökme başlar. Çökmüş başlangıç tuzları bozunurlar. Nükleasyon ve büyüme sonrasında parçacık oluşur. Isı kaynağı olarak elektrikli fırın, alev ve plazma vb. kullanılabilir. Kullanılan ısı kaynağı sıcaklığı ve sıcaklık dağılımı katalizörün özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Morfolojiyi kontrol edebilmek için mikrodalga ve lazer gibi bazı ısıtma yolları da kullanılabilir.

d) Taşıyıcı gaz:

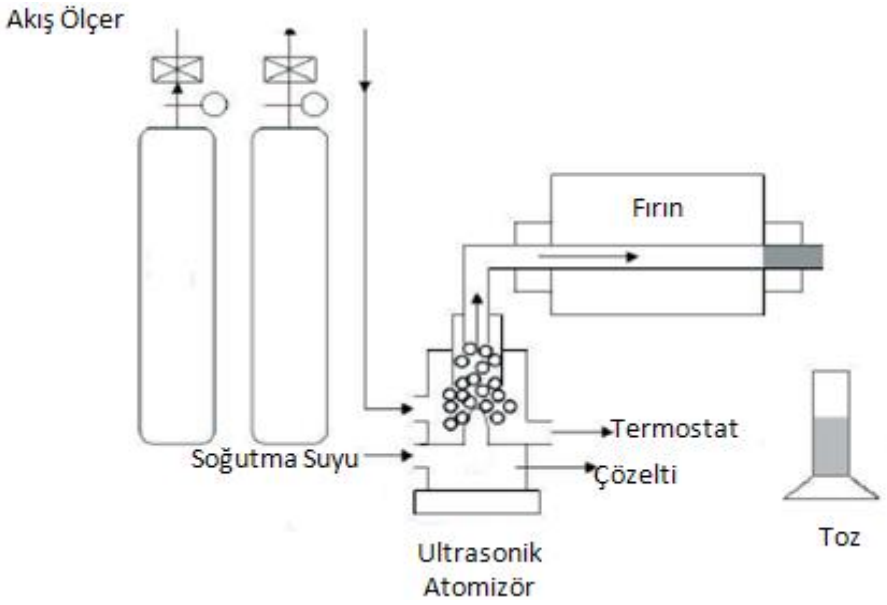
Taşıyıcı gaz üretilen nano boyutlu malzemenin şekline ve morfolojisine etki etmektedir. Taşıyıcı gazın hava olması durumunda gözenekli aglomere yapı elde edilirken, daha oksitleyici ortamda küresel yapılar elde edilmiştir. Taşıyıcı gazın ana amacı oluşan damlacıkların yüksek sıcaklığa doğru iletimini sağlamaktır. Ancak, bazı durumlarda, taşıyıcı gaz da bir reaktan olabilir. Örneğin, amonyak ya da H_2S gazlarının nitrit ve sülfit oluşturması gibi.

Sprey proseslerinden biri olan sprey piroliz yöntemi diğer sprey proseslerine göre daha yüksek sıcaklıkta (>500°C) moleküllerin bozunması ile yeni partiküllerin oluşturulduğu bir yöntemdir. Tipik bir sprey piroliz sistemi çözelti rezervuarı, damlacık jeneratörü, reaktör ve toplama ünitesinden oluşmaktadır. Çözeltiler sulu ya da susuz çözeltilerde atomize edilir ve gazla reaktöre taşınır, burada damlacıklar buharlaşır ve katı partiküllere dekompoze olurlar. Nükleasyon ve parçacık büyümesi de, parçacık oluşumunda bulunmaktadır.

Sprey proliz prosesleri fiziksel ve kimyasal özellikleri şekillendirilebilen toz maddelerin sentezlenmesi için bir çok imkan tanır. Sprey prolizin temel prensiplerine göre katı, delikli, gözenekli ve nano boyutlu (<100nm) parçacıkların üretimi mümkündür. Ayrıca sprey proliz tek fazlı çok bileşenli oksit parçacıklarının sentezinde, oksit olmayan metal parçacık sentezinde, kompozit toz malzemelerin sentezinde, fiber ve ince filmlerin üretiminde uygulanmaktadır.

Gelişmiş toz malzemelerin üretimi kimyasal saflığı ve homojenliği yüksek, <1μ parçacık çapına sahip, yoğun, eş eksenli ve topaklanmayan malzemelerin üretimini gerektirir. Ancak toz sentezinde delikli parçacıkların ve kırık yüzeylerin oluşumu prosesin uygulanmasını kısıtlayan temel problemdir.

Metal tuzlarından küresel katı parçacıkların sprey proliz yöntemleriyle elde edilmesi için hacimsel çökmenin sağlanması gerekmektedir. Yüzeysel çökmenin olması durumunda delikli ve kırık tabakalı katılar elde edilir. Hacimsel çökmenin gerçekleştirilmesi için düşük evaporasyon sıcaklıklarında çalışılması gerekir. Üretim hacminin yüksek olduğu İki akışlı atomizerli sprey proliz uygulamalarında yüksek sıcaklıklarda hızlı bir ısıtma dolayısıyla hızla buharlaştırma ve yüzeysel çökme meydana gelir. Sonuç olarak iki akışlı atomizer ile üretilen parçacıklar kısmen daha büyük delikli parçacıklar ve kırık yüzeylerden oluşur. Hacimsel çökmenin sağlanması için düşük evaporasyon hızlarının sağlanması gerekir. Bunun içinde düşük hızda düşük damlacık boyutlu arerosol üreten ve dolayısıyla sprey prolizin evaporasyon aşamasında düşük evaporasyon hızı sağlayan ultrasonik ya da nebulizör atomizer kullanımı tavsiye edilmektedir. Damlacık boyutu ne kadar küçük olursa elde edilen katı parçacığın boyutu o oranda küçük olmaktadır. Nano boyutlu katı parçacıkların üretimi için ultrasonik ve elektrostatik atomizerler ve nebülizörler önerilmektedir.



Şekil 2.2. USP yönteminin sematik görünümü (Gürmen vd., 2009)

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi için farklı çalışma düzenekleri kurulmakla birlikte sistemler kurulurken Şekil 2.2' de verilen genel şematik görünümden hareket edilmektedir. Sistem temel olarak ultrasonik atomizör, tüp fırın ve içinde reaktör ve elektrostatik çöktürücüden oluşmaktadır. Ultrasonik sprey piroliz çalışmalarında çoğunlukla üretilmek istenen metallerin tuzlarının organik veya inorganik ilave kimyasallarla oluşturulmuş çözeltilerinin başlatıcı olarak kullanıldığı görülmektedir. Başlatıcı çözelti 1,65–2,4 Mhz'lik atomizörler içine pompalanarak küçük damlacıklara dönüştürülür. Elde edilen damlacıkların beslendiği fırın sıcaklığı kullanılan metalin, metal tuzunun ve diğer kimyasalların ergime sıcaklıkları da göz önüne alınarak belirlenir. Proses çoğunlukla fırın içerisine yerleştirilen kuvars tüp reaktörlerde gerçekleşir. Reaktör içerisine damlacıklarla birlikte farklı bir besleme kanalından taşıyıcı gaz (kuru hava, Ar/O_2, H_2/N_2, N_2 vb.) gönderilir. Elde edilen toz ürün özel toz kolektörlerinde biriktirilebildiği gibi bu amaçla soğuk kapanlar da kullanılabilmektedir. Elde edilen ürün katalizör gibi zehirlenmesi olası bir malzeme ise su içerisinde bekletilerek içerisindeki olası tuz artığı vb. uzaklaştırılır. Ayrıca birkaç defa yıkanarak santrifüjden de geçirilebilir.

Sprey yöntemleri geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında sprey yönteminin belirgin avantajları vardır;

- Üretimin tekrarlanabilirliğinin ve ürün kalitesinin devamlı takibine uygun olan sürekli çalışabilecek bir üretim yöntemidir.
- Elde edilen ürünlerin bilyeli değirmende öğütme gibi parçacık boyut dağılımını homojen hale getiren ekstra bir işleme ihtiyacı yoktur. Ek işlemler hem malzeme

kaybına neden olur hem de ek maliyet getirir. Bu özelliğiyle sprey üretim yöntemi ekonomiktir.

- Emek yoğun bir üretim yöntemi değildir.
- Elde edilen katalizörlerin küresel parçacıklar halinde olması mürekkep veya pasta yapımında katalizörlerin daha etkin kullanımını sağlayacaktır.
- Üretim yöntemi çok farklı malzemenin de üretiminde kullanılabilir. Gerçekleştirilen testler göstermiştir ki bu yöntemle üretilen malzemelerin kullanıldığı yakıt pilleri ve bataryalarda yüksek performans elde edilmiştir.
- Sürekli veya kesikli olarak kullanılabilir. Geleneksel üretim yöntemleri ise kesikli olarak kullanılabilir. Sprey yöntemi ise aksine çöktürme, kalsinasyon ve sinterleme aşamalarını tek bir sürekli prosese entegre eder ve sürekli olarak çalıştırılabilir. Bu nedenle USP yöntemi ile ürünler çok daha kısa sürelerde hazırlanabilir. Geleneksel yöntemler 1-25 kilo ve üzeri miktarlar için kullanılabilir. Sprey yöntemi ile sürekli olarak kullanıldığında 0,5-2 kg/saat üretim mümkündür.
- Elde edilen parçacıklar küresel, mikron altı boyutlarda, dar bir parçacık boyut dağılım aralığına (yüksek kimyasal homojenite) ve iyi kristaliniteye sahiptir
- Bu yöntem ile üretilen katalizörlerin geleneksel üretim yöntemleri ile elde edilen katalizörlerden daha verimli oldukları ortaya konulmuştur. Bu durum elde edilen ürünlerin üretim yöntemine göre kinetik(daha az kararlı) veya termodinamik (kararlı) olmasından kaynaklanmaktadır.

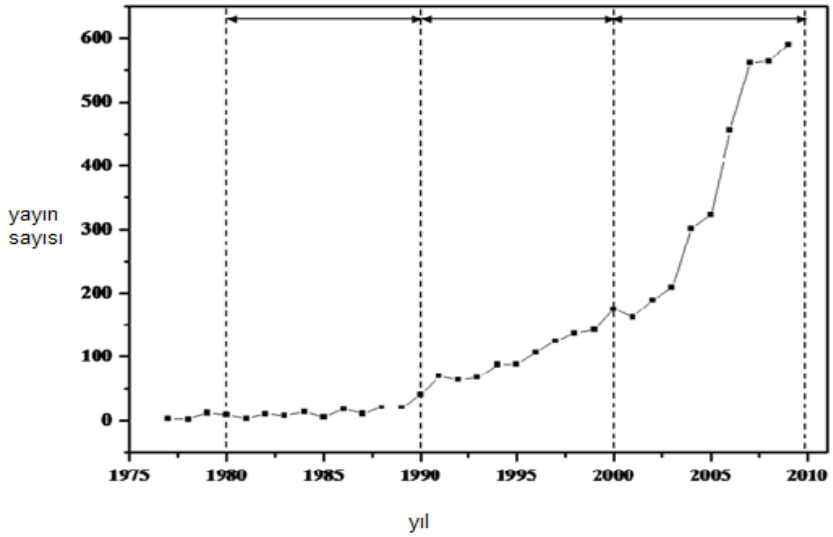
2.2.2. Sprey yöntemleriyle katalizör üretim çalışmaları

Sprey piroliz yöntemiyle üretilen yeni malzemeler (örneğin, gözenekli ve nano yapılı metal oksitler ve sülfit gibi parlak yarı iletken nano parçacıklar) katalizör olarak, ilaç taşıyıcı, sensörler, elektronik ve manyetik malzeme olarak kullanılmaktadır. Örneğin Kireev vd. (2010) sprey piroliz yöntemiyle çinko oksit filmler üretmiştir. LEDler, sensörler, biyosensörler ve piezoelektrik cihazlar gibi birçok ürünün üretiminde kullanılan kristal çinko oksitler son on yılda üzerinde en çok çalışılan nano malzemelerden biridir. Kim vd. (2009) cam ekran ve yarı iletken cihazlar için parlatma özelliğine sahip önemli bir malzeme olan nanokristal seryum oksit parçacıklarını ultrasonik sprey piroliz yöntemini kullanarak hazırlamıştır.

Son yıllarda, verimli ve temiz enerji kaynaklarının özellikle ulaşım ve sabit uygulamalarına olan ilgi artmıştır. Bu amaçla kullanılan düşük sıcaklık yakıt pillerinin katalizörleri çoğunlukla emdirme veya çöktürme yöntemi ile üretilir. Ancak yakıt pili teknolojisinin ticarileşebilmesi için daha ucuz ve performansı daha yüksek

katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu amaçla katalizörlerin yanı sıra katalizör üretim yöntemleri geliştirmek için 2 yaklaşım sergilenmektedir. Bunlardan ilki geleneksel üretim yöntemleri yerine sprey yöntemleri gibi alternatif teknikler geliştirmektir. Bu yöntemle elde edilen katalizör aktivitelerinin yüksek olmasının yanı sıra yöntemin seri üretime uygunluğu da önemlidir. Bu nedenle de son yıllarda bu yöntemle katalizör üretim çalışmaları önemli ölçüde artmıştır (Şekil 2.3). Diğer yaklaşım ise PEMYP membranı ya da gaz difüzyon tabakası üzerine doğrudan katalizör üretmektir. Bu amaçla fiziksel buhar depolama, kimyasal buhar depolama ve elektrokimyasal depolama gibi farklı kaplama teknikleri kullanılmış veya önerilmiştir. Ancak bu yaklaşım seri üretime daha az uygundur (Zhang J., 2008).

Sprey yöntemi katalizör uygulamaları için anot/katot katalizörü ve katalizör destek malzemesi üretiminde de kullanılmaktadır. Literatürde yapılan bir çalışmada sprey proliz yöntemiyle hazırlanan Ag-Pd alaşımlarının birlikte çöktürme ile hazırlanan alaşımlara göre daha iyi oksidasyon direnci ve elektriksel özellikler gösterdiği görülmüştür (Aoyagi vd., 2004).



Şekil 2.3. 1976 yılından bu yana sprey yöntemi ile ilgili olarak yapılan yayın sayısı (Jung vd., 2010)

Xue vd. (2005) tarafından iki aşamalı sprey proliz yöntemiyle Pt-Ru/C katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörün metanol oksidasyon aktivitesinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Katalizör performansının ticari ETEK katalizörle karşılaştırması yapıldığında ETEK katalizöründen daha yüksek performans gösterdiği görülmüştür. Bu yüksek performans homojen parçacık dağılımı, ortalama parçacık boyutunun küçük olması ve karbon üzerindeki Pt-Ru metalinin alaşım derecesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır

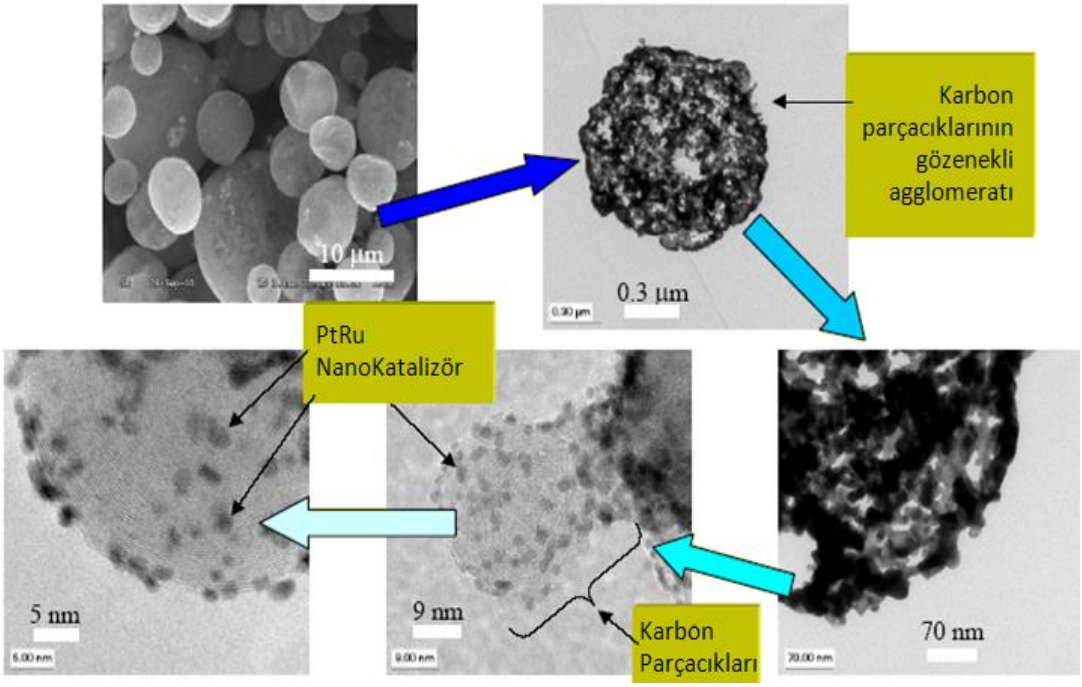
Kobalt tetrametoksifenilforfin (CoTMPP), oksijen indirgenme reaksiyonları için asidik, bazik veya nötr çözelti ortamlarında etkin olarak kullanılan ve soy olmayan bir katalizördür. Yakın zamandaki çalışmalar bu katalizörün yakıt pili uygulamalarında da gerek aktivitesi gerekse dayanıklılığı ile verimli olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Zhang vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, küresel ve gözenekli karbon destekli CoTMPP katalizörler USP üretim yöntemiyle üretilmiş ve morfolojinin katalizör aktifliği üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Zhang vd. bir başka çalışmalarında ise hazırladıkları destekli FePPy-MS katalizörü, FePPy katalizörüne (FePPy-VC) kıyasla daha büyük bir yüzey alanına sahiptir. Bu yeni katalizörün oksijen indirgenme reaksiyon verimi çok daha yüksektir (Zhang vd., 2009).

Son yıllarda yapılan araştırmalar katot koşullarında oksidasyon nedeniyle karbon korozyonunun meydana geldiğini, bununda katalizör yapısında önemli bozunmalara neden olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle katalizörün bozunmasını önleyebilecek kararlılıkta alternatif destek malzemeleri sprey piroliz yöntemiyle çalışılmıştır.

Özellikle mezo ve makro gözenekli karbon tozlarının üretiminde USP yönteminin elverişli olduğu görülmüştür (Bang vd. (2007), Suslick vd. (2006)). Tipik olarak, mezo-ve makro gözenekli karbonlar üretilirken kristal mezo gözenekli silika veya kolloidal silika kristalleri bir karbon kaynağı ile karıştırılır ve karbonize edilir. Karbon malzemelerin içerisindeki silika hidroflorik asit ile muamele edilerek giderilir ve yapı içerisinde boşluklar oluşur. Nano boyutlu silika parçacıkları ticari olarak çeşitli boyutlarda mevcut iken, silika şablonu kaldırmak zahmetli, zaman alan ve yetersiz bir işlemdir. USP tekniğiyle, çeşitli gözenek yapılarında karbonlar basit ve şablon kullanımı sürekli olmadan sentezlenebilir. Yapılan bir çalışmada, gözenekli yapıda iki farklı karbon hazırlanmış ve yakıt hücresi katalizörü için karbon destek malzemesi ve MEA için gözenek oluşturan malzeme olarak değerlendirilmiştir (Bang vd., 2007).

Karbon destekli Pt ya da Pt alaşımlı elektrokatalizörler polimer elektrolitli yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti, Zr, Ta ve Nb gibi metaller asidik ortamlarda korozyona dayanıklıdır. Bu oksitler PEMYP de potansiyel destek malzemeleridir. Suzuki ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada S-ZrO_2 destek kullanılarak Pt/S-ZrO2 katalizörler ultrasonik sprey proliz yöntemiyle hazırlanmış ve polimer elektrolitli yakıt pillerinde katot elektrokatalizörü olarak kullanımı araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonunda ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle elde edilen katalizörün yapısı incelendiğinde platinin S-ZrO_2 desteğin yüzeyine 8 nm

boyutunda nano parçacıklar olarak dağıldığı görülmüştür. Pt/S-ZrO_2 katalizörle yapılan yakıt pili tek hücre testleri ile desteğin elektriksel iletkenliğinin iyi olduğu aynı zamanda proton iletkenliğinin de olduğu ve nafyon iyonomer kullanılmaması durumunda Pt/C katalizöre göre performansının daha az düştüğü görülmüştür (Suzuki vd., 2007).



Şekil 2.4. USP yöntemiyle üretilen PtRu/C katalizörünün TEM görüntüleri (Hampden vd., 2003)

Sprey piroliz yöntemiyle elde edilen katalizörlerin parçacık boyut dağılımı geleneksel yöntemlerle üretilen katalizörlere kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür (Şekil 2.4). Ayrıca sprey yöntemiyle elde edilen Pt katalizörün performansı aynı şartlarda geleneksel yöntemlerle üretilen Pt katalizörü ile karşılaştırıldığında sprey yöntemi ile elde edilen Pt katalizörünün kütlece aktifliği geleneksel yöntemle hazırlanan Pt katalizörüne göre 3 kat fazla olduğu bildirilmiştir (Hampden vd., 2003).

2.3. Poliol Yöntemi İle Katalizör Üretimi

2.3.1. Poliol yöntemi

Poliol prosesi metalik bileşen ile sıvı poliol (etilen glikol, polietilen glikol vb.) arasındaki redoks reaksiyonu ile homojen dağılımlı metal tozların hazırlandığı bir yöntemdir. İki önemli avantajı vardır. Birincisi bu yöntemle büyük miktarlarda katalizör hazırlanabilir. Ayrıca sıcaklık, pH, zaman vb. katalizör hazırlama koşulları

değiştirilerek parçacıkların şekil ve boyutları kolay bir şekilde kontrol edilebilir.

Poliol sentezi ile destekli ya da desteksiz değerli metaller(Pt, Ru, Pd, Rh Au, Ag vb.), geçiş metalleri (Fe, Co, Ni ve Cu), değerli metallerin geçiş metalleri ile ikili ya da üçlü alaşımları (PtCu, Ni-Cu, Pd-Co, Co-Cu vb) hazırlanabilir. Bu yöntem kullanılarak nano boyutlu, dar bir aralıkta tane boyut dağılımına sahip ve homojen olarak dağılmış parçacıklar hazırlanması mümkündür. Ayrıca poliol yöntemiyle nanokristal metalik filmler (Co, Ni, Rh, Re, W, Pt ve Au) teflon, pyrex, karbon ve alumina fiber gibi farklı yüzeyler üzerinde oluşturulabilir (Kurihara vd., 1995).

Poliol prosesinde çözünebilir başlangıç metal tuzları bir polihidroksilik alkol içerisinde çözülür. Başlangıç maddesi bir hidroksit, oksit veya uygun bir metal tuzu olabilir. Reaksiyonun ana özelliği indirgenme katı ortamdan çok çözelti içinde oluşur. Bu nedenle metal parçacıklar çözeltiden nükleasyon ve büyüme ile oluşur. Mekanizmaya göre polyol çözeltisi öncelikle başlangıç metal tuzu için bir çözücü görevindedir. Reaksiyon metal tuzun çözünmesi, ara fazın oluşması, çözelti içinde indirgenmesi, homojen çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademesini içermektedir. Metalin indirgenmesi birçok poliol içerisinde olabilir. Ancak etilen glikol veya dietilen glikol en çok kullanılanlardır (Fievet vd., 1989).

Bu proseste metal iyonları temel olarak başlatıcı metal tuzları ile çözücü arasındaki redoks reaksiyonu ile indirgenir. Muhtemel redoks reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Lee vd.,2006; Fievet vd., 1989).

$$2HOCH_2\text{-}CH_2OH \rightarrow 2CH_3CHO + 2\,H_2O \qquad (1.13)$$

$$nCH_3CHO + M^{n+} \rightarrow \frac{n}{2}CH_3CO\text{-}COCH_3 + M^0 + n\,H^+ \qquad (1.14)$$

Uygun miktarda metal tuzunun oda sıcaklığında etilen glikol içinde çözünmesi ile koloidal metal dispersiyonu oluşur. Ancak proses çok yavaştır. Poliol prosesi metal başlatıcı tuzu ile çözücü arasındaki redoks reaksiyonuna dayandığı için metallerin indirgenmesi etilen glikolün oksidasyon potansiyeli ile metallerin belirli bir sıcaklıkta indirgenme potansiyelleri arasındaki farka bağlıdır. Reaksiyonlarda etilen glikolün oksidasyonu ile metallerin indirgenme potansiyelleri arasındaki fark arttıkça, hem indirgenme için geçen süre hem de indirgenme sıcaklığı artmaktadır. Reaksiyon hızı ısıtma, PVP kullanımı ve çözelti pH'ı yükseltilerek arttırılabilir (Lee vd.,2006).

Poliol yönteminde kullanılan polialkol (örneğin etilen glikol) hem metal tuzları için çözücü, hem indirgenme ajanı hem de metal parçalar için büyüme alanı olarak

kullanılır. Metal tuzu içeren etilen glikol çözeltisi riflaks altında atmosferik basınçta belirli bir sıcaklığa ısıtıldığında poliol homojen olarak bozunur ve oluşan ara ürünler ile metal iyonları elemental forma indirgenir. Bu prosesde poliolün kendisi parçacıkların aglomere olması ve büyümesine karşı koruma ajanı olarak da görev yapar. Poliol yönteminde destek maddesi poliol çözeltisine doğrudan katılıp hazırlandığı gibi hazırlanan kolloidal çözelti sonradan destek maddesi üzerine de ilave edilebilir.

Etilen glikolün oksidasyonu ile aldehitler oluşur. Ancak oluşan aldehitler kararlı değildirler ve kolayca glikolik ve oksalik asite oksitlenirler. Bu oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan elektronlar ile metal iyonları indirgenir. Metallerin indirgenmesi için gereken elektronların çoğu etilen glikolün glikolik asite oksidasyonu sonucu sağlanmaktadır. Alkali çözeltilerde glikolik asit glikolat formundadır ve iyi bir stabilizatör olduğu düşünülmektedir. Karboksil gruplarının yardımı ile kolloidal çözeltilerde şelat oluşturarak stabilizasyonu sağlar (Bock vd., 2004).

Poliol prosesi ile elde edilen nano parçacıkların karakteristiğini etkileyen bazı parametreler vardır. Bunlar;

- Reaksiyon sıcaklığı
- Reaksiyon pH'sı
- Farklı metal tuzları
- Koruyucu bileşiklerin varlığı (poliolün dışında)
- Ekstra indirgenlerin kullanımı
- Başlangıç metal tuzu derişimi

Reaksiyon sıcaklığının metal partiküllerinin morfolojik özelliklerine etkisinde, genel bir kural olarak reaksiyon sıcaklığı arttıkça parçacık boyutunun düştüğü görülmüstür. Sıcaklık arttıkça ara fazın çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi ve düzensiz olarak çekirdeklenme hızı artar. Böylelikle son oluşan partiküllerin sayısı artar ve belli miktar çökelti için ortalama partikül büyüklüğü düşer (Fievet vd., 1989).

Poliol yönteminde hazırlanan nano parçacıkların yapısal özelliklerinin belirlenmesinde reaksiyon pH'sı oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalarda ortam pH'ı arttıkça sentezlenen metal parçacıkların boyutunun küçüldüğü görülmüştür (Wang vd., 2011; Chokratanasombat ve Nisanatanaporn, 2012). Yüksek pH değerlerinde glikolik asit glikolat formundadır ve glikolik asite göre daha iyi bir stabilizatördür. Bu

nedenle yüksek pH değerlerinde daha küçük parçacıklar elde edilmiştir (Bock vd., 2004).

Poliol yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları aşağıda verilmiştir:

- Poliol yöntemi basit bir sistemle başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilen ve düşük maliyetli bir sentez yöntemidir.
- Kullanılan poliol hem çözücü hem de indirgenme ajanı olarak davrandığı için ekstra indirgenme ajanı kullanmaya gerek yoktur.
- Toksik olmayan indirgenme ajanı kullanıldığı için yeşil teknolojidir.
- Her hangi bir stabilizatör kullanımına gerek yoktur.
- Elde edilen katalizörler genellikle nano boyutlu, küresel şekilde, homojen ve dar bir tane boyut dağılımına sahiptirler.
- Katalizör sentez çalışmaları diğer katalizör üretim yöntemlerine göre nisbeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.
- Yöntem nano boyutlu monometalik katalizörlerin yanı sıra ikili yada üçlü alaşımların üretilmesine imkan tanır.
- Katalizörün birim kütlesinin yüzey alanı kaybı olmaksızın yüksek yüklemelerde katalizör hazırlanabilir. Destekli değerli metaller, destekli değerli metal ve geçiş metallerinin bimetalik alaşımları ve desteksiz değerli metallerin(Pt, Ru, Rh vb.) nano parçacıklarının hazırlanmasında kullanılır.
- Sıcaklık, pH vb. hazırlama koşulları ayarlanarak parçacıkların boyut ve şekilleri kontrol edilebilir
- Farklı yapıda destek malzemeleri kullanılarak destekli katalizörler hazırlanabilir.
- Poliol yöntemi büyük miktarlarda numune hazırlanmasına imkan tanır
- Poliol yöntemiyle nanokristal metalik filmler farklı yüzeyler üzerinde oluşturulabilir.
- Poliol prosesi ile hazırlanan partiküller yüzeyde adsorbe olmus poliol molekülleri ile çevrili olduğundan oksidasyona karsı dayanıklıdır.

(Bock vd., 2004; Lu vd. (2007) ;Chokratanasombat ve Nisanatanaporn,2012)

2.3.2. Poliol yöntemi ile katalizör üretimi çalışmaları

Silvert vd. (1995) yaptıkları çalışmada PVP ile altın katalizör hazırlamışlar ve sıcaklığın tanecik boyutuna ve yapısına etkisini incelemişlerdir. Düşük sıcaklıkta küre, üçgen ve çubuksu olmak üzere farklı şekillerde ve polidispers bir yapı elde edilmiştir. Düşük sıcaklık çekirdeklenme periyodunun kısa olmasını sağlayamadığı için çekirdeklenme ve büyüme aynı zamanda gerçekleşmiştir. Bir yandan yeni

çekirdekler oluşurken bir yandan parçacık büyümesi gerçekleşmiş bu da farklı boyutlara ve şekillere sahip taneciklerin oluşumuna sebep olmuştur. Sıcaklık 120 °C ye çıkartıldığında çekirdeklenme ve büyüme fazı birbirinden ayrıldığı için homojen ve topaklanmamış parçacıklar oluşmuştur. Sıcaklık 150°C ye çıktığında çekirdeklenme hızlı olduğundan düşük sıcaklığa göre daha çok çekirdek oluşmuş ve hem homojen hemde oldukça küçük parçacıklar elde edilmiştir. Sıcaklık daha da arttırıldığında reaksiyonunun başında daha çok çekirdek dolayısıyla daha çok parçacık oluşmuştur. Ancak PVP konsantrasyonu tüm parçacıklar için yeterli gelmediğinden topaklanmaların meydana gelmesiyle polidispers bir yapı oluşmuştur.

Lee vd. (2006) altın nano parçacıkları sodyum bikarbonat kullanarak poliol yöntemiyle hazırlamışlardır. Sodyum bikarbonat miktarının ve PVP konsantrasyonunun altının indirgenme hızına ve parçacık boyutuna etkisi incelenmiştir. Yüksek bikarbonat konsantrasyonunda çözelti pH'ı artmıştır ve indirgenme hızı artmıştır. Düşük bikarbonat konsantrasyonunuda altının indirgenme hızını ve dolayısıyla altının parçacık boyutunu PVP konsantrasyonu belirlemiştir.

Altınçekiç ve Boz (2008) nano boyutlu Cu/ZnO katalizörünü poliol yöntemini kullanarak bakırın nitrat, klor ve asetat tuzlarıyla hazırlamışlardır. Sonuçlar değerlendirildiğinde bakır asetat tuzu ile küresel ve polidispersitesi düşük katalizörler elde edildiği görülmüştür. Ayrıca çalışmalarında etilen glikolde kaynatma ve saf alkolde yıkama ile nitrat ve klor gruplarının tamamen uzaklaştırılamadığını görmüşlerdir. En küçük parçacık boyutuna bakır asetat tuzuyla ulaşılırken bakır nitrat tuzuyla en büyük bakır parçacıkları elde edilmiştir.

Lu vd. (2007) poliol yöntemiyle homojen dağılımlı aktif karbon destekli Cu, Co, Fe ve Ni katalizörleri hazırlamışlardır. Farklı zaman ve sıcaklıklarda indirgenen metallerin destek üzerine homojen dağıldığı görülmüştür. Metallerin zamanla parçacık boyutunun arttığını ve parçacıkların karbon destek üzerinde daha homojen dağıldıklarını gözlemlemişlerdir.

Nano boyutta Cu-Pd bimetalik kolloit katalizörler nitratın suda hidrojenasyonunda kullanılmak üzere Sakamoto ve diğerleri (2004) tarafından yapılan bir çalışmada polyol yöntemiyle hazırlanmıştır. Koloidal halde hazırlanan katalizörler empregnasyon yöntemiyle aktif karbona bindirilmiştir. Bu çalışmada polyol yöntemiyle 2 tip Cu-Pd katalizör hazırlanmıştır. Birincisinde stabilizatör olarak PVP diğerinde ise sodyum sitrat kullanılmıştır. PVP ile 2 nano metre ve sodyum sitrat ile

3 nanometre boyutunda katalizörler elde edilmiştir. Burada kullanılan yöntem 1993 ve 1994 yıllarında Toshima ve Wang (1994) tarafından geliştirilen PVP stabilizatörlü Cu-Pd ile Cu-Pt katalizörlerinin üretiminde kullanılan polyol yönteminin modifiye edilmiş şeklidir.

Geleneksel polyol yönteminde metal parçacıklarının topaklanmasını önlemek için polivinil prolidin (PVP) gibi polimerler koruyucu ajan olarak kullanılır. Ancak polimer koruyucunun (ya da stabilizatör) uzaklaştırılması için nisbeten yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekir. Isı muamelesinin metal parçacıklarının topaklanmasına yol açması ve katalizörün özelliklerini değiştirmesi nedeniyle yöntemin katalizör sentezinde kullanımı sınırlanmaktadır (Yu vd., 2006).

Çözelti içinde kolloidal metal parçacıkların üretimi için elektrostatik olarak kararlılığın sağlanması alternatif bir metottur. Sitrat iyonları altın, paladyum, gümüş ve platin gibi soy metallerin nano parçacıklarının hazırlanmasında stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda nano boyutlu ve homojen dağılımlı Pt ve Ru nano parçacıkların asetat ilavesiyle sıvı poliol içinde hazırlanabildiği bildirilmiştir. Bunun anlamı topaklanmayan Pt ve Ru nano parçacıkların hazırlanmasında asetatın stabilizatör olarak kullanılabileceğidir. Stabilizasyon fonksiyonu asetat anyonlarının metal parçacıklarla şelat tipi kompleksler oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır (Yang vd. 2004; Chakroune vd. 2005). Stabilizatör olarak karboksilik anyonlar polimer stabilizatörlere tercih edilir çünkü bu anyonlar oda sıcaklığında su ile yıkama sonucu kolayca uzaklaştırılabilirler.

Yu vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada karbon destekli Pt katalizörü modifiye poliol metoduyla herhangi bir polimer stabilazatör ya da yüzey aktif madde kullanmadan etilen glikol içersine az miktarda sodyum asetat ilavesi ile hazırlamışlardır. Asetat anyonu ilavesinin Pt nano parçacıkların boyutuna ve tane boyut dağılımına etkisi incelenmiştir. Bu yöntemle iyi dağılımlı ve homojen ortalama parça boyutu 2,9-3,4 nm arasında olan parçacıklar hazırlanmıştır. Elde edilen Pt/C katalizör metanol yakıt pilleri anot katalizörü olarak çok yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir.

Bock vd., (2004) çalışmalarında PtRu koloitleri poliol yöntemiyle ilave bir organik stabilzatör kullanmadan hazırlayıp karbon destek üzerine bindirmişlerdir. Reaksiyon mekanizmasının ortam pH ‘ına göre etilen glikolün glikolik asit ya da glikolata oksitlenirken Pt ve Ru başlatıcı tuzlarının indirgenmesi şeklinde olduğu ve parçacık

boyutunun çözeltinin pH değeri ile kontrol edilebileceği bildirilmiştir. 1,2-4 nm boyutunda elde edilen PtRu/C katalizörü metanol yakıt pillerinde ticari katalizörlere göre daha yüksek elektrokimyasal aktivite göstermiştir.

Chokratanasombat ve Nisanatanaporn (2012) poliol yöntemiyle nano boyutlu bakır parçacıkları nanometre-mikrometre boyut aralığında ve homojen dağılımlı olarak hazırlamışlardır. Reaksiyon sodyum hidroksit ve gliserol karışımında herhangi bir stabilizatör ya da dispersiyon ajanı kullanmadan gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın ve NaOH miktarının bakırın boyut ve şekillerine etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık ve NaOH miktarı arttıkça parçacık boyutu azalmıştır. NaOH: $Cu(NO_3)_2$ oranı düşükken (0:1, 1:1) farklı şekil ve boyutta ve bakır oksit fazlarını da içeren heterojen bir yapı oluşmuştur. Bu oran 3:1 olduğunda homojen boyutlu (0,32 µ) ve iyi dağılmış Cu parçacıklar elde edilmiştir. NaOH miktarı 5:1 'e çıkartıldığında ortalam tanecik boyutu 0,1 µ a düşmüş ancak az miktarda topaklanma oluşmuştur.

Carroll vd. (2011) çalışmalarında nano boyutlu bakır ve Ni parçacıkları poliol yöntemiyle hazırlayıp sentez koşullarının parçacıkların yapısal özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Poliol çözücü, indirgenme ajanı ve stabilizatör olarak davranmış ve çözelti pH değeri ayarlanarak reaksiyon reflux yada distilasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Farklı poliollerin kullanımının parçacıkların nükleasyon ve büyüme adımlarına etkileri incelendiğinde kullanılan poliole göre farklı şekillerde ve boyutlarda parçacıklar elde edilmiştir. Örneğin; etilen glikol ile küresel parçacıklar elde edilirken polietilen glikol ile üçgen parçacıklar elde edilmiştir.

Chen vd., (2010) tarafından yapılan bir çalışmada formik asit yakıt pilleri için karbon (vulcan XC-72) destekli Pd katalizör modifiye poliol yöntemi ve emdirme indirgeme yöntemiyle hazırlanmış ve fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde poliol yöntemiyle hazırlanan katalizörün parçacık boyutunun 3,9 nm indirgenme ile hazırlanan katalizörün ise 7,9 nm olduğu görülmüştür. Ayrıca poliol yöntemiyle hazırlanan katalizörün dar bir tane boyut dağılımına ve daha homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Yapılan elektrokimyasal ölçümler poliol yöntemiyle hazırlanan katalizörün formik asit elektrooksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesinin ve kararlılığının daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Wang vd. (2007) çalışmalarında PEM yakıt pilleri için karbon destekli Pd-Co bimetalik nano boyutlu katalizörleri farklı Pd:Co oranlarında poliol yöntemi ile

hazırlayıp katot katalizörü olarak test etmişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları poliol yöntemiyle nano boyutlu, dar bir tane boyut dağılımına sahip, destek üzerinde iyi dağılmış ve aktivitesi yüksek Pd-Co/C katalizörlerin elde edilebildiğini göstermiştir. PEM yakıt pilleri için Pd bazlı katalizörler (Grigoriev vd. 2006) ve diğer birçok yayında bu yöntem kullanılmıştır.

Tseng vd. (2006) poliol yöntemiyle ve impregnasyon yöntemleriyle karbon destekli Pt-Cu katalizörleri hazırlamış ve PEM yakıt pilinde katot katalizörü olarak aktivitesine bakmışlardır. Karakterizasyon çalışmaları sonunda poliol yöntemi ile daha homojen dağılımlı ve daha küçük parçacık boyutuna sahip Pt-Cu/C katalizör elde edildiği görülmüştür. Ayrıca poliol yönteminde bakır için bakır klorür ve bakır sülfat olmak üzere iki farklı başlangıç tuzu kullanılmıştır. Bakır klorür ile topaklanma sonucu büyük parçacıklar oluştuğu görülmüştür. Bakır sülfat kullanılması durumunda ise yüksek bakır yüklemesinde iyi bir parçacık dağlılmına sahip Pt-Cu/C katalizör elde edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasallar, elektrot malzemeleri Tablo 3.1 de sıralanmıştır.

Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve elektrot malzemelerinin listesi

Kimyasal / Malzeme	Marka
NaBH4	%98, ABCR
NaOH	%98, Merck
PdCl2	%99, Alfa Aesar
$PdII(OAc)_2$	Merck, sentez için
$CuII(OAc)_2$	%99,9 metal bazlı, Alfa Aesar
$H_2PtCl_6.6H_2O$	%99,95, Alfa Aesar
Nafyon çözeltisi	5 wt%, Alfa Aesar
1,4 Dioksan	ACS, 99 % Alfa Aesar
Etanol	ACS reagent grade, %99,8 Merck
Metanol	ACS reagent grade, 99,9 %
Aseton	%99, Merck
İzopropil alkol	ACS %99,8 Merck
Tiyoüre	%100, H_2NCSNH_2, Merck
Etilen glikol	99,5 % Merck
Karbon tozu	Vulcan XC-72, CABOT
Karbon kumaş	Electrochem
Membran	Nafyon® 115, DuPont
Ticari katalizör	%20Pt/C, ETEK

3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

3.2.1. Poliol yöntemi ile katalizör hazırlanması

Poliol yöntemiyle katalizör üretimi için Şekil 3.1 deki deney düzeneği kullanılmıştır. Katalizör çözeltisi üç ağızlı 250 ml balon içine yerleştirip istenilen sıcaklığa Thermo Scientific marka manyetik karıştırıcılı balon ısıtıcısı sayesinde getirilmiştir. Reaksiyon riflaks altında gerçekleştirilmiştir. Bunun için balona 2 adet geri soğutucu bağlanmıştır. Reaksiyon süresince çözeltiden N_2 gazı geçirilmiş ve manyetik olarak karıştırılan çözeltinin sıcaklığı şilifli termometre ile izlenmiştir.



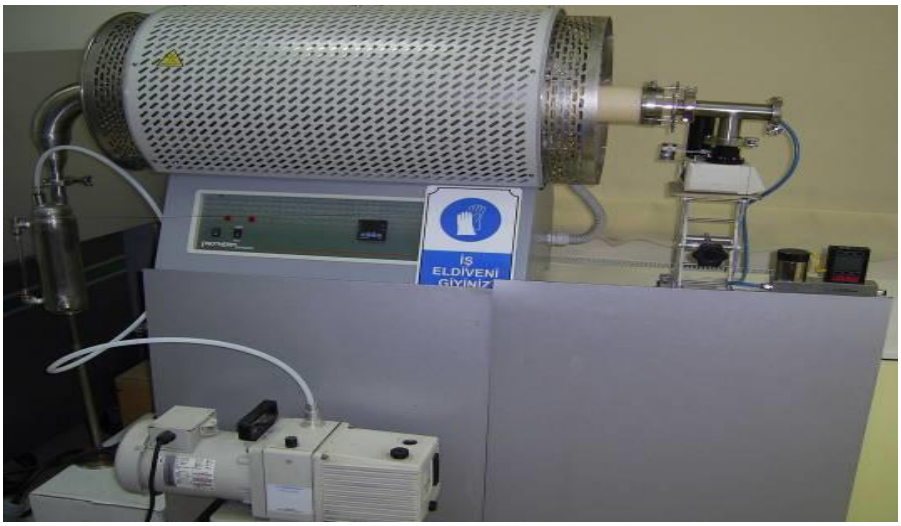
Şekil 3.1. Poliol yöntemiyle katalizör üretimi için kullanılan deneysel düzenek

PdCu/C katalizörünün hazırlanması için literatür araştırması yapıldıktan sonra bir başlangıç reçetesi belirlenmiş (Sakamoto vd., 2004) ve bu reçetede çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Belirlenen reçete şu şekildedir: 160mg Vulcan

XC-72 etilen glikol içinde belirli bir ön işleme tabi tutulduktan sonra etilen glikol içinde çözünen bakır asetat ($Cu(CH_3COO)_2$) tuzu ve dioksanda çözünen paladyum asetat ($Pd(CH_3COO)_2$) tuzu ile karıştırılır. Çözeltinin pH'ı 1 M NaOH sulu çözeltisi kullanılarak istenilen pH'a ayarlanır. Çözelti pH ayarından sonra deney sisteminde belirli bir sıcaklıkta, belirli bir süre de azot atmosferde riflaks altında tutulur. Reaksiyon sonunda çözelti buz banyosunda hızla soğutulur ve çözelti sabaha kadar buz banyosunda bekletilir. Yüksek devirli santrifüj (max 30.000 rpm) kullanılarak çözeltideki katalizörden etilen glikol ayrılır. Daha sonra katalizör etanol ya da aseton ve takiben de su kullanılarak saf suyun pH değerine ulaşılana kadar yıkanır ve yine santrifüjle katalizör sıvıdan ayrılır. Elde edilen katalizör oda sıcaklığında yüksek vakum altında (0,310 mBar) 2 gün süre ile kurutulur.

3.2.2. Sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör hazırlanması

Ultrasonik sprey proliz yöntemi ile elektrokatalizör üretim çalışmaları kapsamında ilk aşamada literatürde kullanılan sistemler incelenerek Şekil 3.2' deki sistem kurulmuştur. Sistem; besleme ve atomizasyon kısmı, kurutma ve ısıl işlem kısmı ve katalizör toplama kısmı olmak üzere 3 ana kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 3.2. Ultrasonik sprey proliz yöntemi ile elektrakatalizör üretim sistemi

Besleme ve atomizasyon kısmında içerisinde destek malzemesi ve katalizör tuzu ve çözücü bulunan sıvı (mürekkep) atomize edilerek sisteme beslenmektedir. Bu şekilde ısıl işleme tabi tutulacak katalizör mürekkebini taşıyıcı gaz ile sürüklenebilen olabildiğince küçük zerreler haline getirilmesi amaçlanmıştır. Atomizasyon işlemi Sonaer 241PG model ultrasonik nebulizatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Atomize edilen katalizör çözeltisi Protherm marka tüp fırın (max 1200 °C) içerisine ve oradan da tutma bölgesine taşıyıcı gaz kullanılarak taşınmaktadır. Sistemde taşıyıcı gaz olarak %10H_2-%90N_2 karışımı tercih edilmiştir. Taşıyıcı gazın debisi giriş kısmına konulan bir Alicat MC-100SLPM-D/CM marka kütle akış kontrol cihazı ile kontrol edilmektedir. Fırının içine oksijen sızdırmazlığını sağlamak için 7cm çapında 110 cm uzunluğunda kuartz reaktör yaptırılmıştır. Katalizör parçacıkları reaktör içinde ısıl işlem gördükten sonra azot ile toplama kısmına taşınmaktadır. Bu kısımda nano partiküllerin gazdan ayrılmasını sağlayan su tuzağı yer almaktadır. Parçacık toplama performansını arttırmak için su tuzağının çıkışında vacuubrand (RE 2-5) marka vakum pompası bulunmaktadır.

Karbon destekli katalizör üretim çalışmalarının ilk aşamasında metal tuzu kullanılmadan katalizör mürekkebi hazırlanarak nebulizör için uygun mürekkep konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Karbon destekli katalizör üretiminde çözeltideki karbon destek(Vulcan XC 72 20-60nm) miktarı önemlidir. Çöktürmeyle üretimde literatürde karbon miktarı/toplam çözücü oranı için verilen aralık 0,05-2 mg/ml şeklindedir. Uygun karbon miktarının belirlenmesi için bu aralık baz alınmış ve uygun karbon/çözücü oranı belirlenerek mürekkep hazırlanmıştır. Sprey piroliz sisteminde hazırlanan mürekkeple deney yapılarak karbonun toplama sisteminde toplanması için gerekli gaz besleme hızı, tüp fırın sıcaklığı karbon/çözücü oranı toplama sisteminin sıcaklığı ve nebülizasyon hızı gibi şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar doğrultusunda gaz besleme sisteminde, reaktör boyutlarında ve toplama kısmında bir takım modifikasyonlar yapılmıştır. Bu parametreler belli ölçüde belirlendikten sonra tuz çözeltisiyle çalışmaya başlanmış ancak kullanılan kimyasal tuzlar çözücülerde çözündüklerinde oluşan ürünler ve yan ürünler (klor gazı, nitrik asit, hidroklorik asit vb.) atomizere zarar vermiş cihaz çalışmamıştır. Cihazın tuz çözeltisiyle teması teflon film kullanılarak engellenmiş ancak atomizasyon verimi düştüğü için karbon destek içeren katalizör çözeltisi ile yeterince mist elde edilememiştir.

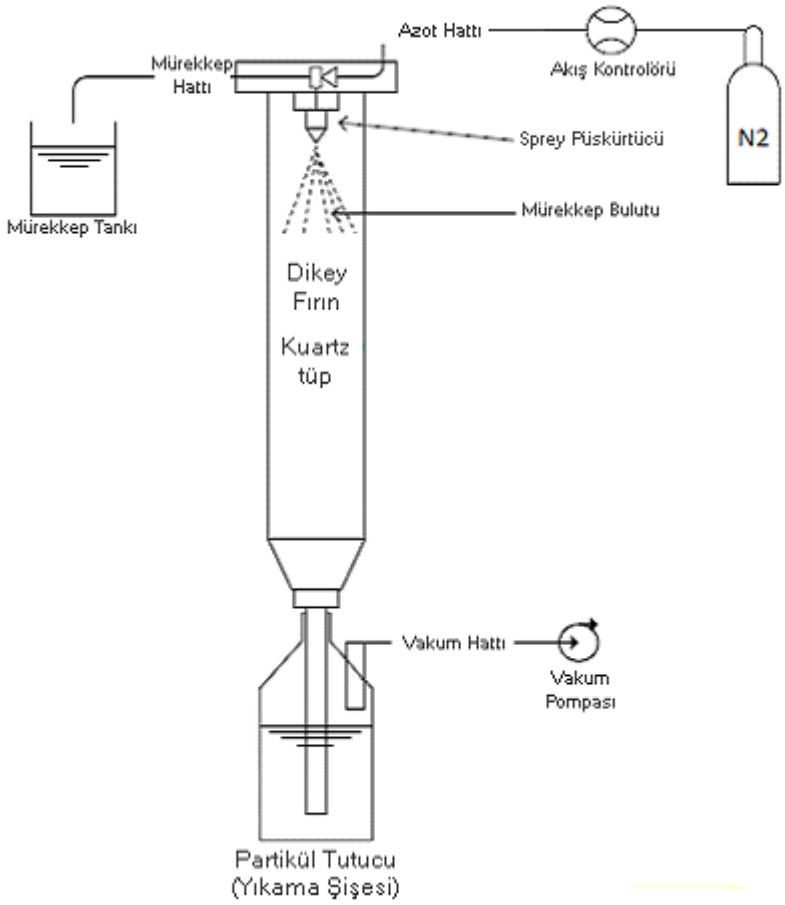
Ultrasonik atomizerde ve katalizör toplanmasında yaşanan problemler üzerine özel tasarım sprey püskürtücü kullanılarak Şekil 3.3' de görülen sprey dönüştürme sistemi kurulmuştur. Sistemin grafiksel çizimi Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.3. Sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör üretim sistemi

Hazırlanan katalizör mürekkebi bandelin SONOREX marka ultrasonik banyo içinde tutulmakta buradan sprey püskürtücü tarafından çekilerek %10H_2-%90N_2 karışımı ile dikey konumdaki tüp fırın içinde yer alan 7 cm çapında 50 cm uzunluğunda kuartz reaktöre püskürtülmektedir. Reaktör içinde hızla kuruyan katalizör toz halinde gazla birlikte reaktörün çıkışında yer alan içinde su bulunan ve gaz yıkama şişesine benzer bir şekilde yaptırılan toplama kısmına taşınmaktadır. Toplama kısmı buzla soğutulmakta ve çıkışta vakum uygulanmaktadır. Toplama kısmından geçen gaz taşıdığı toz parçacıkları suya bırakmakta ve ikinci yıkama şişesine geçmektedir. İlk kısımdan kaçan toz parçacıkları burada tutulmaktadır.

Sprey püskürtücü maksimum 200ºC sıcaklıkta çalışmaktadır. İlk yapılan deneylerde besleme kısmı teflon bir parçadan CNC tezgâhında işlenerek yaptırılmıştır. Ancak deneysel çalışma sonunda bu kısım fırının dışında olması ve mürekkebin oda sıcaklığında beslenmesine rağmen şekil değiştirmiştir. Bunun üzerine besleme kısmı alüminyumdan aynı şekilde CNC de işlenerek yaptırılmıştır. Bu şekilde yüksek



Şekil 3.4. Sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör üretim sisteminin grafiksel gösterimi

reaksiyon sıcaklığına çıkılabilmiştir. Tüp fırın sıcaklığı 500 °C ayarlandığında sprey püskürtücünün contası yanmıştır. Bu sonuç üzerine hava ile püskürtücü soğutulmuştur ancak bu yöntem etkili olmamıştır. Daha sonra püskürtücü etrafına soğutma kanalları yaptırılarak soğutma banyosu sisteme bağlanmıştır. Su ile soğutularak çalıştırılan püskürtücüde daha sonra conta problemi yaşanmamıştır.

Sprey dönüştürme ile katalizör üretim çalışmalarında öncelikle sprey püskürtücüyü tıkamayacak uygun konsantrasyonda katalizör çözeltisi hazırlanması için deneysel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda metal tuzu kullanılmamıştır. Karbon destek, alkol ve su oranları değiştirilerek uygun mürekkep konsantrasyonu elde edildikten sonra metal tuzu eklenerek katalizör sentezlenmiştir.

Katalizör Hazırlama Yöntemi:

Karbon miktarı/çözücü oranı 0,1-1 olacak şekilde Vulcan XC-72 çözücü ile (ipa+ su ve etilen glikol) ile manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Çözeltiye daha sonra istenilen metal karbon oranını verecek şekilde hesaplanmış bakır asetat ($Cu(CH_3COO)_2$) tuzu

ve paladyum asetat ($Pd(CH_3COO)_2$) tuzları ilave edilir. Çözelti 1saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sprey sistemindeki ultrasonik banyoda yarım saat homojenize edilir. Tüp fırın sıcaklığı 250 °C'ye ve püskürtücünün soğutma suyu sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanır. %10 H_2-%90 N_2 gaz karışımı debisi 5lt/dk olacak şekilde ayarlanır. Gaz beslemesi ile ultrasonik banyo içinde tutulan katalizör mürekkebi sprey püskürtücü tarafından çekilerek H_2-N_2 karışımı ile dikey konumdaki tüp fırın içinde yer alan kuartz reaktöre püskürtülür.

Reaktör çıkışında katalizör buz banyosunda tutulan su içinde toplanır. Su içinden geçen gaz ikinci bir su tuzağından geçirilerek vakum hattına verilir. Toplama şisesinden alınan katalizör çözeltisindeki katalizör filtrasyon sistemiyle sıvıdan ayrılır. Katalizöre saf su pH değerine ulaşılana kadar yıkama işlemi yapılır. Katalizör daha sonra ortam sıcaklığında yüksek vakum altında kurutulur.

3.3. Katalizör Çalışmalarında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) ile yapı tayini

XRD (X-ışını kırınımı) katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu analiz yönteminin temelinde, her kristalin kendine özgü bir kristal yapısının olması ve bu yapının X-ışını kırınım metodunda, X-ışınlarını yansıtmasından ileri gelen öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturması yatar.

Hazırlanan katalizörlerin X-ışını kırınımları Philips PW3710 PANalytical X'Pert PRO MPD model cihaz kullanılarak TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde 2θ=2°-80° arasındaki açı aralığında 1°/dk lık tarama hızında Cu /Kα radyasyonunda (l=1,54056A°) alınmıştır.

3.3.2. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Poliol ve sprey yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yapı ve morfolojisi geçirmeli elektron mikroskopu (Transmission Electron Microscopy, TEM) ile incelenmiştir. TEM ölçümleri Oxford Instruments X-Sight 6498 EDS sistemi ile 200kV (LaB6 filament) de çalışan JEOL JEM 2100 HR-TEM cihazında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde yapılmıştır. Katalizörlerin TEM fotoğrafları "Gatan Model 694 Slow Scan CCD" kamera ile alınmıştır. Katalizör numuneleri etanol ile çözündükten sonra

bakır TEM grid (EMS, 200 mesh) üzerine kaplanmış karbon film üzerine az bir miktar damlatılarak hazırlanır.

3.3.3. İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) yöntemi ile metal analizi

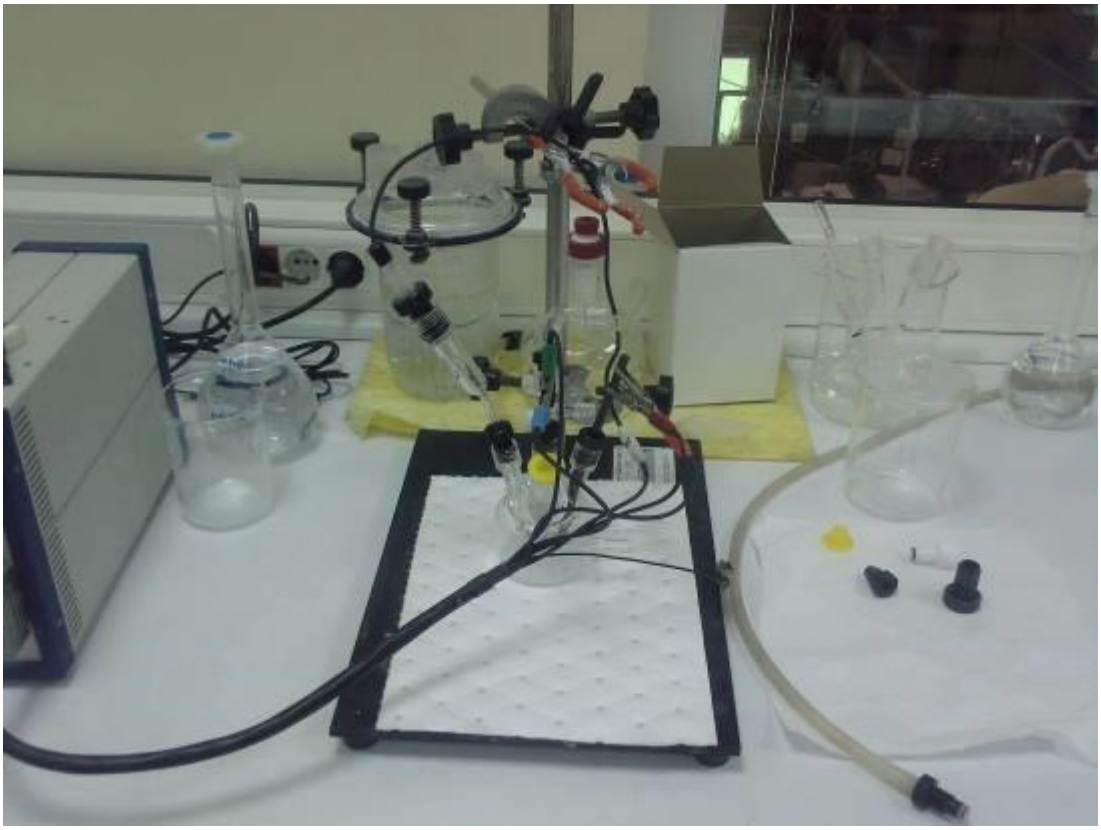
İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi(ICP-AES) aynı zamanda indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi(ICP-OES) olarak da adlandırılan indüktif eşleşmiş plazma kullanan bir emisyon spektrometresi tipidir ve metal miktarının belirlenmesinde kullanılan analitik bir yöntemdir. Hazırlanan katalizörlerdeki metal analizler 8300 DV model PERKIN ELMER Marka ICP cihazı kullanılarak ICP-OES yöntemi ile TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsünde yapılmıştır. Analiz için numune hazırlama “Milestone Ultrawave” model mikrodalga yakma sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlama işlemi için belirli miktarda katalizör örneği tartılarak mikro dalga numune kaplarına yerleştirilir. Çeker ocak içinde numune kaplarına 9 ml konsantre nitrik asit ve 3 ml konsantre hidroklorik asit çözeltisi ilave edilir. Numune kapları kapatılır ve mikrodalga yakma sistemi içine yerleştirilir. Sıcaklık 5 dakika içerisinde 175ºC’ye çıkılarak 5 dakika süresince kalacak şekilde ayarlanır. İşlem sonunda elde edilen çözelti su ile 50ml’ye tamamlanır. Bu çözeltilerden alınan sıvılardan ICP analizleri yapılarak katalizörler içindeki paladyum ve bakır miktarları ölçülür.

3.3.4. Döngüsel voltametre

Potansiyostat, 3 elektrotlu (çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar) bir elektrokimyasal hücrede potansiyeli otomatik olarak sabit tutabilen veya değişim hızını kontrol edebilen cihazdır. Temel olarak elektrokimyasal hücrelerde elektrolit içerisinde iki elektrot yer alır. Elektroanalitik ölçümlerde- döngüsel voltametri, sıyırmalı voltametri vb.- ise elektrolit içerisinde 3 elektrot yer alır. Elektrotlardan birincisi elektrokimyasal deneye tabi tutulan çalışma elektrodudur (katot). İkinci elektrot ise referans elektrodu da denilen, polarize olmayan ve gerilimi diğer elektrotların gerilimine göre sabit kalan elektrottur. Üçüncüsü ise çalışma elektroduna dıştan bir akım uygulayabilmek için kullanılan yardımcı elektrottur (anot). Bu elektrot genellikle korozyona uğramayan bir metalden seçilir ve elektron kaynağı olarak kullanılır, böylece akım geçerek dış devreyi tamamlar.

Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri Gamry marka “Referans600” Model Potensiyostat /Galvanostat/ZRA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri sırasında

Gamry firmasından alınan “doctor Bob-Cell” CV ölçüm hücresi ve ölçüm kiti kullanılmış, hücrenin kullanılan elektrotlar monte edilmiş halde fotoğrafı Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Elektrotlar monte edilmiş halde CV ölçüm hücresi

Döngüsel voltametre ile yapılan ilk ölçümlerde çalışma elektrodu 1cm^2’lik platin levhanın ön ve arka yüzeyi elektrokatalizör mürekkebi(ink) kaplanarak elde edilmiştir. Yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Elektrolit olarak da 0,05M $NaBH_4$-0,4M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

İlk çalışmalarda uygun mürekkep formülasyonun bulunması amacıyla literatürdeki çalışmalar incelenerek farklı bileşimlerde mürekkepler hazırlanmış elektroda kaplanarak CV ölçümü yapılmıştır. Ancak bu ölçümler sırasında çalışma elektrodunun yüzeyindeki kaplamanın yüzeyden ayrıldığı gözlenmiştir. Bu sonuç üzerine nafyon ve alkol oranları değiştirilip farklı mürekkepler hazırlanmıştır. Bir denemede de alkol yerine su kullanılmıştır. Ancak kaplamanın CV ölçümü sırasında yine uzaklaştığı görülmüştür. Katalizör mürekkebinin CV ölçümü sırasında elektrot yüzeyinden ayrılmasında elektrolitin korozif olmasının ve kullanılan mürekkep formülünün yanı sıra kullanılan elektrodun da etkili olduğu düşünülerek çalışma

elektrodu olarak 1cm^2'lik Pt levha yerine camsı karbon elektrot kullanılmasına karar verilmiştir. Bu elektrotun özelliği gaz geçirmez oluşu, yüksek kimyasal dirence sahip olması ve yüksek saflıkta üretilebilmesidir. İlk çalışmalarda yardımcı elektrot olarak platin tel kullanımının yakıtın hidrolizine sebep olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalarda karbon çubuk kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Devam eden çalışmalarda 3mm çapında camsı karbon elektrot (Gamry) mikro pipetle mürekkep kaplanarak çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Mürekkep formülasyonu için çok sayıda farklı reçete denenmiştir. Ölçüm sırasında yüzeyden ayrılmayan homojen kaplamaların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bazı çözeltiler homojen olmamış reçetedeki çözücü tipi (örn; ipa yerine etanol ve su kullanımı gibi) ve çözücü miktarı değiştirilmiştir. Nafyon yerine teflon çözeltisi kullanılarak hazırlanan mürekkep de homojen olmamıştır. Bazı CV ölçümlerinde karbon elektrot yüzeyinde kaplamanın noktasal olarak ayrıldığı görülmüştür. Bu sorunun çözümü için katalizör, nafyon iyonomer ve çözücü oranları değiştirilerek farklı mürekkepler hazırlanmıştır. Elektrolit içindeki korozyona en uygun mürekkep formülasyonu seçilmiştir.

Çalışma elektrodu hazırlanması:

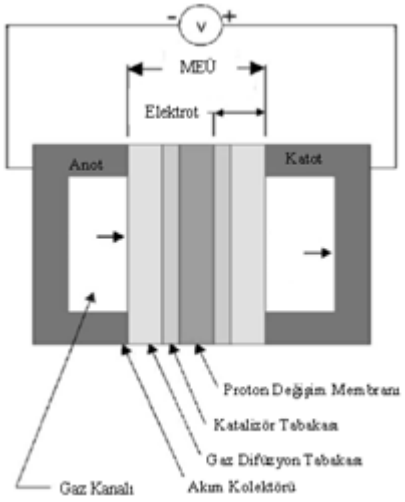
Çalışma elektodu hazırlanması için önce elektrot yüzeyi 0,5 μ alumina kullanılarak parlatılır. Elektrot yüzeyi saf suyla yıkandıktan sonra 5dk ultrasonik banyoda tutulur ve N_2 gazıyla kurutulur. Daha sonra hazırlanan katalizör mürekkebi elektrot yüzeyine kaplanır. Elektrot yüzeyindeki kaplamanın homojen olması için hazırlanan mürekkebin homojenize edilmesi gerekir. Mürekkebin hazırlanması için katalizör nafyon oranı ağırlıkça 1/0,4 olacak şekilde, katalizör-nafyon çözeltisinin etanol ile oranı 0,5 olacak şekilde mürekkep çözeltisi hazırlanır ve 2 saat ultrasonik banyoda karıştırılır. Hazırlanan mürekkep mikro pipet yardımıyla karbon elektrot üzerine kaplama miktarı 0,7 mg/cm^2 olacak şekilde kaplandıktan sonra azot atmosferde oda sıcaklığında 3 saat kurutulur.

Hazırlanan elektrotla yapılan CV ölçümlerinde elektrolit olarak 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH çözeltisi kullanılmış ve CV ölçümlerinden önce çözeltiden 15 dk süreyle azot gazı geçirilmiştir. Karşılaştırma elektrotu olarak karbon çubuk kullanılan çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Yakıt Pili Tek hücre Performans Testleri

3.4.1. Membran elektrot ünitesi üretimi

Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilinin en önemli birimi membran elektrot ünitesidir. Membran elektrot ünitesi (MEÜ) membran ve elektrot (anot ve katot) tabakalarından oluşmaktadır. Elektrotlar aynı zamanda aktif tabaka olarak da tanımlanan katalizör tabakasının ya membrana ya da gaz difüzyon tabakasına (GDT) kaplanması ile hazırlanır. Membran elektrot ünitesi üretimi için bu bileşenler ayrı ayrı üretilerek yakıt pili uygulamasına göre farklı şekillerde birleştirilirler. Şekil 3.6'da MEÜ'nün şematik gösterimi görülmektedir



Şekil 3.6. PEM Yakıt Pili Membran elektrot ünitesi

Membran elektrot ünitesi hazırlanırken katalizör tabakası gaz difüzyon tabakasının üzerine kaplanıp daha sonra membranla birleştirildiği gibi direkt olarak membranın üzerine uygulanması da mümkündür. Katalizör tabakasının hazırlanması ve kaplanması da değişik metotlar ile yapılabilmektedir; bu metotlar PTFE- bağlanmış teknik, ince film tekniği, vakum altında püskürtme tekniği ve elektro-yükleme tekniği olarak sıralanabilir.

MEÜ üretimi ink hazırlanması, membran ön işlem, elektrotların kaplanması ve elektrotların tavlanması aşamalarından oluşmaktadır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda katalizör mürekkebi (ink) ince film tekniği ile hazırlanmış ve katalizör tabakasının kaplanması için de fırça ile boyama tekniği kullanılmıştır.

MEÜ üretim yönteminin aşamaları aşağıda verilmiştir.

1) Membran ön işlem:

İnce film tekniği ile üretim çalışmalarında nafyon 115 membran kullanılmıştır. Membrana uygulanan ön işlemler aşağıda sıralanmıştır.

- 10 cmx10 cm boyutlarında nafyon membran kesilir,
- Ağırlıkça % 3 hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisinde 1 saat kaynatılır,
- Saf suda 1 saat kaynatılır,
- Son aşamada membran 80^oC de 1M NaOH çözeltisinde 1 saat kaynatılır.
- Elde edilen membran oda sıcaklığında saf suda saklanır.

2) Anot ve katot için mürekkep (ink) hazırlanması:

Elektrotların hazırlanması için yeterli oranda katalizör üzerine alkol ve nafyon iyonomer ilave edilerek mürekkep çözeltisi hazırlanır. Nafyon iyonomer olarak %5'lik nafyon iyonomer çözeltisi(Alfa Aesar) ve alkol olarak metanol ve ipa kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırılır. Karıştırma süresi hazırlanan mürekkep miktarına göre belirlenir (5092106-MAM nolu projede kullanılan yöntem modifiye edilmiştir).

3) Elektrotların hazırlanması:

5cmx5cm boyutlarında kesilen teflon kaplı karbon kumaş hazırlanan mürekkep kullanılarak fırça ile kaplanır. Kaplanan elektrotlar vakum etüvünde 110 °C 'de 250 mbar'da tavlanır. Tavlama işleminin amacı katalizörün yüzeye iyi bir şekilde yapışmasını sağlamaktır. Kaplama ve tavlama işlemi istenilen katalizör yüklemesine ulaşılana kadar devam eder. Hem anot hem katot için yükleme miktarı 0,5mg/cm^2 olarak belirlenmiştir. Katot tarafında ağ. % 20'lik ticari Pt/C (Etek) katalizörü kullanılmıştır.

4) Membran Elektrot Ünitesinin hazırlanması:

Hazırlanan membran, anot ve katot elektrotları hiçbir ısıl işlem uygulanmadan doğrudan yakıt pili hardware'ine yerleştirilmiş ve tek hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Tek hücre performans testleri

Üretilen katalizörlerin yakıt pili ortamında performanslarının incelenmesi amacıyla 25 $cm^{2'}$lik aktif alana sahip tek hücre kullanılarak Electrochem, Inc. Firmasından alınan MTS 150 sisteminde (Şekil 3.7) performans testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Yakıt Pili Performans Test Sistemi

Hazırlanan Nafyon 115 membran, anot ve katot ortam koşullarında bir araya getirilerek grafit plakalar, akım toplayıcı ve ısıtıcı petlerden oluşan yakıt hücresine yerleştirilmiştir. Sızdırmazlık silikon contalar kullanılarak sağlanmıştır. Test hücresi 3 tork ile sıkılarak deneye hazır hale getirilmiştir. Yakıt pili hücresine yük, yakıt ve oksitleyici bağlantıları yapılmıştır. Testlere 2M NaOH ile 65^{o}C'de 2 saat şartlandırma sonrasında başlanmıştır. Yakıt olarak 3 ml/dak debide 6M NaOH içindeki 1M $NaBH_4$, oksitleyici olarak 0,2 l/dak debide oksijen kullanılmıştır. Tüm deneylerde hücre sıcaklıkları 60^{o}C'de, katot nemlendirici sıcaklıkları 65^{o}C ve hat sıcaklıkları 70^{o}C'de sabit tutulmuştur. Katot olarak ağ. % 20'lik ticari Pt/C (Etek) katalizörü kullanılarak 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında hazırlanmıştır. Anotta ise polyol yöntemiyle hazırlanmış %20'lik Pd-Cu/C ve %10 luk PdC katalizörleri yükleme miktarı 0,5 mg/cm^2 olacak şekilde hazırlanmıştır. Katot performans testlerinde ise anotta ağ. % 20'lik ticari Pt/C (Etek) katalizörü kullanılarak 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında hazırlanmıştır. Katotta ise polyol yöntemiyle hazırlanmış %20'lik Pd-

Cu/C, %10 luk PdC ve ticari %10 Pd/C katalizörleri ile yükleme miktarı 0,3-0,5 mg/cm^2 olacak şekilde elektrotlar hazırlanarak kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Karbon destekli nano boyutlu Pd/C ve Pd_nCu_{100-n}/C alaşım katalizörleri poliol ve sprey yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Yöntem geliştirme çalışmaları kapsamında stabilizatör kullanımı, pH, başlangıç tuzu etkisi, bakır miktarının etkisi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin katalizörlerin yapısal özelliklerine ve yakıt pili performanslarına etkileri incelenmiştir. Bakır miktarının etkisinin incelendiği çalışma dışındaki tüm parametrelerin incelenmesi ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör hazırlanarak yapılmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların şematik gösterimi Şekil 4.1' de verilmiştir. Bu kapsamda yapılan fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar ve performans test çalışmalarından elde edilen bulgular bu bölümde verilmiş ve tartışılmıştır.

4.1. Fiziksel Karakterizasyon Çalışmaları

Her iki yöntemle hazırlanan karbon destekli Pd/C ve Pd_nCu_{100-n}/C alaşım katalizörlerin yapısal analizleri XRD yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Katalizörlerin ortalama tane boyutları elde edilen kırınım desenlerinden, kübik kafes sisteminde (111) düzlemine ait pik kullanılarak Debye-Scherrer Denklem (4.1) ile hesaplanmıştır.

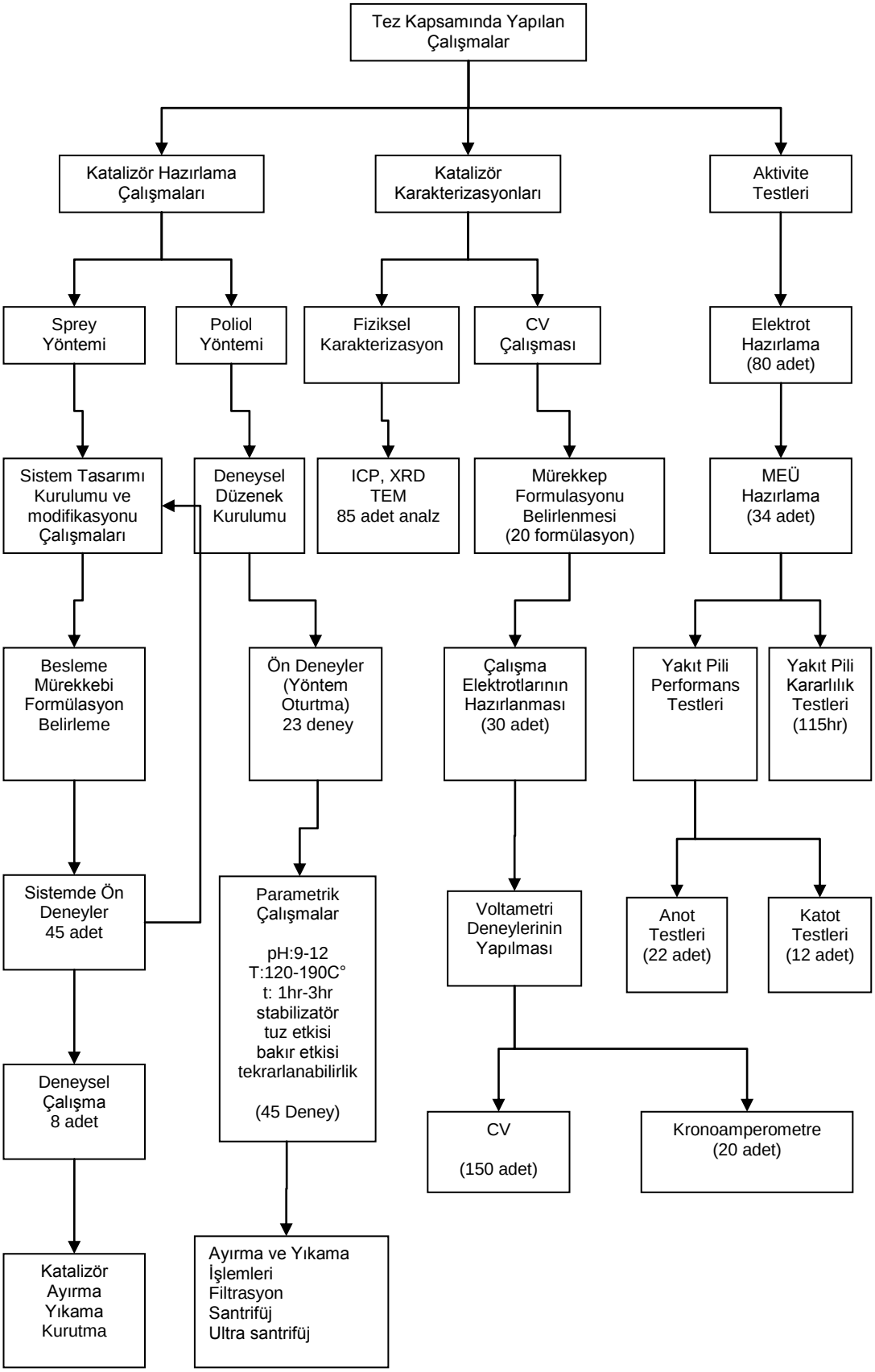
$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \qquad (4.1)$$

D= ortalama tanecik boyutu, nm

λ = X ışını dalga boyu (1,54056 A° Cu /Kα radyasyonunda)

$B_{(2\theta)}$= maksimum yarı pik genişliğinin (full width at half-maximum, FWHM) radyan cinsinden değeri

θ= tepe noktasındaki açı değeri



Şekil 4.1. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların şematik gösterimi

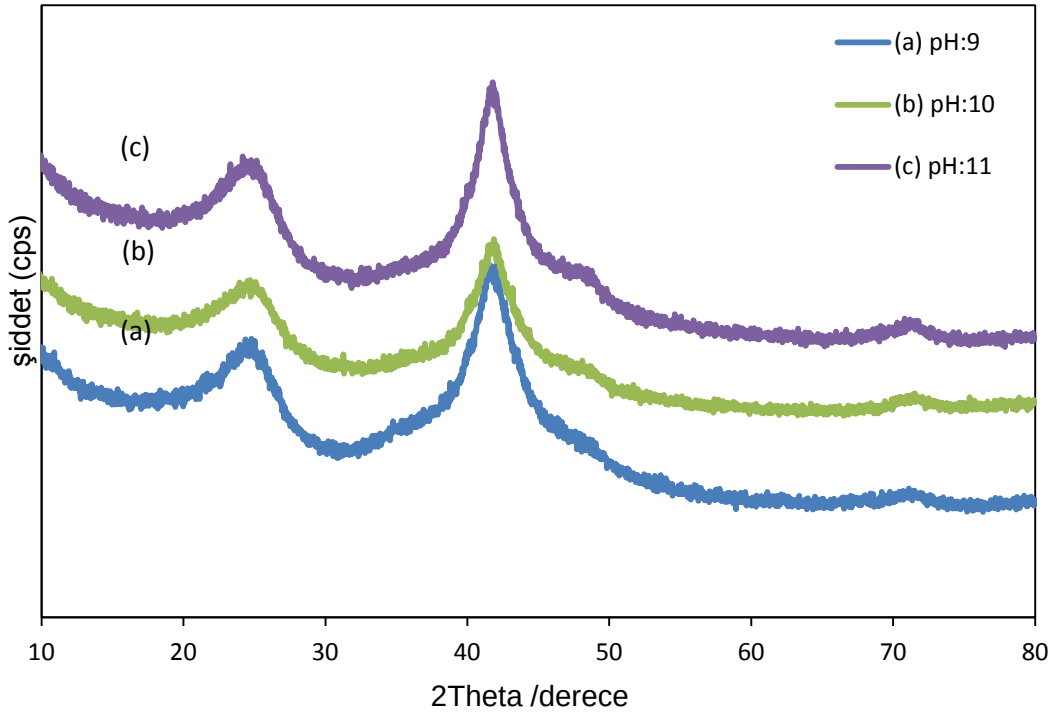
4.1.1. pH Etkisinin incelenmesi

Çözelti pH'ı poliol prosesinde katalizörün tane boyutuna etki eden önemli parametrelerden biridir. Çözelti pH'sının Pd-Cu/C alaşım katalizörün yapısına olan etkilerinin incelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü pH:9, pH:10, pH:11 ve pH:12 olmak üzere 4 farklı pH'da hazırlanmıştır. Reaksiyon 180 °C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir ancak pH 12 olduğu durumda reaksiyon sıcaklığı 160°C civarında kalmış bu sıcaklığın üzerine deneysel kısıtlar nedeniyle çıkılamamıştır. Hazırlanan katalizörlerin metal miktarları ICP-AES yöntemiyle analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı pH'larda hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri

	Hedeflenen		ICP-AES Sonucu	
	Metal %	Pd/Cu	Metal %	Pd/Cu
pH:9	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19,6	$Pd_{51}Cu_{49}$
pH:10	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19,9	$Pd_{49}Cu_{51}$
pH:11	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19,5	$Pd_{52}Cu_{48}$

ICP sonuçları değerlendirildiğinde 3 farklı pH değeri için hedeflenen Pd-Cu oranları yaklaşık olarak elde edilmiştir. Metal miktarının belirlenmesinden sonra katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD ölçümleri yapılmış ve elde edilen X-ışını kırınımı diyagramlarının karşılaştırılması Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde 3 katalizörde de 2θ=25.0° civarında geniş bir pik olduğu görülmektedir. Bu pik katalizör desteği olarak kullanılan Vulcan XC-72 nin (002) düzlemine ait piktir ve standart karbon piki (JCPDS75-1621) ile uyumludur.



Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları

pH:9, pH:10 ve pH:11'de hazırlanan katalizörlere ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 41,69º, 41,7º, ve 41,7° dir. Bu değerler $Pd_{50}Cu_{50}$/C için Vegards kanununa (Kariuki vd., 2010) göre hesaplanan 41.66º değerine çok yakındır.

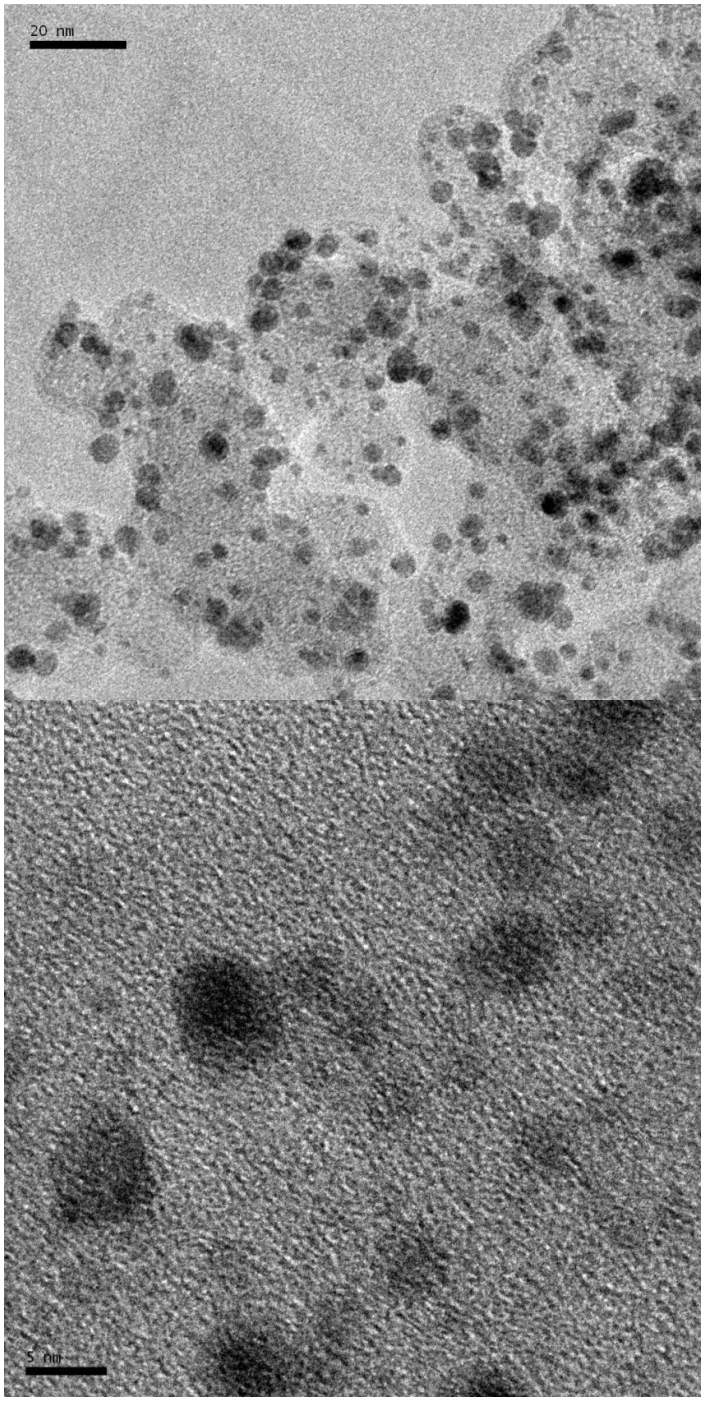
pH:9, pH:10 ve pH:11'de hazırlanan katalizörlerin (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 3,4nm, 2,57 nm ve 3,5 nm olarak elde edilmiştir. Farklı pH değerlerinde hazırlanan Pd-Cu nano parçacıkların şekil, boyut ve karbon destek üzerindeki dağılımlarının incelenmesi amacıyla TEM analizleri yapılmış ve elde edilen ortalama tane boyutu değerlerinin XRD yöntemi ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür.

180 °C'de 2 saat süreyle pH 9 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde pH'9 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün karbon destek üzerinde iyi bir şekilde dağıldığı ve az bir miktar topaklanma olsa da dağılımın homojen olduğu görülmektedir. Tane boyut dağılımına bakıldığında 4-5 nm arasındaki parçacıkların çoğunlukta olduğu görülmektedir. Belli bir alanda elle yapılan ölçümde ortalama tane

boyutu 4,5 nm civarında bulunmuştur. Taneciklerin şekillerine bakıldığında genelde taneciklerin küresel olduğu görülmektedir.

(a)

(b)

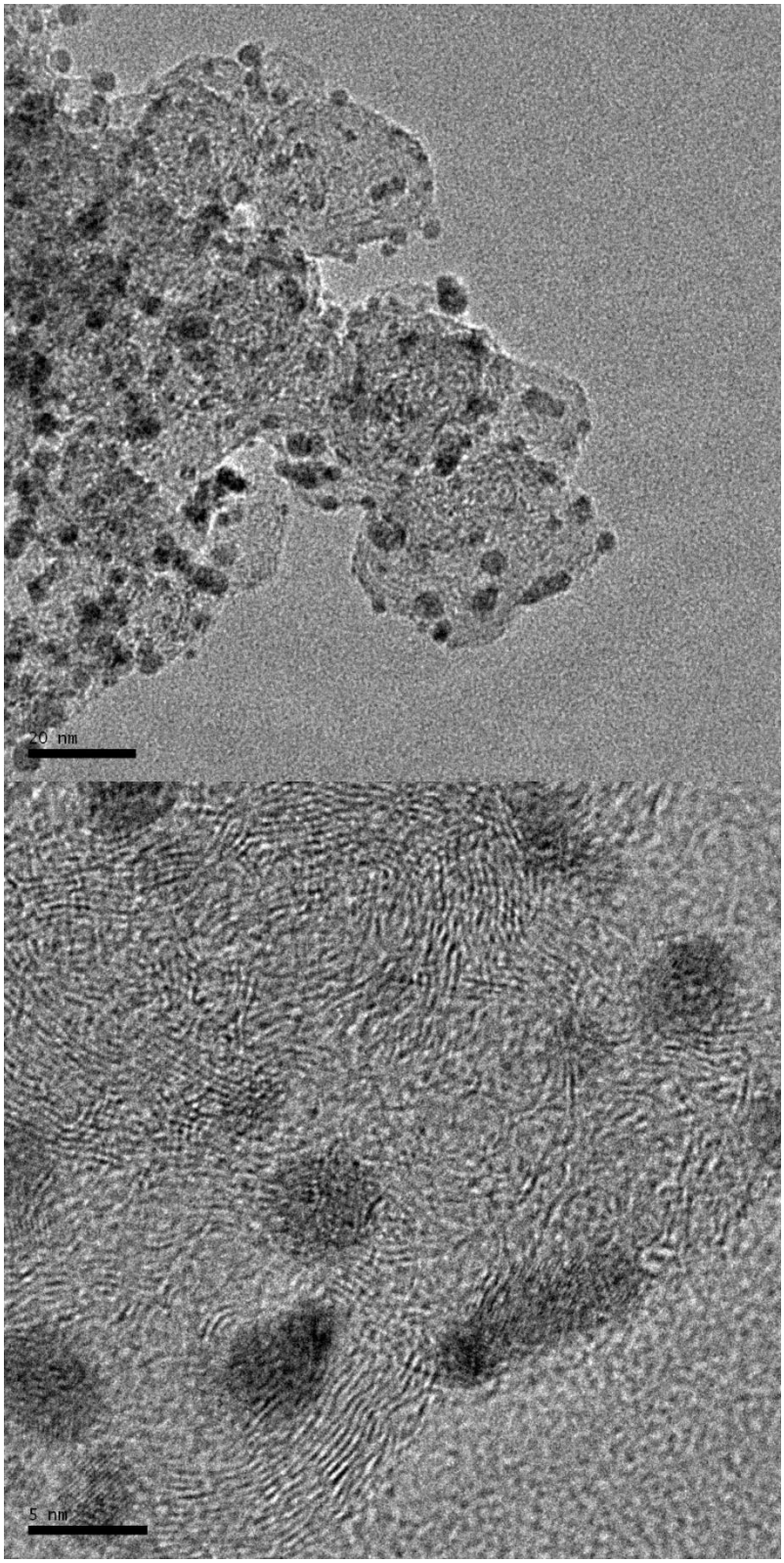


Şekil 4.3. 180°C'de 2 saat süreyle pH 9 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait (a) TEM ve (b) HR-TEM analiz sonuçları

180 °C'de 2 saat süreyle pH10 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM ve HR-TEM analiz sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.

(a)

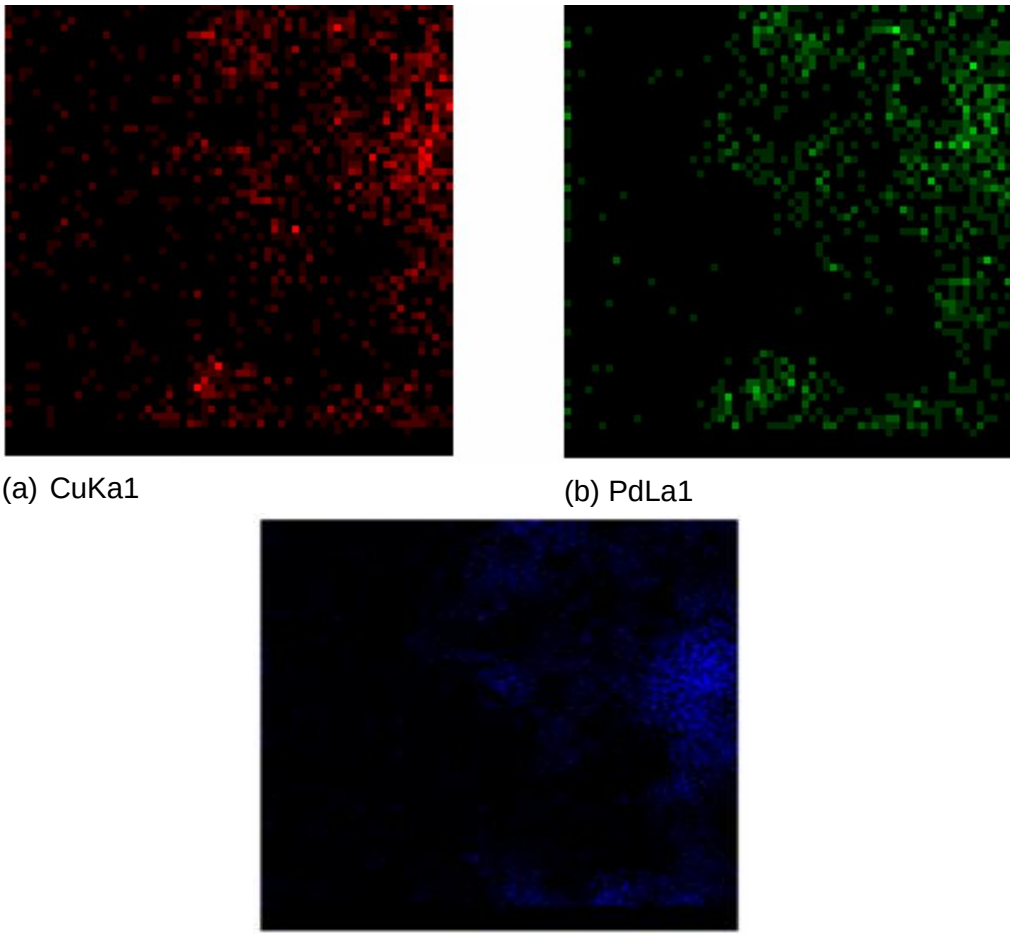
(b)



Şekil 4.4. 180°C'de 2 saat süreyle pH10 da hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörüne ait (a) TEM ve (b) HR-TEM analiz sonuçları

Şekil 4.4’ den de görüldüğü üzere metal nano parçacıklar dar bir tane boyut dağılımına sahiptir. Ayrıca katalizör parçacıklar karbon destek üzerinde homojen olarak dağılmıştır. Metal nano parçacıklar genelde küresel şekildedir. Belirli bir bölgede elle yapılan ölçüm sonucu elde edilen tane boyutu 3,5 nm dir.

Şekil 4.5’de 180 °C’de 2 saat süreyle pH10 da hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörüne ait TEM haritalama sonuçları verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi haritalanmış alanda Cu ve Pd metalleri homojen bir elemental dağılıma sahiptir. Cu ve Pd metalleri karbon üzerinde aynı yerlerde bulunmaktadır. Bu da Pd-Cu/C katalizörü hazırlamak için kullanılan yöntemin uygun olduğunu göstermektedir.

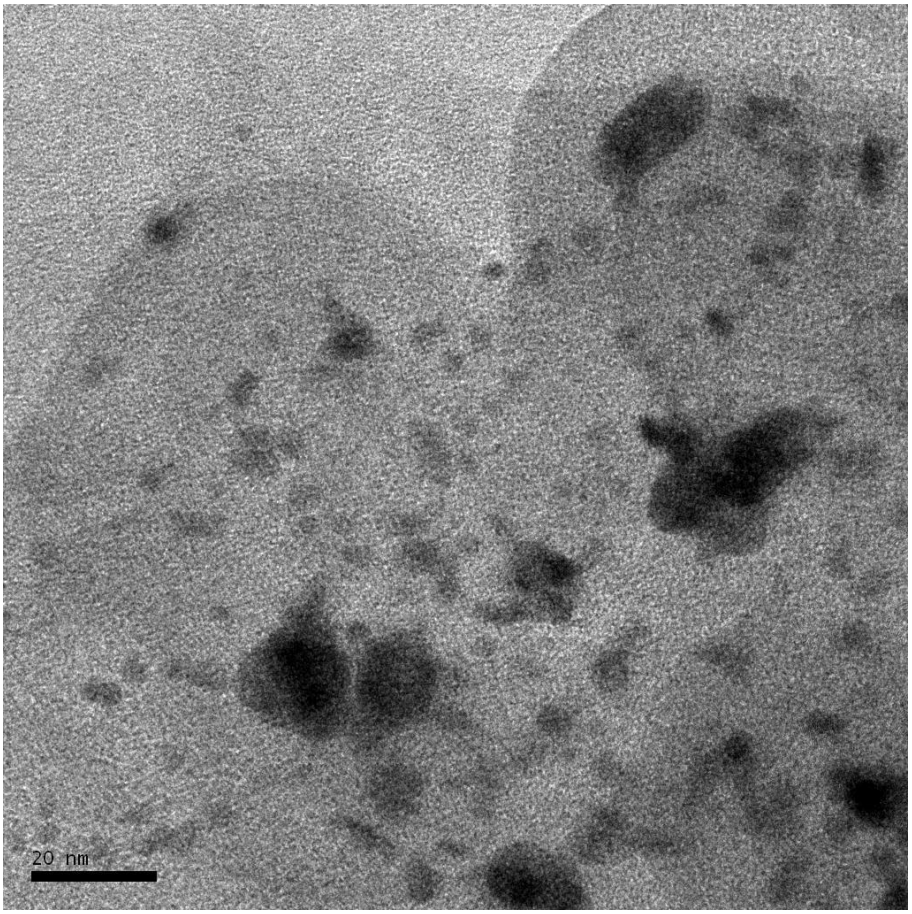


(a) CuKa1 (b) PdLa1

(c) CKa1_2

Şekil 4.5. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörüne ait TEM haritalama sonuçları: (a) bakır (b)paladyum (c) karbon fazı

180°C’de 2 saat süreyle pH:11 de hazırlanan ağırlıkça %20’lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörüne ait TEM fotoğrafı Şekil 4.6’ da verilmiştir.



Şekil 4.6. 180°C'de 2 saat süreyle pH11 de hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı

Şekil 4.6 incelendiğinde pH=11'de hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün karbon destek üzerinde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı ancak belli bölgelerde önemli ölçüde topaklanmalar olduğu görülmektedir. Tane boyut dağılımına bakıldığında 2,2-3 nm gibi çok küçük parçacıkların yanında birkaç tane 15-22 nm civarında aglomerasyondan dolayı oluşan büyük parçacıkların da yer aldığı geniş bir dağılım görülmektedir. Belli bir alanda elle yapılan ölçümde ortalama tane boyutu 5,4 nm civarında bulunmuştur. Taneciklerin şekillerine bakıldığında 2-3 nm civarında olanların küresel, topaklanmaların olduğu taneciklerin çubuksu ya da oval olduğu görülmektedir.

Poliol yöntemiyle katalizör sentezinde metal iyonlarının indirgenmesi esnasında etilen glikoldeki (EG) –OH grupları metalin asit merkezleri ile etkileşmesi sonucunda alkol grupları aldehitlere oksitlenir. Bu aldehitler çok kararlı değildirler ve kolayca zayıf bir stabilizatör olan glikolik asite oksitlenirler. Bununla beraber glikolat mükemmel bir stabilizatördür. EG'nin oksidasyon ürünleri reaksiyon çözeltisinin yüksek pH değerlerinde esas olarak glikolat formundadır ve glikolat oluşan metal

parçacıklarının aglomere olmasını engelleyerek daha küçük ve dar bir tane boyut dağılımına sahip olmalarını sağlar. Ancak çözeltinin pH değeri çok fazla arttırılırsa hem metalin hem de karbon destek tabakasının yüzeyinde çok fazla OH^- iyonunun adsorblanmasına bu da aglomerasyona ya da metal nano parçacıkların homojen olmayan bir dağılıma sahip olmasına sebep olur (Bock vd., 2004).

Farklı pH değerlerinde hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin XRD ve TEM sonuçları incelendiğinde pH arttıkça partikül boyutu önce azalmış ancak pH:10 dan sonra pH'ın artması ile parçacık boyutu tekrar artmıştır. Benzer sonuçlar literatürde de görülmüştür. Wang vd., (2011) yaptıkları çalışmada formik asit yakıt pilleri için anot katalizörü olarak karbon destekli Pd katalizörü polyol yöntemiyle hazırlamışlar ve pH'ın etkisini incelemişlerdir. Pd/C katalizör pH 8-11 aralığında hazırlanmış ve pH arttıkça partikül boyutu önce azalmış (pH:10'a kadar azalmış) daha sonra da artmıştır. Pd/C katalizör için en küçük partikül boyutuna benzer şekilde pH:10'da ulaşılmıştır. EG'nin oksidasyon ürünleri reaksiyon çözeltisinin yüksek pH değerlerinde esas olarak glikolat formundadır ve glikolat oluşan metal parçacıklarının aglomere olmasını engelleyerek daha küçük tane boyutu elde edilmesini sağlar. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün pH 9 'da hazırlanması durumunda glikolat anyonları yeterli derecede oluşmadığı için bu pH değerinde oluşan taneciklerin pH 10 ile karşılaştırıldığında daha büyük olduğu düşünülmüştür. En küçük tanecik boyutuna pH 10'da ulaşılmıştır. Ancak pH değeri daha da arttırılıp pH 11'e çıkartıldığında hem metalin hemde karbon destek tabakasının yüzeyinde çok fazla OH^- iyonunun adsorblanması nedeniyle pH 11'de önemli ölçüde aglemarasyon olmuştur (Bock vd., 2004).

4.1.2. Sıcaklık etkisinin incelenmesi

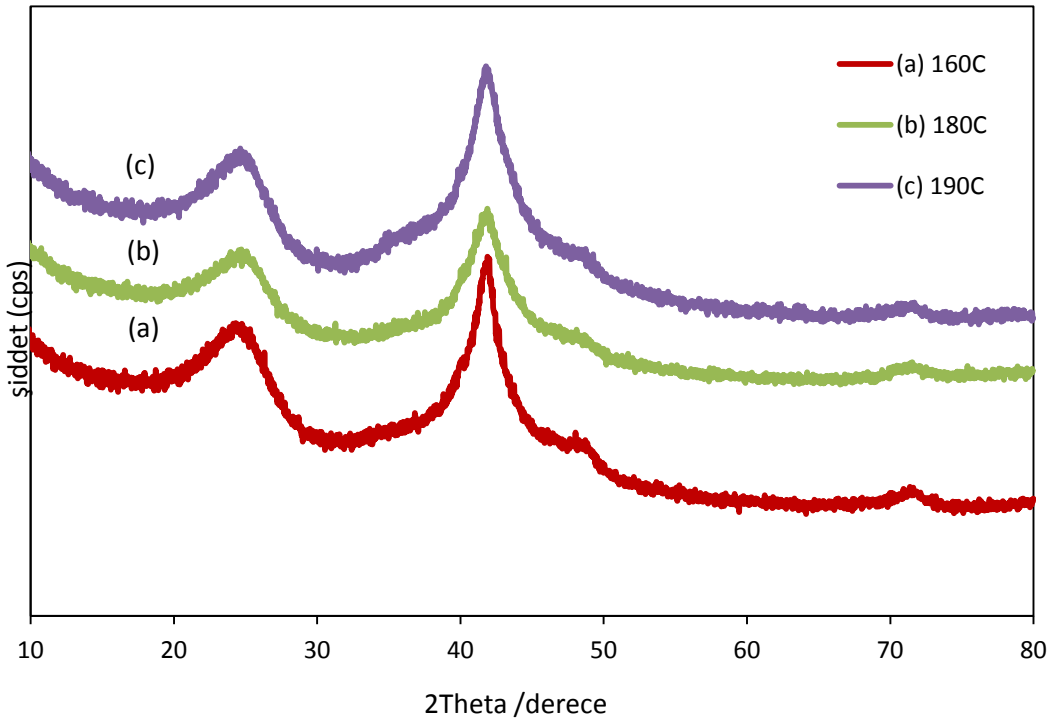
Poliol yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde reaksiyon sıcaklığının katalizörün parçacık boyutuna olan etkisinin incelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü T:120 ºC, T:140 ºC, T:160 ºC, T:180 ºC ve T:190 ºC olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta pH:10'da hazırlanmıştır. ICP ve XRD sonuçları değerlendirildiğinde 120 ºC ve 140 ºC sıcaklıklarda istenilen Pd/Cu oranına ya da metal yüzdesine ulaşılamadığı görülmüştür. 120 ºC hazırlanan katalizörün XRD sonucunda yapılan alaşım hesabında katalizörün $Pd_{33}Cu_{67}$/C oranında olduğu ve hedeflenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ulaşılamadığı görülmüştür. 140 ºC de hazırlanan katalizörün XRD sonucunda ise hedeflenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C oranına ulaşılmış ancak ICP analizinde toplam metal yüzdesinin %15 olduğu görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık etkisi T:160

ºC, T:180 ºC ve T:190 ºC olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ele alınmıştır. Hazırlanan katalizörlerin ICP analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri

	Hedeflenen		ICP-AES Sonucu	
	Metal %	Pd/Cu	Metal %	Pd/Cu
T:160 ºC	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19	$Pd_{53}Cu_{47}$
T:180 ºC	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19,9	$Pd_{49}Cu_{51}$
T:190 ºC	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	18	$Pd_{47}Cu_{53}$

ICP sonuçları değerlendirildiğinde 3 farklı sıcaklık içinde hedeflenen oranlar yaklaşık olarak elde edilmiştir. Metal miktarının belirlenmesinden sonra katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD ölçümleri yapılmış ve elde edilen X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 4.7' de verilmiştir.



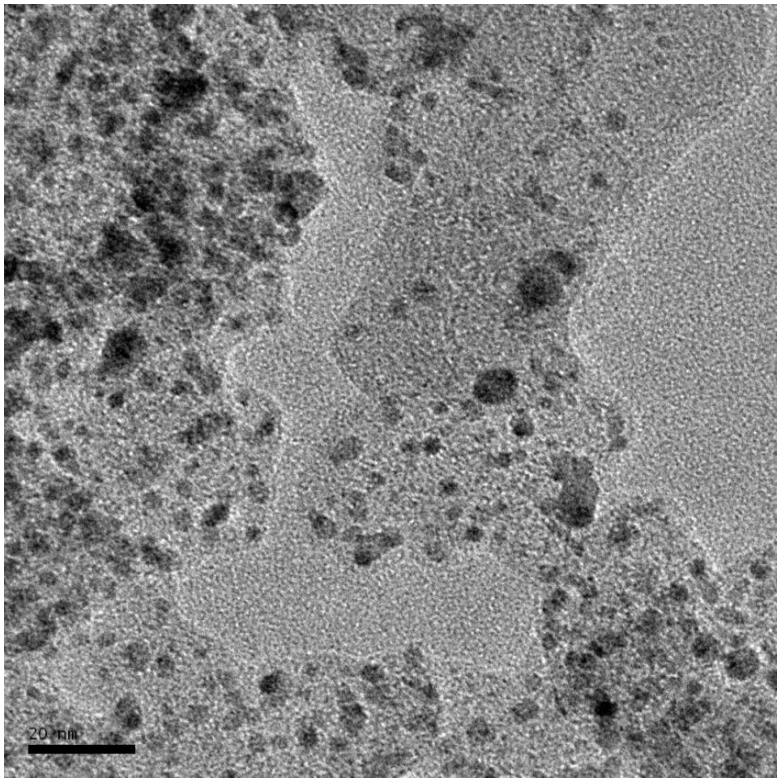
Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları

T:160°C, T:180°C ve T:190°C sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlere ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 41,78°, 41,7° ve 41,8° dir. Bu değerler kullanılarak alaşım hesabı yapıldığında 3 farklı sıcaklık için sırasıyla $Pd_{48}Cu_{52}$/C, $Pd_{49}Cu_{51}$/C ve $Pd_{47}Cu_{53}$/C oranları bulunmuştur. Bu sonuçlar ICP sonuçları ile uyumludur.

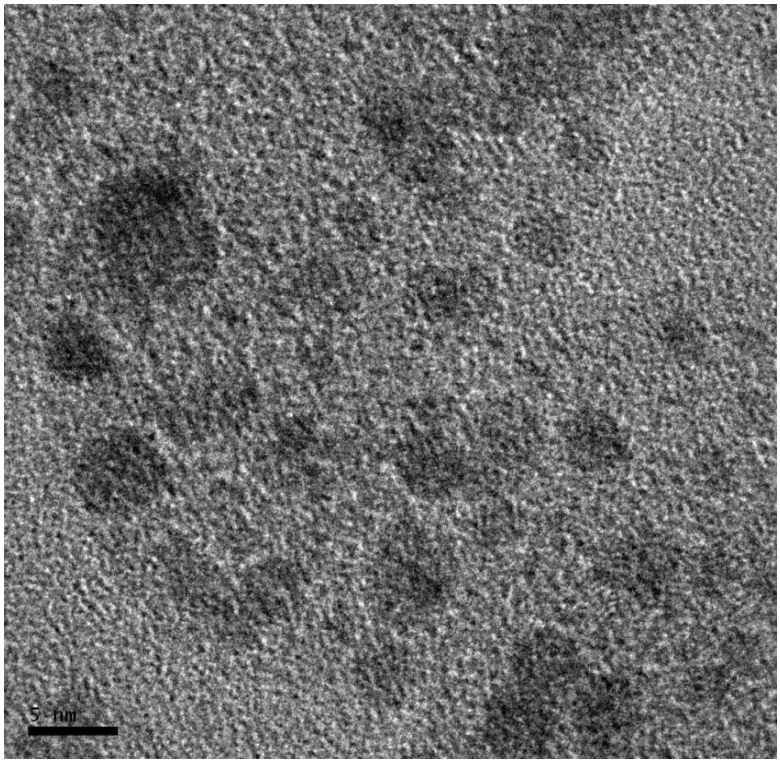
T:160°C, T:180°C ve T:190°C sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 4,1 nm, 2,6 nm ve 3,5 nm'dir. XRD sonuçları değerlendirildiğinde sıcaklık arttıkça partikül boyutu önce azalmış ancak T:180 °C' den sonra sıcaklığın artması ile parçacık boyutu tekrar artmıştır. En küçük parçacık boyutuna T:180 °C'de ulaşılmıştır.

Nano parçacıkların şekil, boyut ve karbon destek üzerindeki dağılımlarının incelenmesi için bu pH 10'da farklı sıcaklıklarda hazırlanan bu katalizörlere TEM analizi yapılmıştır. TEM analizleri ile elde edilen ortalama tane boyutu değerleri XRD yöntemi ile elde edilen değerlerle uyumludur. pH10'da 160 °C'de 2 saat süreyle hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı Şekil 4.8'de verilmiştir.

(a)



(b)

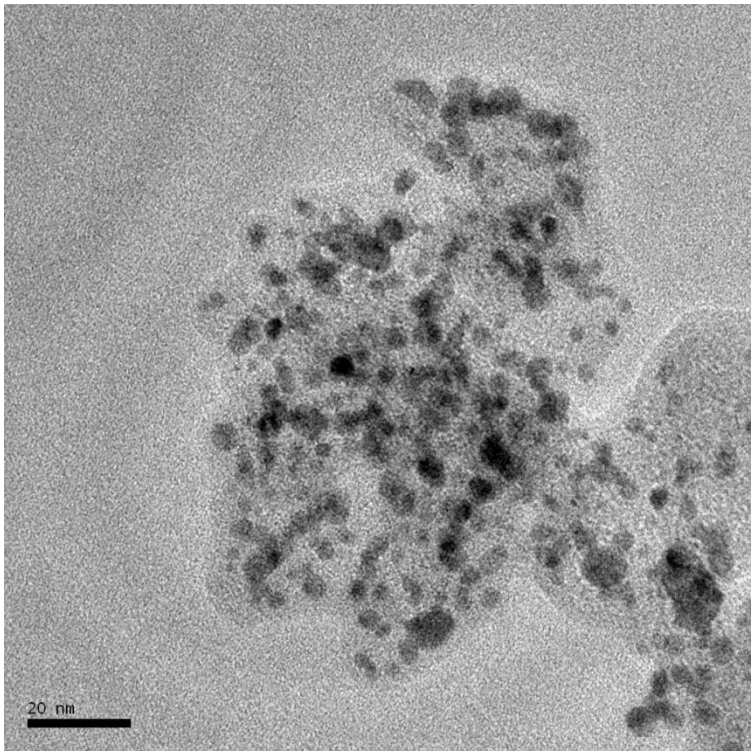


Şekil 4.8. pH10' da 160 °C'de 2 saat süreyle hazırlanan Ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait a) TEM ve (b) HR-TEM analiz sonuçları

Şekil 4.8 incelendiğinde pH10' da 160 °C'de 2 saat tutularak hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün karbon destek üzerinde iyi bir şekilde dağıldığı ve az

bir miktar topaklanma olsada dağılımın oldukça homojen olduğu görülmektedir. Belli bir alanda elle yapılan ölçümde ortalama tane boyutu 4,7 nm civarında bulunmuştur. Taneciklerin şekillerine bakıldığında genelde taneciklerin küresel olduğu görülmektedir.

pH10' da 190°C'de 2 saat tutularak hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. pH10' da 190 °C'de 2 saat tutularak hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ait TEM fotoğrafı.

Şekil 4.9 incelendiğinde pH10' da 190 °C'de 2 saat tutularak hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün karbon destek üzerinde iyi bir şekilde dağıldığı ve bir miktar topaklanma olsa da dağılımın homojen olduğu görülmektedir. Belli bir alanda elle yapılan ölçümde ortalama tane boyutu 4,2 nm civarında bulunmuştur. Taneciklerin şekillerine bakıldığında genelde taneciklerin küresel olduğu görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin XRD ve TEM sonuçları incelendiğinde sıcaklık arttıkça partikül boyutu önce azalmış ancak 180 °C'den sonra sıcaklığın artması ile parçacık boyutu tekrar artmıştır. Benzer sonuçlar literatürde de görülmüştür. Yapılan bir çalışmada 110 °C, 120 °C ve 130 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta Pd/C katalizörleri modifiye poliol yöntemiyle hazırlanmıştır.

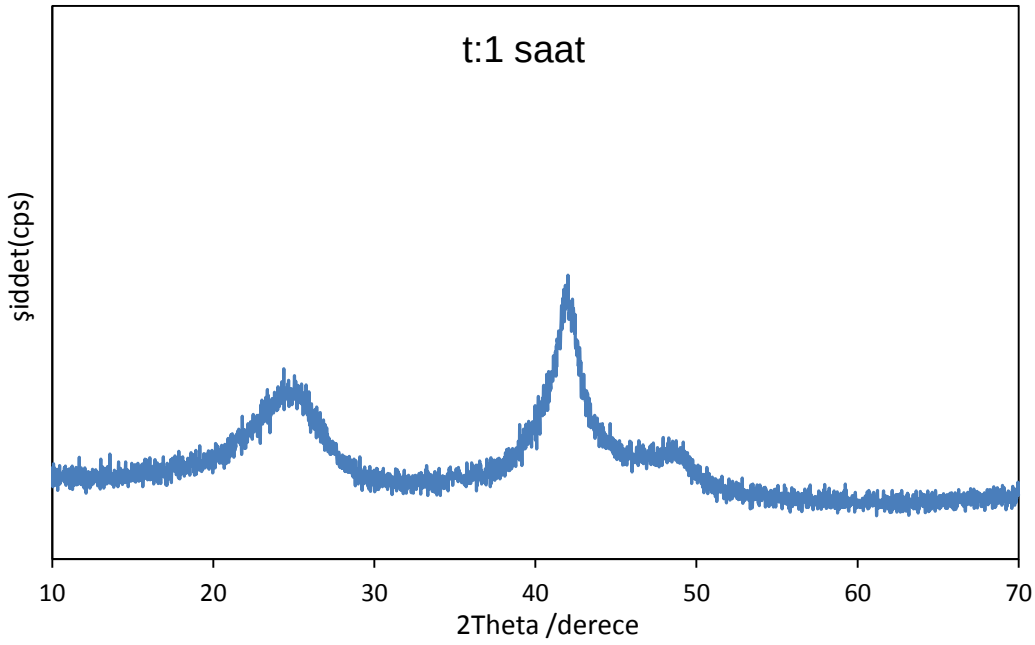
En düşük katalizör boyutuna 120 °C'de ulaşılmıştır. Kristallerin büyümesi açısından düşük sıcaklıkta (110°C) nükleasyon hızı düşük olduğu ve bununda daha büyük Pd metal parçacıkların oluşumuna sebep olduğu bildirilmiştir. Sıcaklık 120°C arttırıldığında nükleasyon hızı artmış bu da kristal çekirdeklerinin sayısının artmasına ve dolayısıyla parçacık boyutunun azalmasına sebep olmuştur. Sıcaklık arttırılmaya devam ettiğinde(130°C) moleküllerin hareketinin hızlanması ile glikolat anyonlarının metal çekirdeklerinin etrafını sararak koruma fonksiyonunu azalttığı ve bunun da parçacıkların büyümesine sebep olduğu bildirilmiştir (Wang Z. B. vd., 2011).

Poliol prosesi ile katalizörün parçacık boyutu ve dağılımı hızlı nükleasyonun gerçekleştirilmesi, nükleasyon ve büyüme adımlarının ayrılması gibi koşulların sağlanmasıyla kontrol edilebileceği bildirilmiştir. Silvert vd. (1995) yaptıkları çalışmada PVP ile altın katalizör hazırlamışlar ve sıcaklığın tanecik boyutuna ve yapısına etkisini incelemişlerdir. Düşük sıcaklıkta farklı şekillerde ve polidispers bir yapı elde etmişler ve bunuda çekirdeklenme ve büyümenin aynı zamanda gerçekleşmesine bağlamışlardır. Sıcaklık arttırıldığında homojen şekle sahip parçacıklar oluşmuş ve sıcaklık biraz daha arttırıldığında (150 °C) çekirdeklenme hızlı olduğundan hem homojen hem de oldukça küçük parçacıklar elde edilmiştir. Sıcaklık daha da arttırıldığında daha çok çekirdek oluşmuş ancak PVP konsantrasyonu tüm parçacıklar için yeterli gelmediğinden topaklanmaların meydana gelmesiyle polidispers bir yapı oluşmuştur.

Poliol yöntemiyle Pd-Cu/C katalizörlerinin hazırlanmasında sıcaklık etkisi literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılarak değerlendirildiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta (160 °C) şekil olarak homojen küresel yapıya sahip ve diğer sıcaklıklara göre daha büyük olan parçacıklar elde edilmiştir. Bu sıcaklığın çekirdeklenme ve büyümenin ayrıldığı sıcaklık olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık 180°C'ye çıkartıldığında oluşan çekirdek sayısı artmış ve homojen şekle sahip karbon destek üzerinde iyi bir şekilde dağılmış çok daha küçük parçacıklar elde edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan katalizörler PVP gibi bir stabilizatör kullanılmadan hazırlanmıştır. Stabilizasyon etilen glikolün oksitlenmesi sonucu oluşan glikolat anyonu ile sağlanmıştır. Sıcaklık 190°C'ye arttırıldığında oluşan çekirdek sayısı daha da arttığı için glikolat anyonu tüm çekirdekler için yeterli gelmemiş ve topaklanma ve tanecik boyutu artmıştır.

4.1.3. Zamanın etkisinin incelenmesi

Zamanın katalizörün tane boyutuna etkisinin incelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör 1saat, 2saat ve 3saat olmak üzere 3 farklı sürede hazırlanmıştır. Reaksiyon T:180 ºC ve pH:10' da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD ölçümleri yapılmış ve 1 saat süreyle hazırlanan katalizörün X-ışını kırınımı diyagramı Şekil 4.10' da verilmiştir.

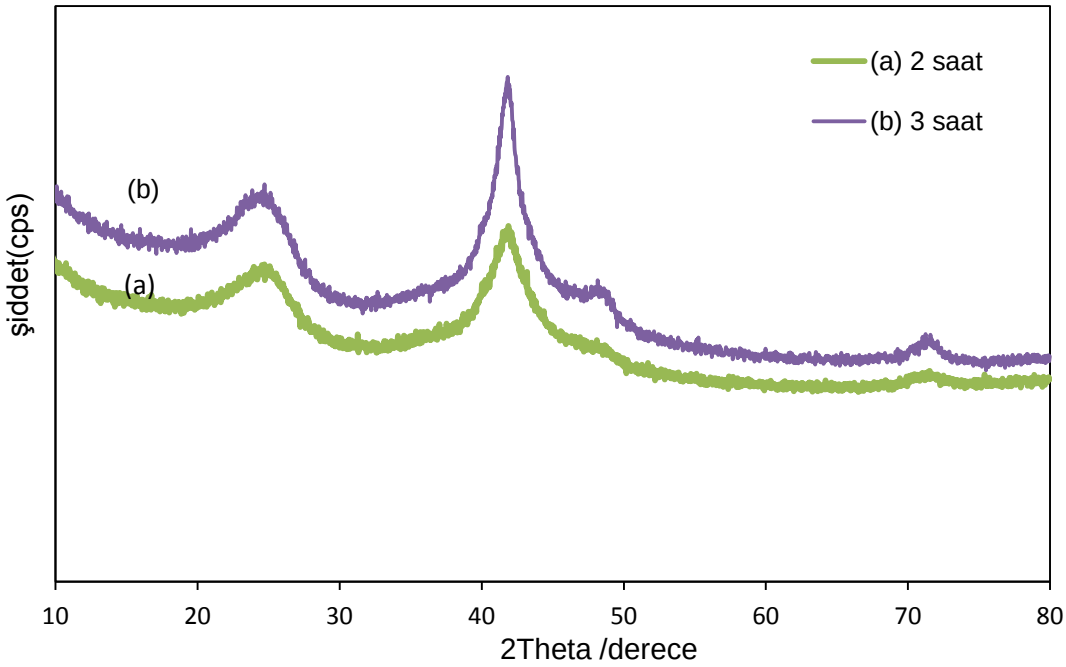


Şekil 4.10. T:180 ºC ve pH:10' da 1 saat süreyle hazırlanan katalizörün XRD diyagramı

Şekil 4.10 incelendiğinde hazırlanan katalizöre ait (111) pikinin 2θ değerinin 42,29º olduğu görülmüştür. Yapılan alaşım hesabında katalizörün $Pd_{33}Cu_{67}$/C oranında olduğu ve 1 saat sürede hedeflenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöre ulaşılamadığı görülmüştür. Hazırlanan katalizörün (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutu 7,5 nm'dir.

Şekil 4.11' de 2 ve 3 saat süreyle hazırlanan katalizörlerin XRD diyagramları görülmektedir. Şekil incelendiğinde 2 ve 3 saat süreyle hazırlanan katalizörlere ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 41,7º ve 41,72º'dir. Bu değerler kullanılarak alaşım hesabı yapıldığında 2 farklı zaman için sırasıyla $Pd_{49}Cu_{51}$/C ve $Pd_{49.95}Cu_{50.05}$/C oranları bulunmuştur. 2 ve 3 saat süreyle hazırlanan katalizörlerin (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 2,6 nm ve 6 nm'dir.

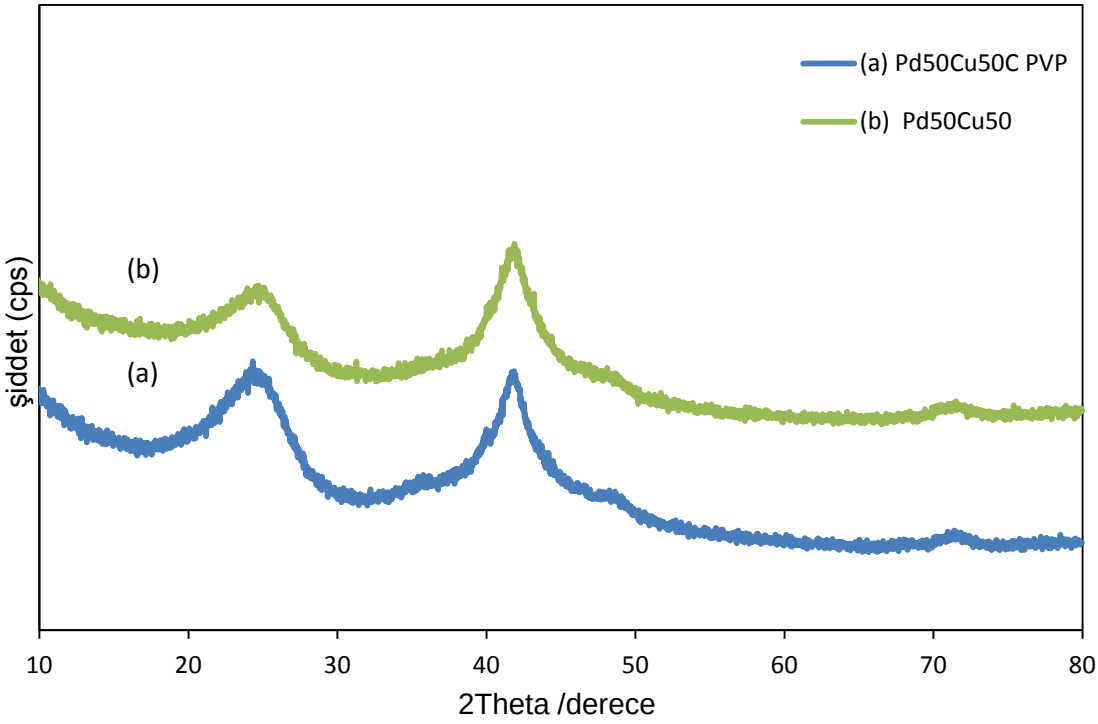
Sonuçlar değerlendirildiğinde 1 saat reaksiyon süresinin $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün sentezlenmesi için yeterli olmadığı görülmüştür. Reaksiyon süresinin 2 saatten 3 saate çıkartılması durumunda ortalama tanecik boyutu yaklaşık 2 kat artmıştır. En küçük ortalama tane boyutuna 2 saatte ulaşılmıştır.



Şekil 4.11. T:180 ºC ve pH:10' da 2 ve 3 saat süreyle hazırlanan katalizörlerin XRD diyagramlarının karşılaştırılması

4.1.4. Stabilizatör etkisinin incelenmesi

Stabilizatör etkisinin incelenmesi amacıyla pH:10 da 180°C sıcaklıkta 2 saat sürede ağırlıkça %20'lik PdCu/C katalizörü polivinil prolidon (PVP) kullanılarak sentezlenmiştir. Üretilen katalizörün metal miktarları ICP-AES yöntemiyle analiz edilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde ağırlıkça %20 olması planlanan toplam metal miktarının %12 olduğu hem Pd metalinin hem de Cu metalinin ancak ağırlıkça %60 oranında çöktüğü görülmüştür. Metal miktarının belirlenmesinden sonra katalizörün yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD ölçümü yapılmış ve aynı şartlarda PVP'siz olarak üretilen katalizörle karşılaştırılmıştır. Elde edilen X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 4.12 'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Stabilizatör kullanılarak ve kullanılmadan hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları

PVP'li ve PVP'siz hazırlanan katalizörlere ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 41,76° ve 41,7°' dir. Bu değerler kullanılarak alaşım hesabı yapıldığında sırasıyla $Pd_{48}Cu_{52}$/C ve $Pd_{49}Cu_{51}$/C oranları bulunur. Bu sonuçlar ICP sonuçları ile uyumludur. PVP'li katalizörde 2θ değeri 35° civarında olan küçük bir pik gözlenmiştir. Bu pik CuO'in (002) pikine aittir (JCPDS No. 80-1917) (Wang X vd., 2011b).

Her iki katalizörün (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 3,3 nm ve 2,6 nm dir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde PVP ilave edilmeden hazırlanan katalizör ile daha küçük tane boyutuna ulaşılmıştır. Ayrıca PVP'li katalizörde ağırlıkça %20 Pd-Cu metal yüklemesi hedeflenmiş ancak ICP analiz sonuçları incelendiğinde hem paladyum hem de bakır metalleri planlanın ancak %60'ı oranında çökmüş ve toplam %12 Pd-Cu metal yüklemesine ulaşılmıştır. PVP her iki metalin karbon üzerine çökmesini aynı oranda engellemiştir. Ayrıca PVP'li katalizörde diğer katalizörde görülmeyen küçük bir CuO piki mevcuttur. PVP'li katalizörde ağırlıkça daha düşük metal yüklemesi olmasına rağmen daha büyük tane boyutuna ulaşılmıştır.

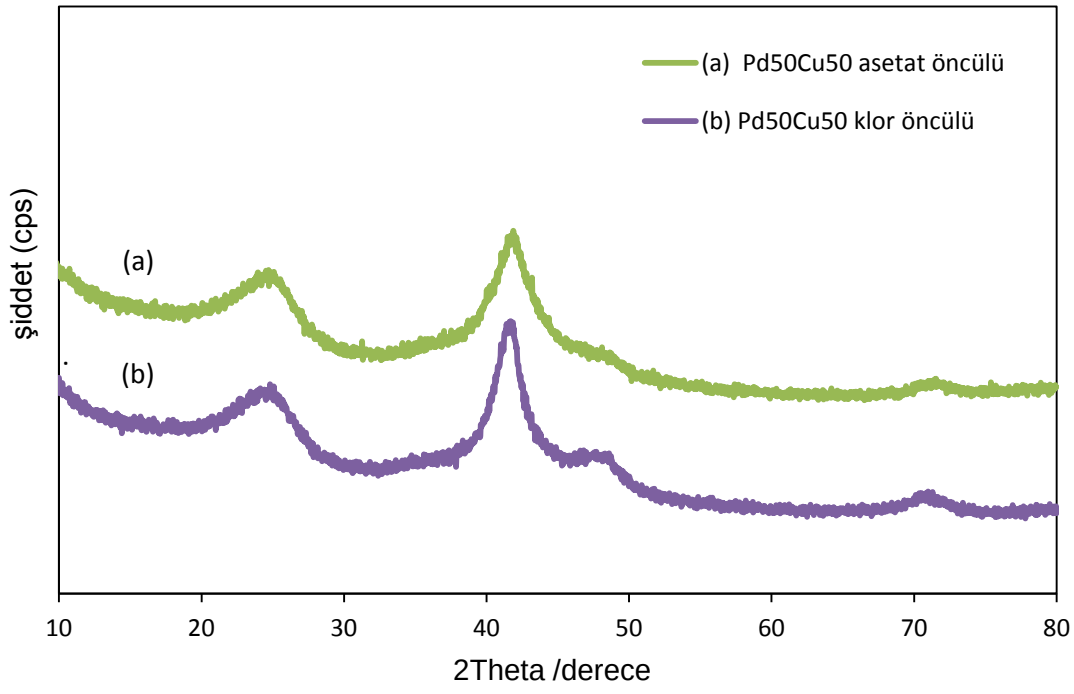
4.1.5. Başlangıç tuzunun (öncül) etkisinin incelenmesi

Başlangıç tuzunun katalizör yapısına etkisinin incelenmesi amacıyla en küçük tanecik boyutuna ulaşılan pH:10 t:2 saat ve T:180°C sıcaklıkta paladyum klorür ve bakır klorür tuzları kullanılarak bire bir oranında ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C hazırlanmış ve aynı koşullarda paladyum asetat ve bakır asetat tuzları kullanılarak hazırlanan katalizör ile karşılaştırılmıştır. ICP analizi sonuçları tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı öncüllerle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri

	Hedeflenen		ICP-AES Sonucu	
	Metal %	Pd/Cu	Metal %	Pd/Cu
Klor tuzu	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	18	$Pd_{53}Cu_{47}$
Asetat tuzu	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19,9	$Pd_{49}Cu_{51}$

Klor öncülü ile hazırlanan katalizörün metal miktarının belirlenmesinden sonra XRD ölçümü yapılmış ve aynı şartlarda asetat öncülü kullanılarak hazırlanan katalizörle karşılaştırılmıştır. Elde edilen X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 4.13 'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı öncüller kullanılarak hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları.

Asetat öncülü ve klor öncülü ile hazırlanan katalizörlere ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 41,7° ve 41,5° dir. Bu değerler kullanılarak alaşım hesabı yapıldığında sırasıyla $Pd_{49}Cu_{51}/C$ ve $Pd_{55}Cu_{45}/C$ oranları bulunur. Bu oranlar ICP sonuçları ile uyumludur.

Her iki katalizörün (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 2,6 nm ve 4,5 nm dir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde asetat tuzu ile hazırlanan katalizör ile daha küçük tane boyutuna ulaşıldığı görülmüştür. Klor tuzu ile elde edilen tane boyutu asetat tuzu ile elde edilen tane boyutunun yaklaşık olarak iki katıdır. Benzer sonuçlar literatürde de görülmüştür. Altınçekiç ve Boz (2008) yaptıkları çalışmada nano boyutlu Cu/ZnO katalizörünü bakırın nitrat, bakır klorür ve bakır asetat tuzlarıyla hazırlamışlar ve en küçük parçacık boyutuna bakır asetat tuzuyla ulaşmışlardır.

Yapılan bir çalışmada asetat anyonunun poliol içinde topaklanmayan Ru parçacıklarının oluşumunu sağladığı bildirilmiştir (Chakroune vd. 2005). Benzer şekilde nano boyutlu ve homojen dağılımlı Pt ve Ru nano parçacıkların asetat anyonu ilavesiyle sıvı poliol içinde hazırlanabildiği bildirilmiştir(Yang vd. 2004). Ayrıca topaklanmayan ve homojen boyut dağılımına sahip Pt ve Ru nano parçacıkların hazırlanmasında asetatın stabilizatör olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Stabilizasyon fonksiyonu asetat anyonlarının metal parçacıklarla şelat tipi kompleksler oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır (Yu vd., 2006). Bu çalışmalar ışığında asetat tuzu ile hazırlanan katalizörün daha küçük tane boyutuna sahip olması asetat anyonlarının poliol içinde metal parçacıklarla şelat tipi kompleksler oluşturarak stabilizatör gibi davranmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.6. PdCu alaşımındaki bakır miktarının etkisinin incelenmesi

Pd-Cu alaşımındaki Cu miktarının katalizörün yapısal özelliklerine ve aktivitesine olan etkisinin incelenmesi amacıyla farklı bakır oranlarında karbon destekli PdCu katalizörler hazırlanmış ve Pd/C katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}/C$, $Pd_{50}Cu_{50}/C$ ve $Pd_{25}Cu_{75}/C$ katalizörleri poliol yöntemiyle hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerdeki metal miktarları ICP-AES yöntemiyle analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı bakır oranlarında hazırlanan PdCu/C katalizörlerin metal analizleri

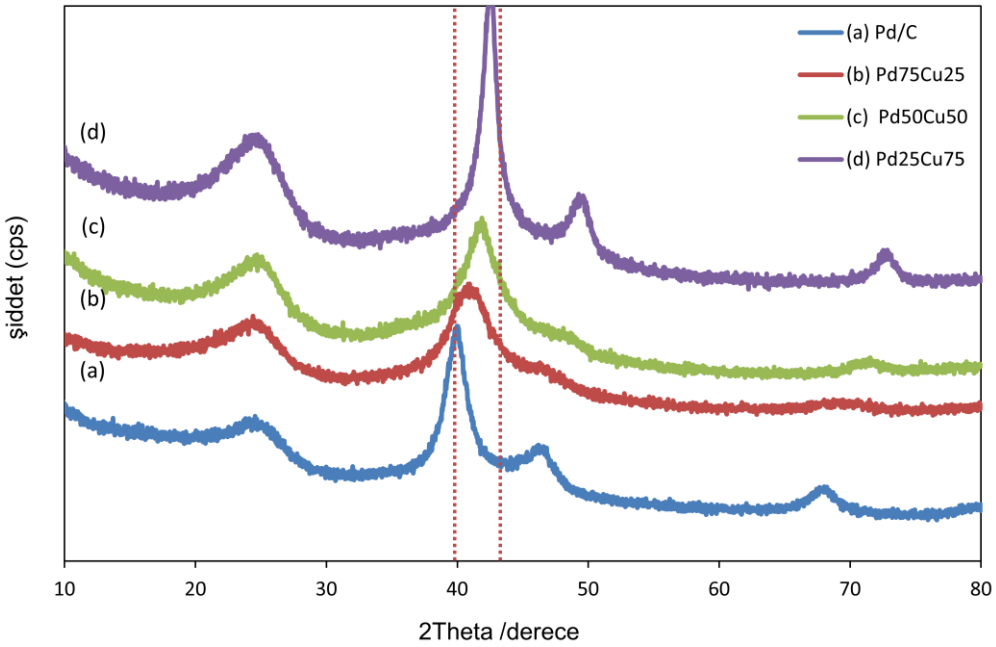
	Hedeflenen		ICP-AES Sonucu	
	Metal %	Pd/Cu	Metal %	Pd/Cu
Pd/C	20	Pd	19,88	Pd
$Pd_{75}Cu_{25}$/C	20	$Pd_{75}Cu_{25}$	19,7	$Pd_{76}Cu_{24}$
$Pd_{50}Cu_{50}$/C	20	$Pd_{50}Cu_{50}$	19,9	$Pd_{49}Cu_{51}$
$Pd_{25}Cu_{75}$/C	20	$Pd_{25}Cu_{75}$	18	$Pd_{24}Cu_{76}$

ICP-AES sonuçları incelendiğinde elde edilen yüzdelerin hazırlanan miktarlara oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu da metallerin sentez sırasında büyük oranda indirgendiğini göstermektedir.

Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD ölçümleri yapılmış ve elde edilen X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde tüm katalizörlerde 2θ=25.0° civarında geniş bir pik olduğu görülmektedir. Bu pik katalizör desteği olarak kullanılan Vulcan XC-72'nin (002) düzlemine ait piktir ve standart karbon piki (JCPDS75-1621) ile uyumludur.

Şekil 4.14 (a)'da ağırlıkça %20'lik Pd/C monometalik katalizöre ait XRD diyagramı görülmektedir. 39,9°, 46,2° ve 67,8º deki 2θ pikleri fcc yapıdaki paladyumun (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait piklerdir ve bu düzlemlerdeki saf Pd'a (JCPDS-ICDD 46-1043) ait 40,1°, 46,6° ve 68,1°'lerdeki piklerle uyumludur.

Şekil 4.14 (b), (c) ve (d) sırayla $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlerine ait XRD diyagramlarını göstermektedir. Her üç katalizöre ait olan (111) piklerinin saf paladyuma ait olan (40,1°) derecedeki (111) piki ile saf bakıra ait olan (43,4°)'deki (Cu JCPDS-ICDD 4-9-2090) (111) piki arasında olduğu görülmektedir. Buda iki metalli (bimetallic) PdCu alaşımlarının oluştuğunun bir göstergesidir (Park vd., 2011).



Şekil 4.14. Farklı oranlarda Cu içeren karbon destekli Pd-Cu/C katalizörlerinin XRD diyagramları. Dikey çizgiler saf Pd (40,1°) ve Cu (43,4°) için 2θ pozisyonlarını göstermektedir

Ayrıca Pd-Cu/C katalizörlerine ait XRD diyagramları incelendiğinde bakır metaline, bakırın oksitlerine veya hidroksitlerine ait piklere yüksek bakır içeriğine sahip $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizöründe dahi rastlanmamıştır. Bu da paladyum ve bakırın iyi bir şekilde alaşım olduğunun bir göstergesidir. Bakıra benzer şekilde Pd-Cu/C katalizörlerinde Pd metaline ve oksitlerine de rastlanmamıştır.

XRD diyagramlarında $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlerine ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 40,91º, 41,7º ve 42,44° dir. XRD diyagramlarını göstermektedir. Bu değerler $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörleri için Vegards kanununa (Kariuki vd., 2010) göre hesaplanan sırasıyla 41,04º, 41,66º ve 42,3º değerlerine çok yakındır.

Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlerinin (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 4,45 nm, 2,6 nm, 2,6 nm ve 7,5 nm' dir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Cu/Pd oranı 1:1' den 3:1'e çıktığında tane boyutunun yaklaşık 3 kat arttığı görülmüştür. Toshima ve Wang (1994) tarafından yapılan bir çalışmada da benzer şekilde Cu/Pd bimetalik alaşımlar polyol metodu ile hazırlanmış ve Cu miktarı arttıkça tanecik boyutunun arttığı görülmüştür.

Nano parçacıkların boyutlarının ve karbon destek üzerindeki dağılımlarının incelenmesi için TEM analizi yapılmıştır. Üretim yöntemleri benzer olduğu için en küçük ortalama tane boyutuna sahip $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü seçilmiş ve TEM analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir. Elde edilen tane boyutunun XRD yöntemi ile elde edilen değere yakın olduğu görülmüştür.

4.1.7. Katalizör üretim yönteminin etkisinin incelenmesi

Üretim yönteminin katalizörün fiziksel yapısına ve performansına etkisini incelemek amacıyla detayları bölüm 3.2.2' de verilen ve bu tez kapsamında geliştirilen sprey dönüştürme yöntemi ile katalizör üretim çalışmaları yapılmıştır. Sprey dönüştürme sisteminde yapılan ilk deneylerde elde edilen katalizörlerin XRD analizleri sonunda alaşım oluşturmadığı, ayrıca metal miktarının olması gerekenin altında olduğu görülmüştür. Bunun üzerine tüp fırın sıcaklığı, besleme hızı gibi bazı parametreler değiştirilerek deney yapılmıştır. Çalışma sonucunda çöken metal miktarı artmıştır ancak alaşım yapılamamıştır. Bu sonuç üzerine mürekkep hazırlamada kullanılan çözücü değiştirilmiştir. Yeni çözücü ile hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri yapıldığında Pd-Cu alaşımının istenilen orana yakın bir oranda oluştuğu gözlenmiştir.

Sprey dönüştürme yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün karakterizasyon çalışmaları ve performans testleri yapılarak poliol yöntemi ile karşılaştırılmıştır. ICP analizi sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir.

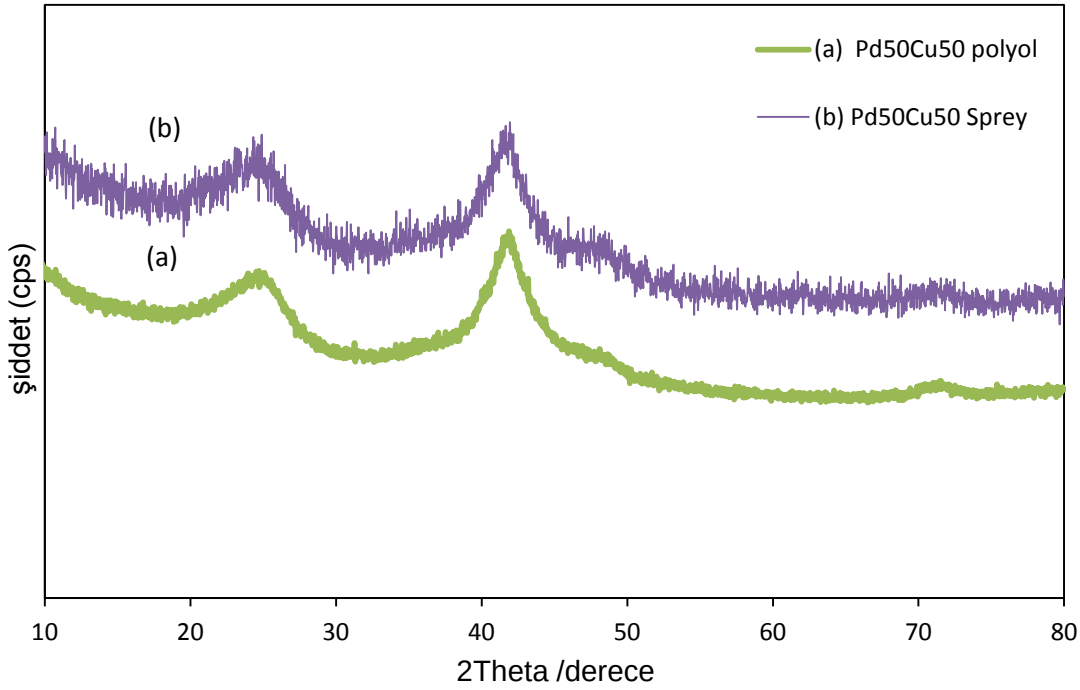
Tablo 4.5. Farklı üretim yöntemiyle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin metal analizleri

	ICP-AES Sonucu	
	Metal %	Pd/Cu
Sprey yöntemi	19	$Pd_{55}Cu_{45}$
Polyol yöntemi	19,9	$Pd_{49}Cu_{51}$

Sprey yöntemi ile hazırlanan katalizörün metal miktarının belirlenmesinden sonra XRD ölçümü yapılmış ve polyol yöntemiyle üretilen katalizörle karşılaştırılmıştır. Elde edilen X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 4.15 'de verilmiştir.

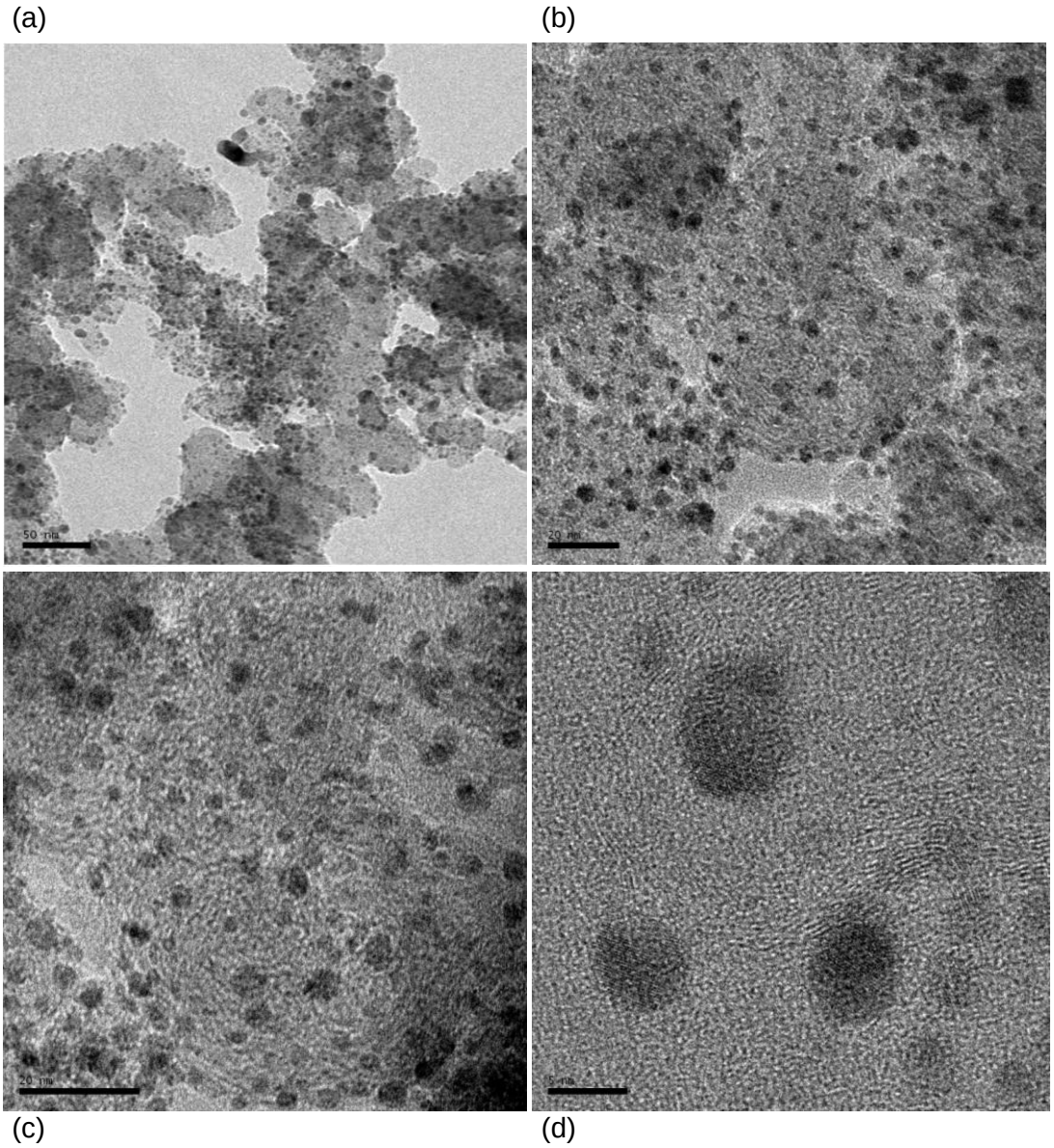
Poliol yöntemiyle ve sprey yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait (111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla 41,7° ve 41,56°'dir. Bu değerler kullanılarak alaşım hesabı yapıldığında sırasıyla $Pd_{49}Cu_{51}$/C ve $Pd_{55}Cu_{45}$/C oranları bulunur. Bu oranlar ICP-

AES sonuçları ile uyumludur. Her iki katalizörün (111) düzlemine ait pikler kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 2,6 nm ve 2,6 nm dir. XRD sonuçlarına göre her iki yöntemle elde edilen ortalama tane boyutları aynıdır.



Şekil 4.15. Farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin XRD diyagramları

Sprey yöntemi ile hazırlanan $Pd_{55}Cu_{45}$/C katalizörünün parçacık boyutlarının ve karbon destek üzerindeki dağılımlarının incelenmesi için TEM analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen ortalama tanecik boyutunun XRD sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.16. Sprey yöntemiyle üretilen $Pd_{55}Cu_{45}$/C katalizörüne ait a) 50 nm TEM b) ve c) 20 nm TEM d) 5 nm HR-TEM analiz sonuçları

Şekil 4.16'dan da görüldüğü üzere katalizör parçacıkları karbon destek üzerinde çok iyi bir şekilde homojen olarak dağılmıştır. Katalizör parçacıkları dar bir tane boyut dağılımına sahiptir. Ayrıca metal nano parçacıklar genelde küresel şekildedir. Belirli bir bölgede elle yapılan ölçüm sonucu elde edilen tane boyutu 3,2 nm dir. TEM analizi sonucunda bulunan tane boyutu XRD analiziyle hesaplanan 2,6 nm değerine yakındır.

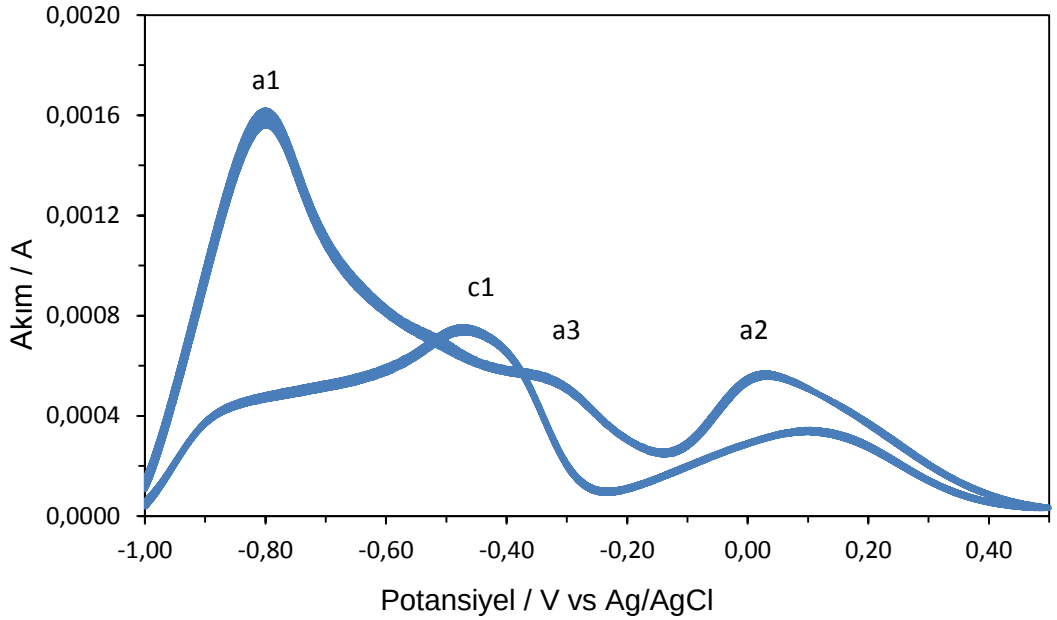
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan Pd/C ve Pd_nCu_{100-n}/C alaşım katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları Gamry Workstation cihazı ile döngüsel voltametre ve

kronoamperemetre teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu katalizörlerin bölüm 3.3.4'de belirtildiği şekilde camsı karbon elektrot üzerine kaplanması ile hazırlanmıştır. Yardımcı elektrot olarak karbon çubuk ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Katalizörün elektrot yüzeyindeki yükleme miktarı 0,7 mg cm^{-2} ve gerçek metal miktarı ise 0,14 mg cm^{-2}'dir.

İlk yapılan çalışmalarda karşılaştırma amaçlı ETEK firmasından alınan %60 PtRu/C, %10 Pd/C ve %10 Au/C katalizörlerin ve Pt disk elektrotun döngüsel voltametreleri çekilmiştir. Bu çalışmalarda elektrot yüzeyinden kaplamanın ayrılması ve elektrot yüzeyinde oluşan hidrojen gazının elektrot yüzeyini kaplaması gibi problemler yaşanmıştır. Bu problemlerin çözümüne yönelik olarak katalizör mürekkep formülasyonları, elektrolit konsantrasyonu ve katalizör yüklemeleri değiştirilmiştir.

Gamry firmasından alınan ve çalışma elektrodu olarak kullanılan teflon kaplı 3mm çapındaki Pt disk elektrodun 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 50 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümü yapılmış elde edilen grafik Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. 3mm çapında Pt disk elektrotun 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 50 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği

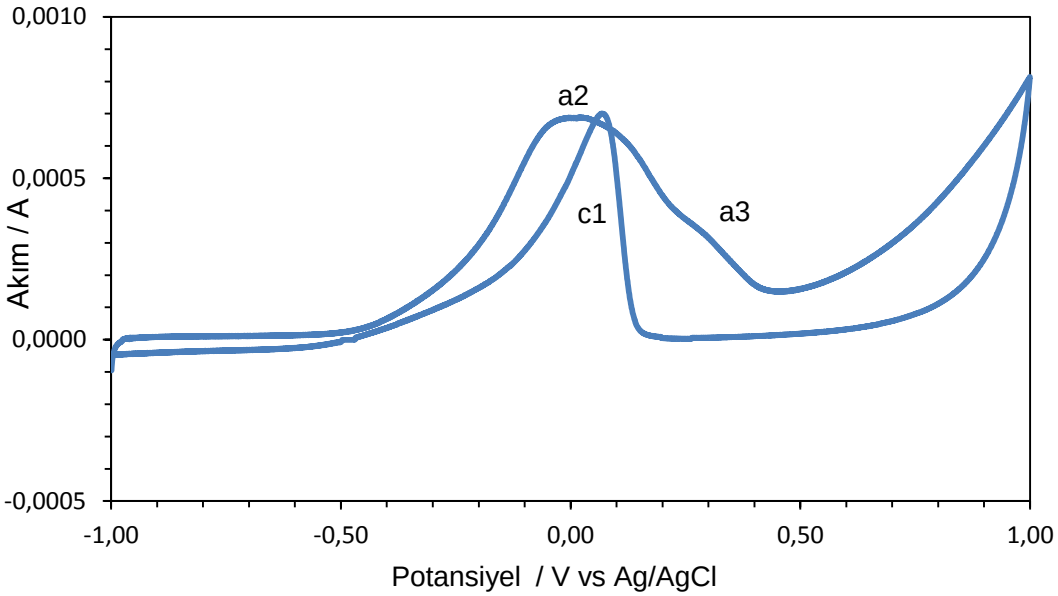
CV grafiği incelendiğinde Gyenge'nin (Gyenge, 2004) Pt disk (1mm) elektrotla yüksek tarama hızlarında (1 V s^{-1} ve 2 V s^{-1}) elde ettiği grafiklere benzer olduğu görülmüştür. Yüksek tarama hızlarında benzerliğin sağlanmasının sebebinin

kullanılan disk çapının 3mm olmasından dolayı Gyenge'nin yüksek tarama hızında ulaştığı yüksek akım değerlerine ulaşılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer cv grafiği ve pikler Pt disk elektrotun $BH4^-$ oksidasyonu ile ilgili bir çalışmada elde edilmiştir (Martin vd.,2007).

Şekil 4.17 incelendiğinde ilk oksidasyon piki -0,8V civarındaki a1 piki olduğu görülür. Pik a1 BH_4^- hidrolizi ile oluşan hidrojenin oksidasyon pikidir. Gidiş yönündeki ikinci pik -0,4V ve -0,2V arasında dalga şeklinde görülen a3 pikidir. Pt disk elektrotla Gyenge a3 pikini -0,4V ve -0,2V arasında Martin vd. -0,62 ve -0,3V arasında görmüştür. Pik a3 $BH4^-$ hidrolizi sonucu oluşan BH_3OH^- iyonunun elektrooksidasyon pikidir. Gidiş yönündeki 3. Pik +0,05V de görülen $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olan a2 pikidir. Dönüş yönünde -0,45V civarında görülen c1 pikinin kısmen oksitlenmiş Pt yüzeyindeki BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğunu bildirmiştir (Gyenge, 2004; Martin vd., 2007).

Karşılaştırma amaçlı ETEK firmasından alınan %10 Au/C katalizör camsı karbon disk elektroda kaplanmış ve döngüsel voltametresi çekilmiştir. Katalizörün elektrot yüzeyindeki yükleme miktarı 0,35 mg cm^{-2} ve gerçek metal miktarı ise 0,035 mg cm^{-2} olarak belirlenmiştir.

Au/C elektrodun 0,03 M NaBH4 + 2 M NaOH elektrolit kullanılarak 100 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 1 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18 incelendiğinde -0,5 ile +0,2 V aralığında geniş bir oksidasyon piki olan a2 görülmektedir. Bu pik $BH4^-$'ün direkt $8e^-$ oksidasyon pikidir (Mirkin vd. 1992, Gyenge 2004). Bu pikin devamında +0,2V ile 0,4V aralığında omuz şeklinde a3 piki görülmektedir vardır. Bu pik $BH4^-$' oksidasyonu sırasında oluşan ara ürünlerin oksidasyon pikidir. Dönüş yönünde +0,15V civarında başlayan ve -0,5 volta kadar yavaş yavaş azalan keskin bir c1 piki vardır. Bu pikin $BH4^-$' oksidasyon ara ürünü olan adsorblanmış BH_3OH^- ya da diğer borohidroksitlere ait olduğu düşünülmektedir (He vd., 2011b).

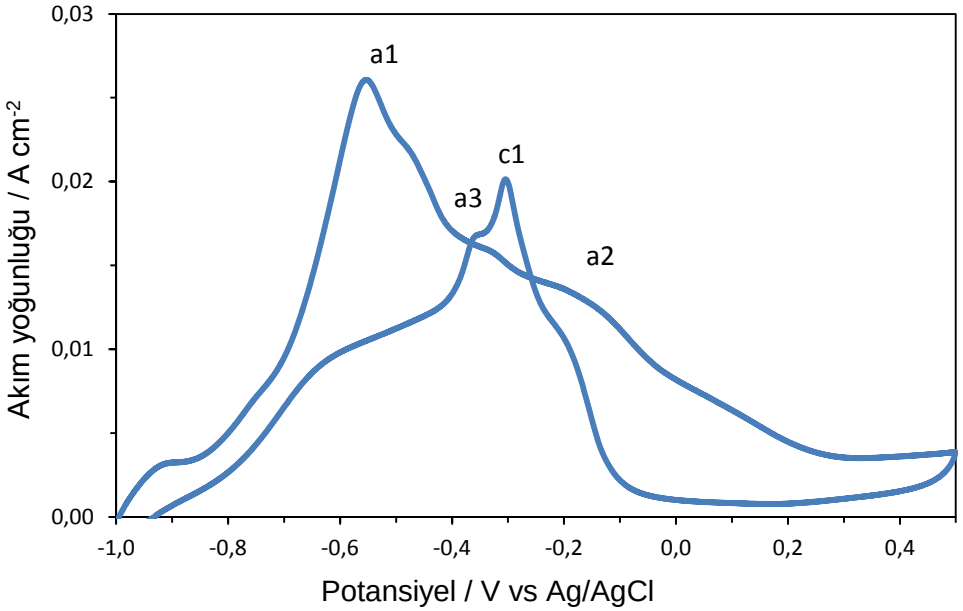


Şekil 4.18. Ağırlıkça %10'luk Au/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 100 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV grafiği

4.2.1. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 Pd/C katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları

Döngüsel voltametre ölçümleri için poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 Pd/C katalizör kullanılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu katalizör, alkol ve iyonomerden oluşan mürekkebin mikro pipetle camsı karbon elektrot üzerine kaplanması ve daha sonra azot atmosferde oda sıcaklığında 3 saat kurutulması ile elde edilmiştir. Elektrolit olarak 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH çözeltisi kullanılmış ve CV ölçümlerinden önce çözeltiden 15 dk süreyle azot gazı geçirilmiştir. Karşılaştırma elektrotu olarak karbon çubuk kullanılan çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

180 °C'de pH:10 da 2 saat sürede hazırlanan ağırlıkça %20 Pd/C katalizörünün 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümü yapılmış elde edilen grafik Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Ağırlıkça %20 Pd/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği

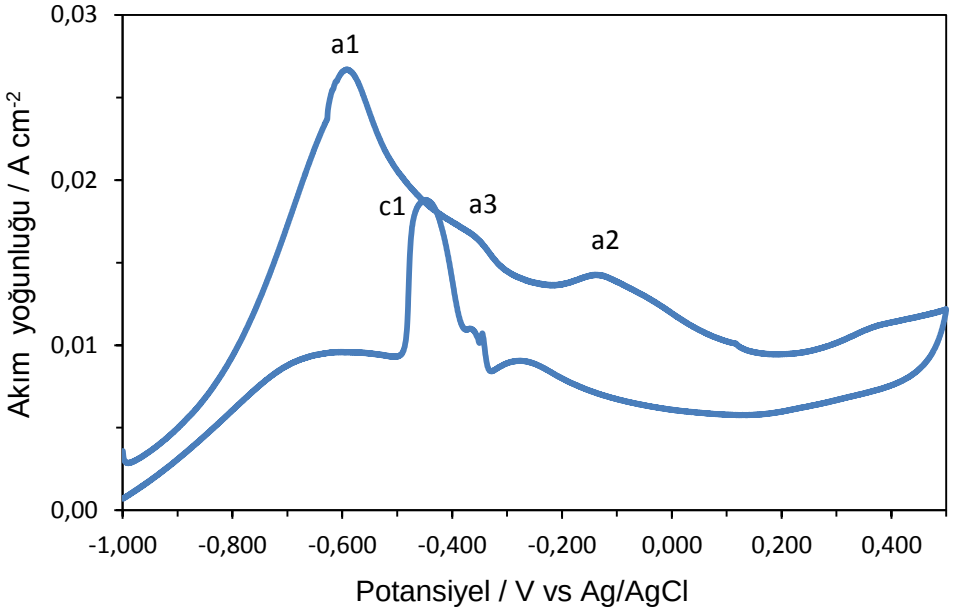
Şekil 4.19 incelendiğinde İlk oksidasyon piki -0,8V ile -0,4V arasında olan pik potansiyeli yaklaşık -0,6V olan oldukça keskin bir pik olan a1 pikidir. Pik a1'in BH_4^- hidrolizi ile oluşan hidrojenin oksidasyon piki olduğu düşünülmektedir (Gyenge, 2004). Gidiş yönünde -0,4V ile -0,25V arasında a3 piki görülmektedir. Bu pikin $BH4^-$ hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan BH_3OH^- iyonunun oksidasyon piki olduğu düşünülmektedir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında benzer bir pik 10^{-3}M NaOH deki Hg üzerinde −0,21 ile −0,56V aralığında (Gardiner ve Colat, 1965) ve 2M NaOH çözeltisinde Pt disk elektrotta −0,45 ile -0,20 V (Gyenge, 2004) potansiyel aralığında olduğu görülmüştür.

Gidiş yönünde −0,25 ile +0,05 V arasında omuz şeklinde bir pik olan a2 piki görülmektedir. Literatür incelendiğinde Gyenge (2004) Pt elektrot için benzer bir piki 2M NaOH içinde −0,15V pik potansiyelinde (tarama hızı 0,025Vs^{-1}), Martins vd. (2007) 3M NaOH içinde −0,13V civarındaki pik potansiyelinde görmüşlerdir. Bu nedenle Şekil 4.19 daki a2 pikinin $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu düşünülmektedir. Pik a2 yaklaşık -0,155V pik potansiyelinde yaklaşık 13 mA/cm^2 akım yoğunluğu vermiştir.

Grafikte dönüş yönünde pik potansiyeli −0,29V'da olan keskin bir c1 bir piki görülmektedir. c1 pikinin adsorblanmış BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğu düşünülmektedir (Gyenge, 2004 ve Yi vd., 2011a).

4.2.2. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 $Pd_{75}Cu_{25}$/C alaşım katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları

Döngüsel voltametre ölçümleri için 180 °C'de pH:10 da 2 saat sürede hazırlanan ağırlıkça %20 $Pd_{75}Cu_{25}$/C katalizör kullanılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. $Pd_{75}Cu_{25}$/C katalizörün 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümü yapılmış elde edilen grafik Şekil 4.20'de verilmiştir.



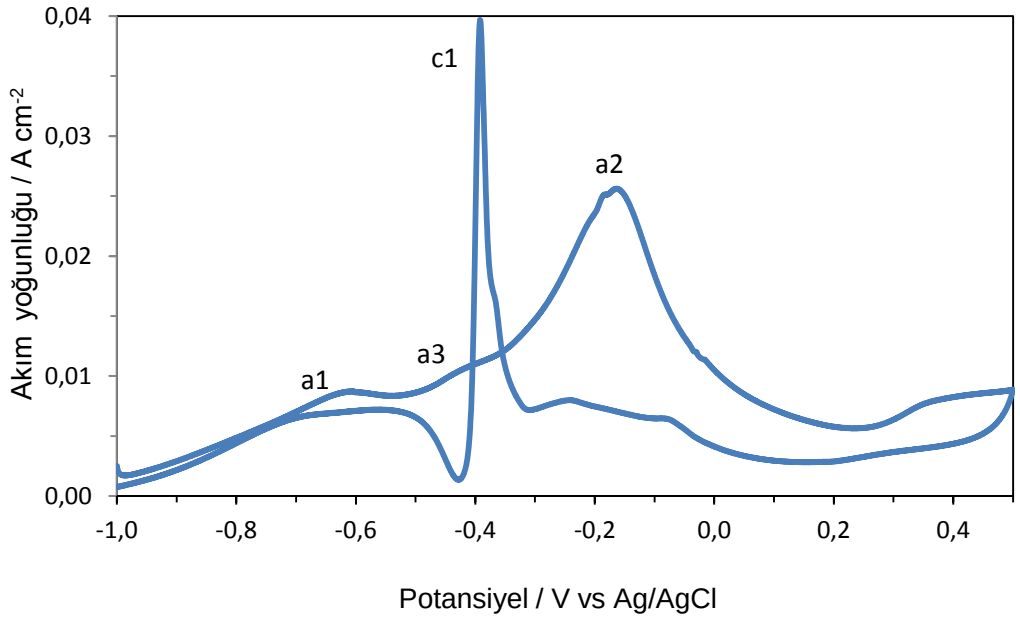
Şekil 4.20. Ağırlıkça %20 $Pd_{75}Cu_{25}$/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği

Şekil 4.20 incelendiğinde ağırlıkça %20 Pd/C katalizöre benzer bir cv grafiği elde edildiği görülmektedir. İlk pik $BH4^-$ hidrolizi ile oluşan hidrojenin oksidasyon piki olduğu düşünülen büyük ve keskin bir şekle sahip a1 pikidir. Bu pikin Pd/C katalizörde olduğu gibi pik potansiyeli yaklaşık -0,6V'da ve yaklaşık aynı akım yoğunluğuna sahiptir. Benzer şekilde gidiş yönünde ikinci olarak -0,42V ile -0,3V arasında yer alan ve $BH4^-$ hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan BH_3OH^- iyonunun oksidasyon piki olduğu düşünülen a3 piki görülmektedir. Gidiş yönünde son olarak −0,14V'da $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu düşünülen a2 piki yer almaktadır. Pd/C katalizörde omuz şeklinde olan a2 piki $Pd_{75}Cu_{25}$/C katalizörde belirgin bir pik haline gelmiş ve akım yoğunluğu 15mA/cm^2 'ye yükselmiştir. Son olarak dönüş yönünde -0,44V civarında adsorblanmış BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğu

düşünülen c1 piki görülmektedir. Bu pik Pd/C katalizöre göre daha yuvarlak ve daha küçük bir piktir.

4.2.3. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C alaşım katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları

Döngüsel voltametre ölçümleri için 180 °C'de pH:10 da 2 saat sürede hazırlanan ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümü yapılmış elde edilen grafik Şekil 4.21'de verilmiştir.

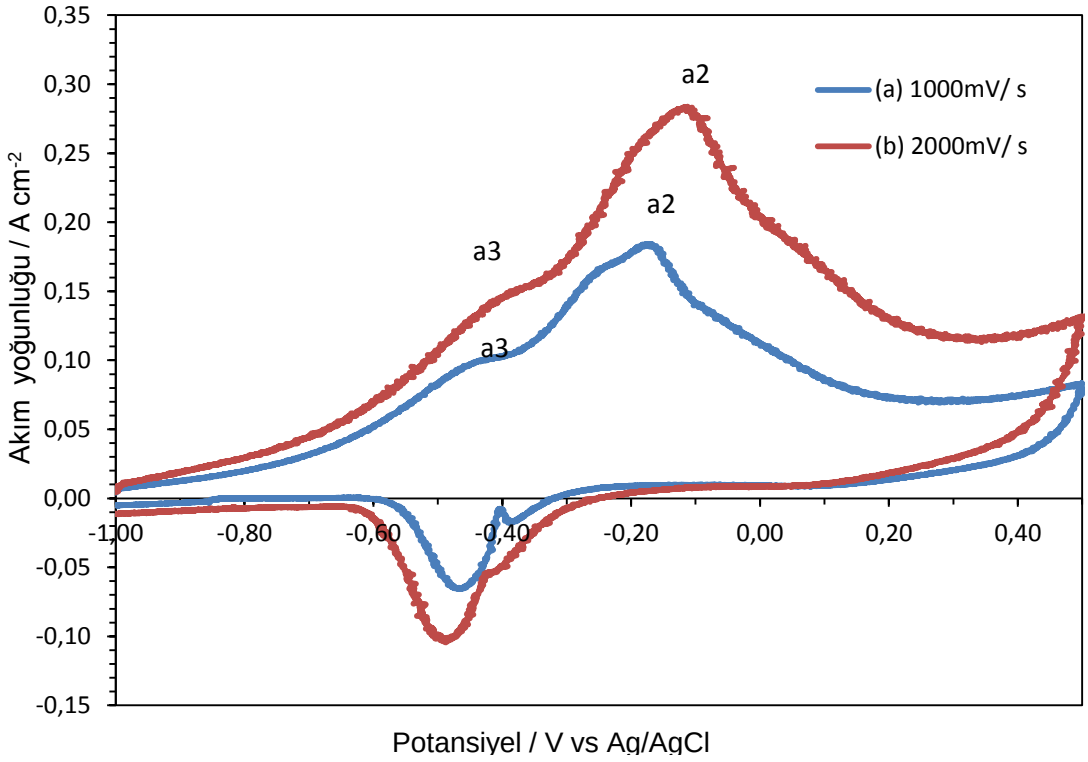


Şekil 4.21. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği

$Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün CV grafiği incelendiğinde $BH4^-$ hidrolizi ile oluşan hidrojenin oksidasyon piki olduğu düşünülen a1 pikinin -0,61 V pik potansiyelinde yer aldığı görülmüştür. Ancak a1 piki Pd/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlerindeki gibi büyük bir pik şeklinde değildir. Gidiş yönündeki ikinci pik -0,5 V ile -0,35 V arasında küçük bir omuz şeklindeki a3 pikidir. Gidiş yönündeki son oksidasyon piki -0,35V ile +0,2V arasında olan pik potansiyeli yaklaşık -0,13V olan a2 pikidir. Pik a2 nin H_2 oksidasyonu olmadan $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu düşünülmektedir. Pik a2 26 mA/cm^2 gibi oldukça yüksek bir akım yoğunluğu vermiştir. Son olarak dönüş

yönünde -0,4V civarında adsorblanmış BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğu düşünülen dik ve dar bir pik olan c1 piki görülmektedir.

Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C ile yüksek elektrokatalitik aktivite elde edilmiştir. Katalizörün yüksek tarama hızlarındaki performansını ve sodyum borhidrür miktarının elektrokatalitik aktiviteye olan etkisini incelemek için $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör ile yeni çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C elektrot ile 3M NaOH+0,03M $NaBH_4$ elektrolit konsantrasyonunda 1000mV s^{-1} ve 2000mV s^{-1} olmak üzere yüksek tarama hızlarında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümleri yapılmış elde edilen grafik Şekil 4.22'de verilmiştir.

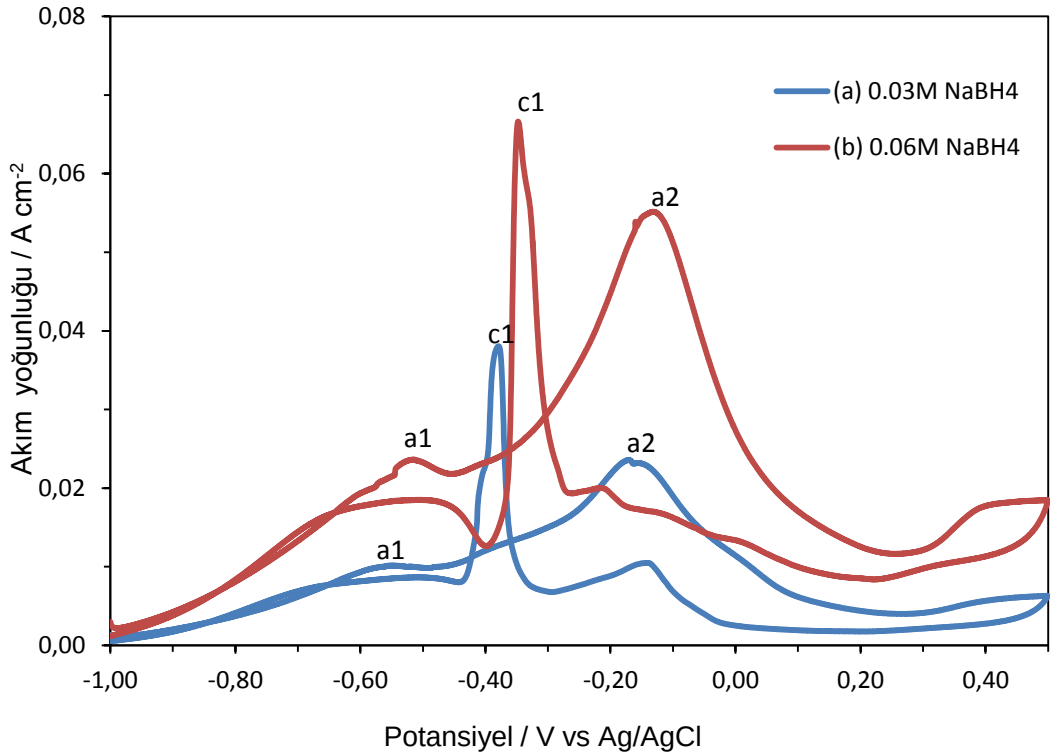


Şekil 4.22. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak (a)1000mV s^{-1} ve (b) 2000mV s^{-1} tarama hızlarında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında cv grafiği Elektrolit: 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH

Şekil 4.22 incelendiğinde her iki tarama hızında da iki pik görülmektedir. İlk pik BH_3OH^- iyonunun oksidasyon piki olduğu düşünülen a3 pikidir ve 1000mV s^{-1} ve 2000mV s^{-1} tarama hızları için -0,55V ile -0,3V potansiyel aralığında yer almaktadır. İkinci pik ise $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu düşünülen a2 pikidir ve 1000mV s^{-1} ve 2000mV s^{-1} tarama hızları için -0,17V ve -0,1V pik potansiyeline sahiptir. Tarama hızı arttıkça elde edilen akım yoğunluğunun arttığı ve pik potansiyellerinin pozitif bölgeye doğru kaydığı görülmektedir. Pik a2 için 1000mV s^{-1} tarama hızında

186mA/cm^2 (13 mA) ve 2000mV s^{-1} tarama hızında 285 mA/cm^2 (20 mA) olmak üzere çok yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.

Sodyum borhidrür miktarının elektrokatalitik aktiviteye olan etkisini incelemek için $Pd_{50}Cu_{50}$/C çalışma elektrodu ile 3M NaOH içinde 0,03M ve 0,06M $NaBH_4$ konsantrasyonunda CV ölçümleri yapılmıştır. Her iki konsantrasyon için 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında elde edilen sonuçların karşılaştırılması Şekil 4.23'de verilmiştir.

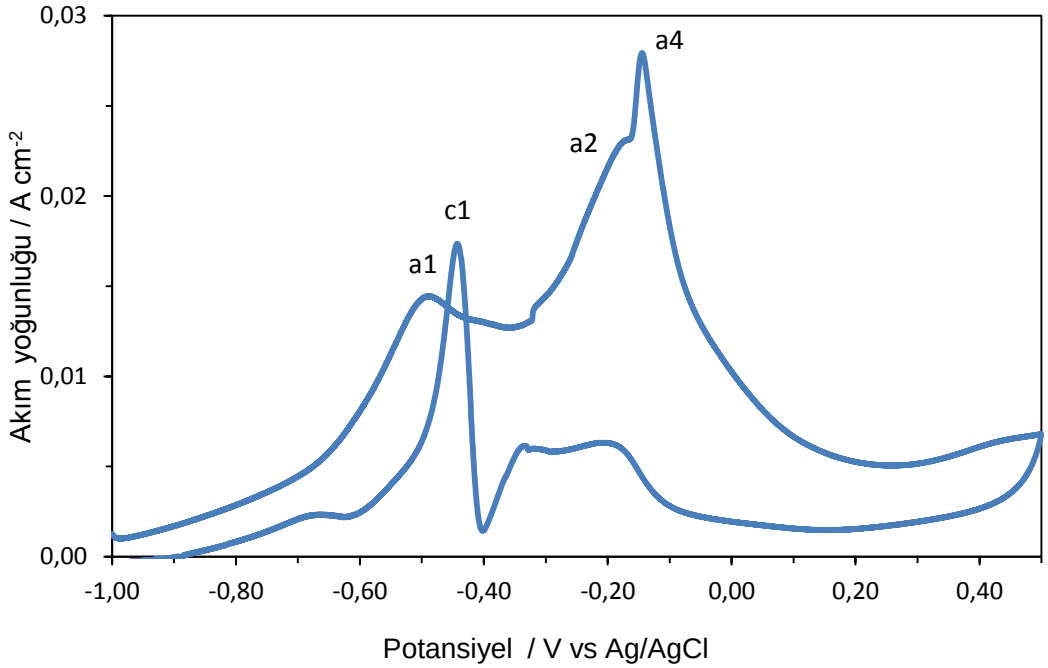


Şekil 4.23. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV grafiği. Elektrolit: (a) 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH (b) 0,06M $NaBH_4$ + 3 M NaOH

Şekil 4.23 İncelendiğinde 0,03 M $NaBH_4$ konsantrasyonunda $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu düşünülen a2 pikinin 24mA/cm^2 den 0,06 M $NaBH_4$ konsantrasyonunda 55 mA/cm^2 'ye çıktığı görülmektedir. Ayrıca $NaBH_4$ konsantrasyonu arttığında pik potansiyellerinin pozitif yöne doğru kaydığı görülmüştür. A2 nin pik potansiyeli -0,55V'dan -0,29V değerine kaymıştır. Pik a2'de $NaBH_4$ konsantrasyonu arttığında meydana gelen artış bu pikin direkt oksidasyon piki olduğunu göstermektedir (Kiran vd., 2010).

4.2.4. Poliol yöntemiyle üretilen ağırlıkça %20 $Pd_{25}Cu_{75}$/C alaşım katalizöre ait döngüsel voltametre sonuçları

Döngüsel voltametre ölçümleri için 180 °C'de pH:10 da 2 saat sürede hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizör kullanılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörün 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında Ag/AgCl, KCl referans elektroda karşı CV ölçümü yapılmış elde edilen grafik Şekil 4.24'de verilmiştir.



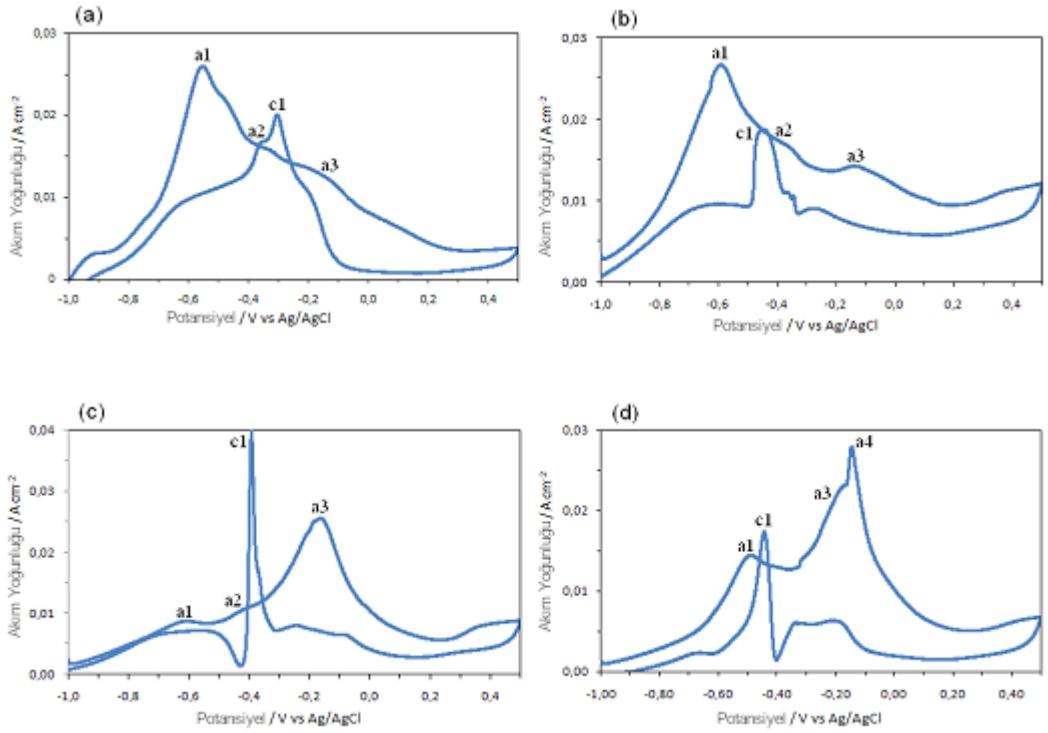
Şekil 4.24. Ağırlıkça %20 $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörün 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit kullanılarak 20 mV s^{-1} tarama hızında −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında CV grafiği

$Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörün CV grafiği incelendiğinde $BH4^-$ hidrolizi ile oluşan hidrojenin oksidasyon piki olduğu düşünülen a1 pikinin -0,7 V ile -0,43 V potansiyel aralığında yer aldığı görülmüştür. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizöründe küçük bir pik şeklinde olan a1 piki bu katalizörde daha belirgin bir hale gelmiş ve akım yoğunluğu artmıştır. Gidiş yönündeki ikinci pik -0,43 V ile -0,33 V arasında düz bir omuz şeklindeki a3 pikidir. Gidiş yönündeki 3. pik -0,325V ile +0,05V arasında yer alan pik potansiyeli yaklaşık -0,15V olan ve BH_4^- direkt oksidasyon piki olduğu düşünülen a2 pikidir. Pik a2'ye ait akım yoğunluğunun $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle kıyaslandığında azaldığı görülmüştür. $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizör ile diğer Pd-Cu/C katalizörlerinden farklı olarak a2 pikinin üstünde küçük sivri bir pik olan a4 piki görülmektedir. Bu pikin sadece en yüksek bakır oranına sahip olan bu katalizörde görülmesi bakır oksit oluşumunu

düşündürmüştür. Yi vd. (2011b) $Pt_{33}Cu_{67}$/C katalizörle borhidrür oksidasyonu için yaptıkları döngüsel voltametre çalışmalarında benzer bir piki -0,15V civarında görmüşler ve bu pikin CuO ve $Cu(OH)_2$ oluşumlarını gösterdiğini bildirmişlerdir. $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizöründe görülen a4 pikinin şekli ve pik potansiyelinin literatürdeki bu çalışma ile benzer olması nedeniyle bu pikin CuO ve $Cu(OH)_2$ oluşumlarını gösterdiğini sonucuna varılmıştır. Son olarak CV grafiğinde dönüş yönünde -0,44 V civarında adsorblanmış BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğu düşünülen dik ve dar bir pik olan c1 piki görülmektedir.

4.2.5. Pd/C ve Pd-Cu/C Alaşım katalizörlere ait döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırılması

Poliol yöntemiyle hazırlanan ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlere ait döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.25 de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Pd-Cu/C katalizörlerindeki Pd miktarı Pd/C katalizörden az olduğu halde BH_4^- direkt oksidasyon pikini gösteren a2 pikinin akım yoğunluğu tüm Pd-Cu/C katalizörleri için Pd/C katalizörden fazladır. Bu sonuç Pd-Cu bimetalik parçacıkların birlikte sinerjitik etkiyle BH_4^- elektrokimyasal oksidasyonunu arttırmasına bağlanmıştır (Yi vd., 2013). 4 katalizör içinde a2 piki için en yüksek akım yoğunluğuna $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle ulaşılmıştır. Bu nedenle BH_4^- elektrooksidasyonu için en yüksek katalitik aktiviteyi göstermesi beklenmektedir.



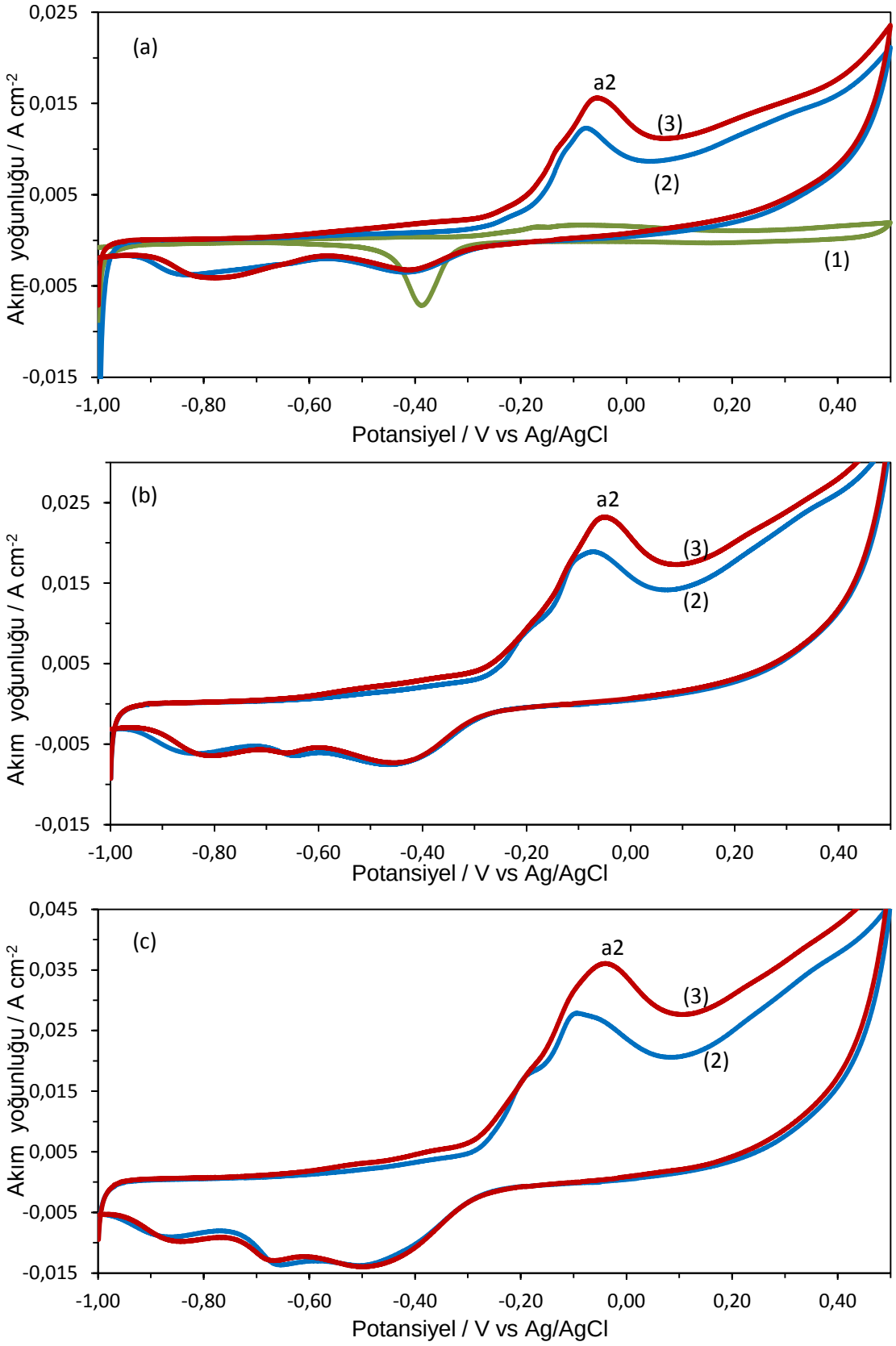
Şekil 4.25. Ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörlere ait döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırma grafiği

Benzer sonuçlar literatürde de bildirilmiştir. Yi ve çalışma arkadaşları DSBYP için Pt/C ve Pt-Cu/C katalizörleri anot katalizörü olarak hazırlamışlar ve elektrokimyasal karakterizasyonlarını yapmışlardır. Yaptıkları CV çalışmasında BH_4^- direkt oksidasyon pikini gösteren pikin akım yoğunluğunun tüm Pt-Cu/C katalizörleri için Pt/C katalizörden yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek akım yoğunluğuna benzer şekilde $Pt_{50}Cu_{50}$/C katalizörle ulaşılmıştır (Yi vd., 2011b).

4.2.6. $Pd_{50}Cu_{50}$/C Katalizöründe sodyum borhidrür oksidasyonuna tiyoürenin etkisinin incelenmesi

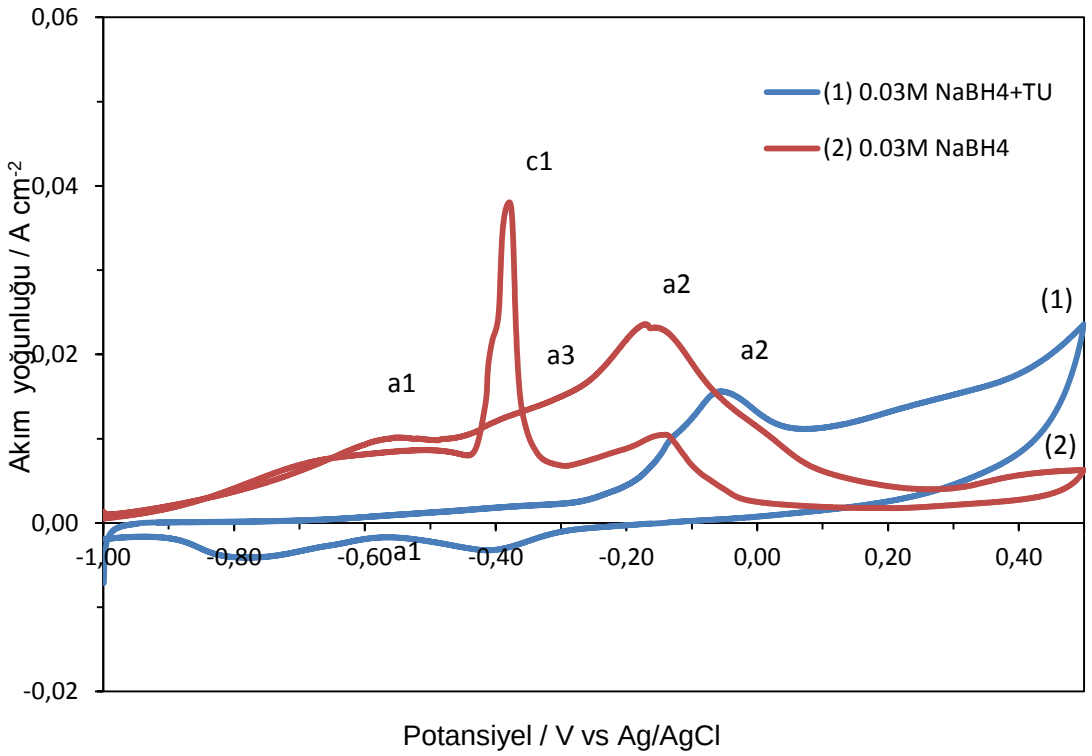
Tiyoüre ve tetraetilamonyum hidroksit gibi kimyasalların H_2 oluşum reaksiyonunu engellendiği bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda tiyoürenin iyonizasyon reaksiyonunu yavaşlattığı ($H_{ad} + OH^- \leftrightarrow H_2O + e^-$) ve H_2 oluşum reaksiyonunu ($2H_{ad} \leftrightarrow H_2$) engellediği bildirilmiştir (Gyenge, 2004). $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör üzerinde BH_4^- elektrooksidasyonuna tiyoürenin etkisi döngüsel voltametre çalışması ile incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan TU miktarı literatür değerlendirilerek belirlenmiştir. Martins vd. (2007) yaptıkları çalışmada TU/ $BH4^-$ oranı 0,6 olduğu durumda $BH4^-$ hidrolizi ve H_2 oluşumunun engellendiği ve $BH4^-$ direkt oksidasyonunun $8e^-$ prosesiyle gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bu nedenle TU miktarı bildirilen orana göre belirlenmiştir.

Şekil 4.26’ da 3M NaOH, 3 M NaOH+ 0,018M TU ve 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH + 0,018M TU elektrolit çözeltileri kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen CV grafikleri verilmiştir. 3 M NaOH+ 0,018M TU elektrolit çözeltisiyle elde edilen CV grafiği incelendiğinde TU’ nun -0,13V civarında omuz veren ve yaklaşık -0,1V pik potansiyeline sahip bir oksidasyon piki verdiği görülmektedir. 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH + 0,018M TU elektrolit çözeltisiyle elde edilen cv grafiği incelendiğinde -0,05V pik potansiyelinde tek bir pik oluştuğu görülmüş ve TU grafiğine benzer şekilde omuz veren bu pikin, tarama hızı arttıkça pozitif bölgeye doğru kaydığı görülmüştür. Bu pik $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğu düşünülen a2 pikidir.



Şekil 4.26. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında (a) 20 mV s^{-1} (b) 50 mV s^{-1} (c) 100 mV s^{-1} tarama hızlarında cv grafiği Elektrolit: (1) 3M NaOH (2) 3M NaOH +0,018M Tiyoüre ve (3) 0,03 M $NaBH_4$ + 3M NaOH +0,018M Tiyoüre

$BH4^-$ 'ün tiyoüre ile (Şekil 4.26-a) ve tiyoüresiz (Şekil 4.23-a) cv grafiklerinin karşılaştırma grafiği Şekil 4.27' de verilmiştir. Şekil 4.27 incelendiğinde tiyoürenin $BH4^-$ oksidasyon mekanizmasını basitleştirdiği görülmüştür. TU ilavesi ile elde edilen CV grafiğinde H_2 oksidasyonuna ait olan a1 ve BH_3OH^- oksidasyonuna ait olan a3 ve c1 piklerinin kaybolduğu a2 pikininde pozitif bölgeye (-0,05V) kaydığı görülmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde tiyoürenin $BH4^-$ hidroliz reaksiyonunu ve dolayısıyla H_2 oluşumunu engellediği $BH4^-$ direkt oksidasyonunu engellemediği görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde de bildirilmiştir (Gyenge 2004, Martins vd. 2007). Gyenge benzer şekilde tiyoüre ile yaptığı CV çalışmasında a1 a3 ve c1 piklerinin kaybolduğu ve sadece a2 pikinin oluştuğunu görmüş ve tiyoürenin seçici olarak hidrolizden sorumlu aktif merkezleri blokladığını ve bununda doğrudan bor hidrürlü yakıt pillerinde spesifik kapasiteyi (Ah/g_{NaBH4}) arttırdığını öne sürmüştür.



Şekil 4.27. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör kullanılarak −1 V ile 0,5 V potansiyel aralığında 20 mV s^{-1} tarama hızında cv grafiği. Elektrolit: (1) 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH +0,018M Tiyoüre (2) 0,03 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH

Ancak bu konuda farklı görüşler mevcuttur. Demirci (2007a) TU'nün elektrot yüzeyinde adsorblandığında aktif merkezleri bloke edebileceğini bununda M-H bağını ve dolayısıle H_2 oluşum hızını kısıtladığını öne sürmüştür. Ayrıca bu şekilde aktif merkezlerin borhidrür oksidasyonu içinde bloke olduğunu öne sürmüştür. Jamard vd. (2008) yaptıkları CV çalışmalarında direkt oksidasyon pikinin akım

yoğunluğunun TU konsantrasyonu arttıkça azaldığını ve polarizasyon deneylerinde güç yoğunluğunun %50 azaldığını görmüşlerdir. Şekil 4.27'de $BH4^-$ direkt oksidasyonunu gösteren a2 pikinin tiyoüre ilave edilmeden ve edildikten sonraki pik şiddetleri karşılaştırıldığında tiyoüre ilavesi ile a2 pikinin şiddetinin 24 mA/cm^2 den 16mA/cm^2 'ye düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca tiyoüresiz voltametre çekiminde ADG -1,0745V iken tiyoüre ilave edildikten sonra ADG değeri -0,75V'a düşmüştür.

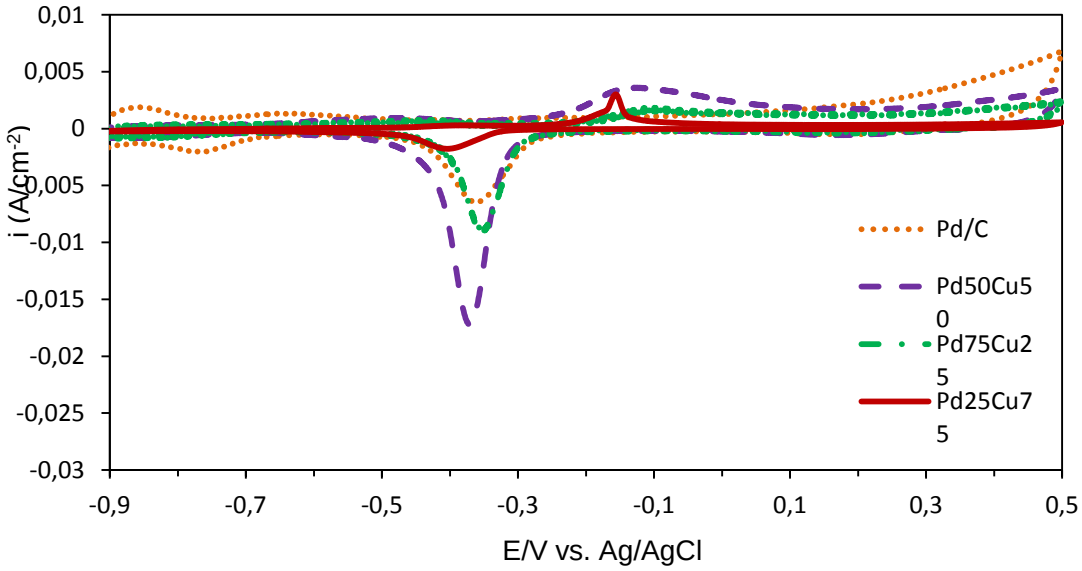
Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün tiyoüre ilavesi ile elde edilen döngüsel voltametre sonuçları değerlendirildiğinde Demirci'nin iddia ettiği gibi tiyoürenin katalizör yüzeyinde adsorblandığı ve hidrolizden sorumlu aktif merkezlerin yanında oksidasyondan sorumlu bazı aktif merkezleri de bloke ettiği görülmektedir.

$Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün TU ile döngüsel voltametre çalışması sonucunda elde edilen diğer sonuçta düşünüldüğü şekilde a2 pikinin $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olduğunu göstermesidir. Elektrolite TU ilavesi ile H_2 oksidasyonuna ait olan a1 ve BH_3OH^- oksidasyonuna ait olan a3 ve c1 piklerinin kaybolduğu halde $BH4^-$ direkt oksidasyon piki olan a2 piki kaybolmamış sadece şiddeti azalmıştır.

4.2.7. Katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanının belirlenmesi

Poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin elektrokimyasal aktif yüzey alanları (ECSA) döngüsel voltametre yöntemiyle yüzey oksitlerinin indirgenme bölgesi dikkate alınarak hesaplanmıştır. Paladyum katalizörlerinin aktif yüzey alanları metal yüzeyinde oluşan ilk PdO tabakasının indirgenmesi ile elde edilen elektriksel yükün hesaplanması ile karakterize edilir (Simo˜es vd., 2009). Literatürde ilk PdO tabakasının indirgenmesi ile oluşan yük yoğunluğu 424 $\mu C\ cm^{-2}$ olarak bildirilmiştir. Şekil 4.28'de Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin -1 V ile 0,5 V aralığında 20 $mV\ s^{-1}$ tarama hızında N_2 ile doyurulmuş 3 M NaOH çözeltisi kullanılarak elde edilien döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırma grafiği görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Pd-Cu/C katalizörleri yüzey oksit tabakasının indirgenmesi için ortak bir potansiyel bölgesi göstermektedir. Bakır içeriği arttıkça pik potansiyelinin bakır oksit indirgenme pikinin oluştuğu daha negatif bölgeye doğru kaydığı görülmüştür. Aktif yüzey alanı voltagram üzerindeki oksit indirgenme bölgesinin integrasyonu ile sağlanır. Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C and $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörleri için hesaplanan ECSA değerleri sırasıyla 591 $cm^2\ mg^{-1}$, 730 $cm^2\ mg^{-1}$, 1849 $cm^2\ mg^{-1}$ ve 483 $cm^2\ mg^{-1}$' dir. En düşük yüzey alanına bakır içeriğinin en yüksek olduğu $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizörde ulaşılmıştır. Gidiş yönünde -0,15V civarında

küçük bir bakır oksit piki görülmüştür. Bakır oksit oluşumunun yüzey alanını azalttığı düşünülmüştür. 4 elektrokatalizör arasında $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör en yüksek ECSA değerine sahiptir. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün sahip olduğu yüksek yüzey alanı TEM analizinde görüldüğü gibi karbon üzerine yüklenen PdCu nanoparçacıklarının en küçük tane boyutuna ve homojen dağılıma sahip olması ile açıklanabilir.

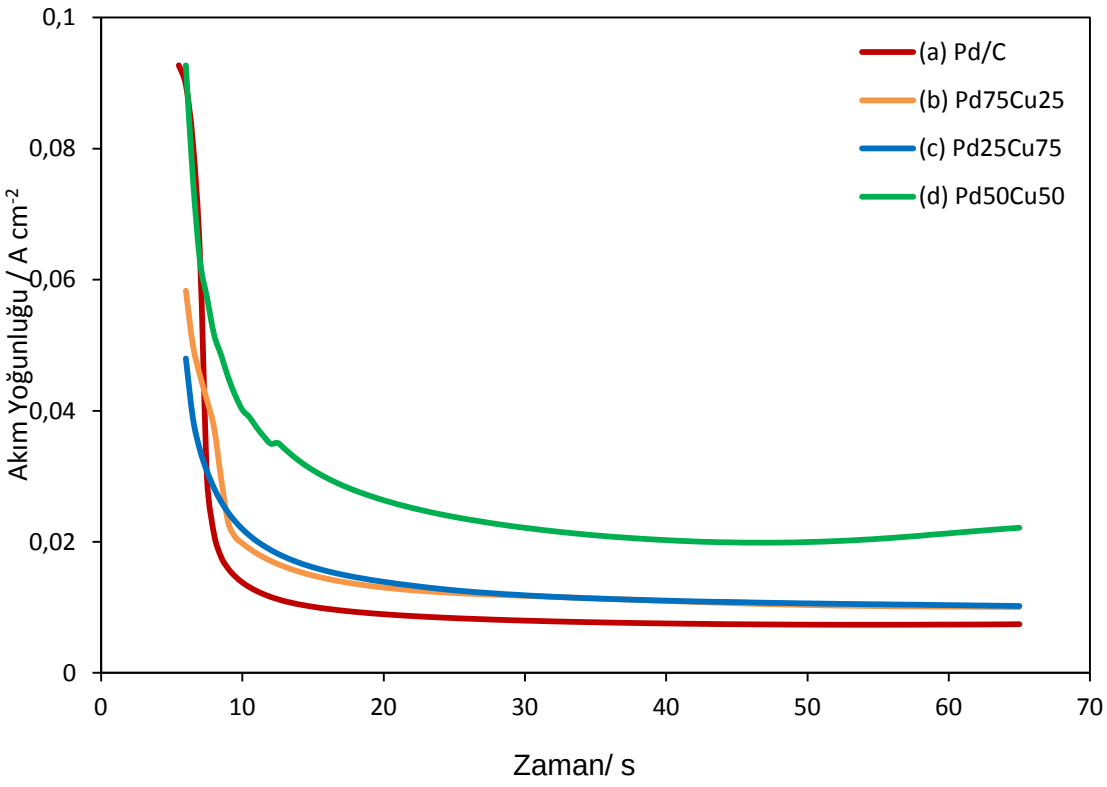


Şekil 4.28. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin -1 V ile 0,5 V aralığında 20 mV s^{-1} tarama hızında N_2 ile doyurulmuş 3 M NaOH çözeltisi kullanılarak elde edilien döngüsel voltametre sonuçlarının karşılaştırma grafiği

4.2.8. Kronoamperometre çalışmaları

Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C and $Pd_{25}Cu_{75}$/C elektrotlarının 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit çözeltisi içinde -1,2 V ile -0,2V potansiyel adımında Ag/AgCl KCl Referans elektroda kronoamperemetre sonuçlarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.29' da verilmiştir. Şekil 4.29'dan da görüldüğü üzere katalizörlerin tümü için zamanla akım yoğunluğunda bir düşüş gözlenmiştir. Başlangıç aşamasında (t <5s) Pd/C ve $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörleri en yüksek (93 mA cm^{-2}) akım yoğunluğuna sahiptirler. Pd/C katalizörün 3sn içinde akım yoğunluğu hızlı bir şekilde 13 mA cm^{-2} 'ye düşmüştür ve katalizör kararlı hale 15sn sonunda varmıştır. Pd-Cu/C katalizörlerinde de başlangıçta akımlarında bir düşüş gözlenmiştir. Ancak Pd-Cu/C katalizörlerinin akım yoğunluklarındaki azalma Pd/C katalizöre göre çok daha yavaş gerçekleşmiştir. 60 sn boyunca potansiyel uygulanmasından sonra en yüksek akım yoğunluğu 22 mA cm^{-2} olarak $Pd_{50}Cu_{50}$/C elektrot ta ölçülmüştür. Bunu sırasıyla 10,2 mA cm^{-2} ile $Pd_{25}Cu_{75}$/C katalizör, 10 mA cm^{-2} ile $Pd_{75}Cu_{25}$/C katalizör ve 7 mA cm^{-2} ile Pd/C takip etmiştir.

$Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör dört katalizör içinde en yüksek performansı, Pd/C katalizör ise en düşük performansı göstermiştir. Kronoamperemetre sonuçları da bakır ile alaşım yapılmasının paladyumun BH_4^- elektrooksidasyon aktivitesini büyük ölçüde arttırdığını göstermiştir.



Şekil 4.29. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörlerinin 0,03 M NaBH4 + 3 M NaOH elektrolit çözeltisi içindeki kronoamperemetre sonuçlarının karşılaştırma grafiği Potansiyel adım: -1,2 V'dan -0,2V'a kadar Referans elektrot Ag/AgCl KCl

4.3. Yakıt Pili Performans Testleri

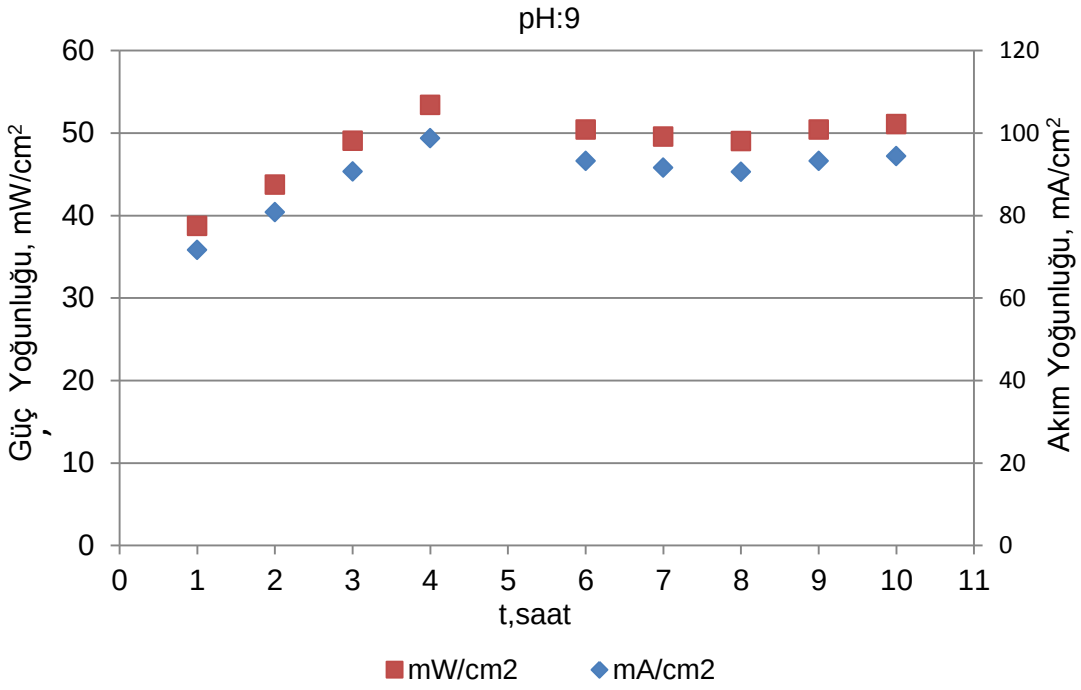
4.3.1. Anot testleri

Bu tez kapsamında üretilen katalizörler öncelikle ICP, XRD, CV vb. yöntemler ile karakterize edildikten sonra uygun görülenlerin yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan elektrotlar ve membran yöntem bölümünde belirtildiği şekilde hazırlanıp hücreye yerleştirilmiştir. Testlere başlamadan önce 2 M NaOH ile 65^{o}C'de 2 saat boyunca şartlandırma yapılmıştır. Performans test koşullarının belirlenmesi için yakıt derişimi, yakıt debisi, oksitleyici debisi ve test sıcaklığının performansa etkisi gerçekleştirilen bir proje kapsamında (TÜBİTAK 1001-109M241) incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Performans testleri bu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yakıt olarak 3 ml/dak debide 6 M NaOH içindeki 1 M $NaBH_4$ çözeltisi ve oksitleyici olarak 0,2 l/dak debide oksijen kullanılmıştır. Tüm deneylerde hücre sıcaklıkları 60^{o}C'de, katot nemlendirici sıcaklıkları 65^{o}C ve hat sıcaklıkları 70^{o}C'de sabit tutulmuştur.

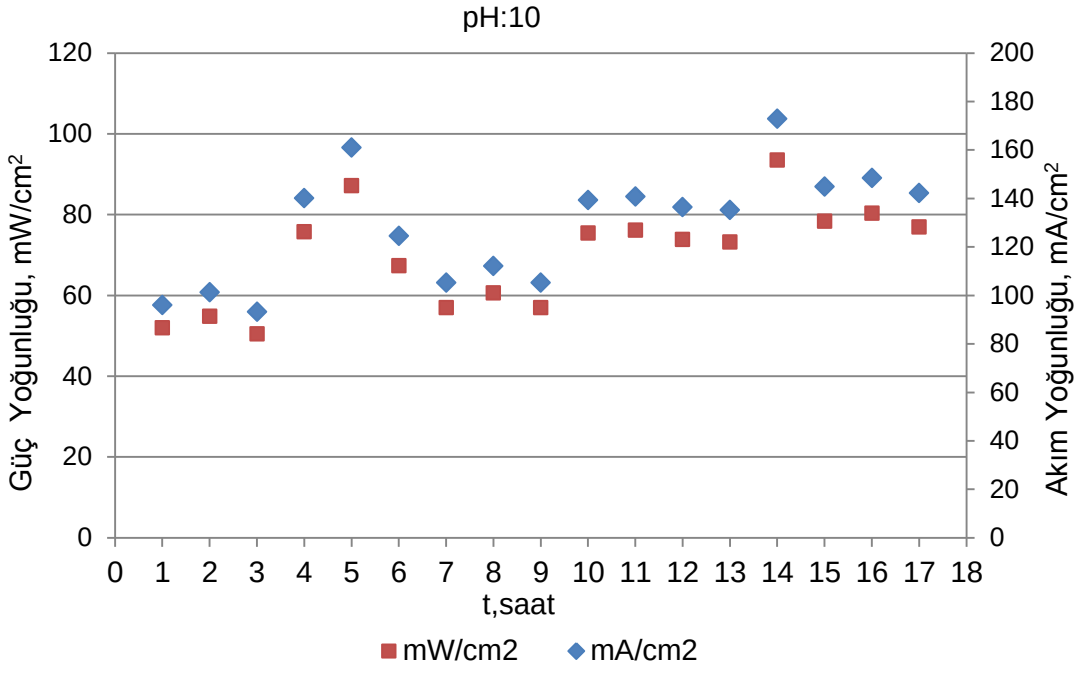
Tüm testlerde anot ve katot elektrotları katalizör yükleme miktarı 0,5 mg/cm^2 olacak şekilde hazırlanmış katot tarafında Ağ. % 20'lik ticari Pt/C (ETEK) katalizörü kullanılmıştır. Testlere performans artışı sabit kalana veya sonlanana kadar devam edilmiş (ortalama 2-4 gün boyunca) ve her saat veri alınarak performans grafiği oluşturulmuştur.

4.3.1.1. Farklı pH değerlerinde hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının incelenmesi

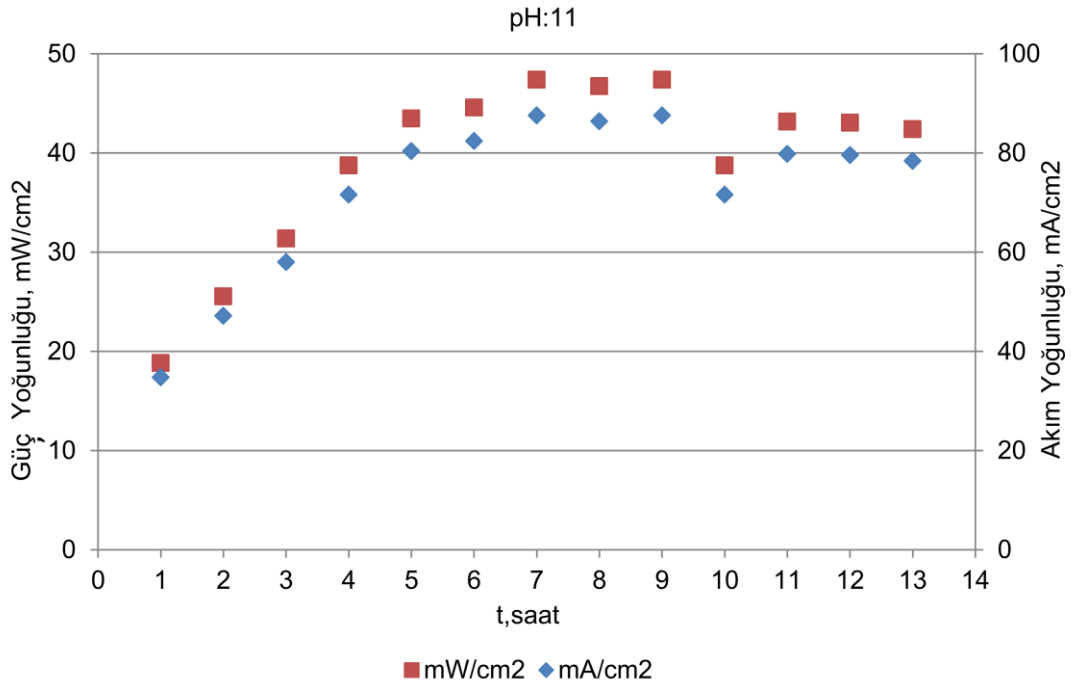
Katalizör hazırlama aşamasında çözelti pH'sının katalizörün borhidrür oksidasyon aktivitesine etkisinin incelenmesi amacıyla pH9, pH10, pH11' de hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin anot performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30 Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de 0,5V'da pH=9, pH=10 ve pH=11'de 180^{o}C'de 2 saat süreyle hazırlanan katalizörlerin akım ve güç yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Grafikler incelendiğinde akım ve güç yoğunluğu değerleri her üç katalizör için de belirli bir süre artış göstermekte ve bir süre sonra kararlı hale gelmektedir. 3 farklı pH değerinde üretilen katalizörlerin zamanla akım ve güç yoğunluğundaki davranışları benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.30. pH 9'da hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi



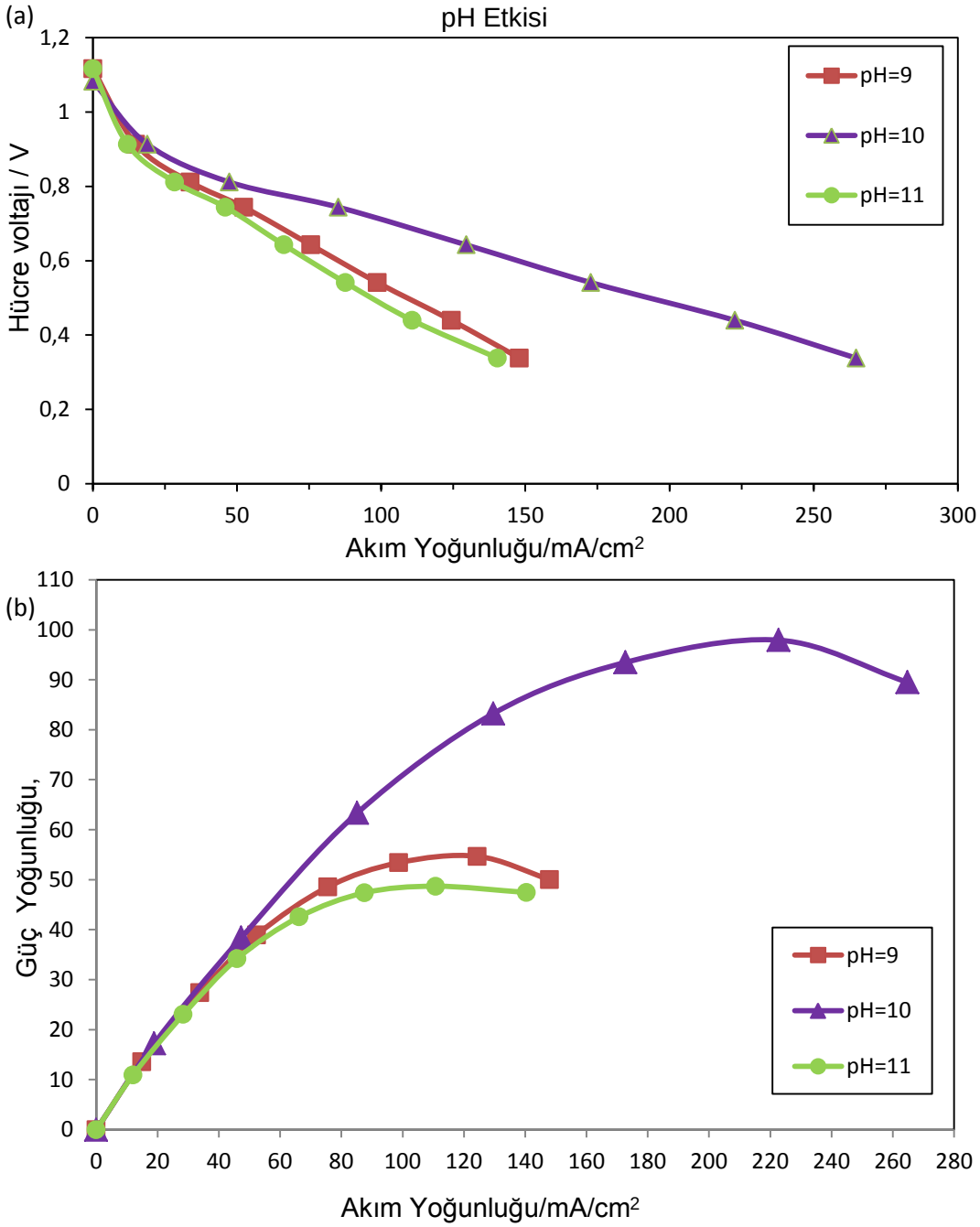
Şekil 4.31. pH=10'da hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi



Şekil 4.32. pH 11 de hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi

Farklı pH değerlerinde üretilen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin performans test sonuçlarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.33 de verilmiştir. Ayrıca bu katalizörlerle ulaşılan maksimum akım ve güç yoğunluğu değerleri ile parçacık boyutlarının karşılaştırması tablo 4.6' da verilmiştir.

Şekil 4.33'de görüldüğü gibi tüm pH değerleri için gerilim değerleri akım yoğunluğu ile azalmaktadır. Bu azalma pH=10'da en az, pH=11'de en fazladır. 3 farklı pH değerinde elde edilen güç yoğunluğu değerleri incelendiğinde 3,5 nm ile en küçük tanecik boyutunun elde edildiği pH=10'da en yüksek güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. En düşük güç yoğunluğu 5,4nm ile en büyük tanecik boyutunun elde edildiği pH=11 de hazırlanan katalizörle elde edilmiştir. pH=9 da üretilen katalizörün tane boyutu pH=11'den bir miktar küçüktür. pH değerinin artmasıyla tane boyutunun önce azaldığı daha sonra da arttığı görülmüştür. Performans da buna paralel olarak önce artmış daha sonra da azalmıştır. pH=9, pH=10 ve pH=11 de sırasıyla maksimum 55, 98 ve 48 mW/cm^2 güç yoğunluklarına ulaşılmıştır (Tablo 4.6).



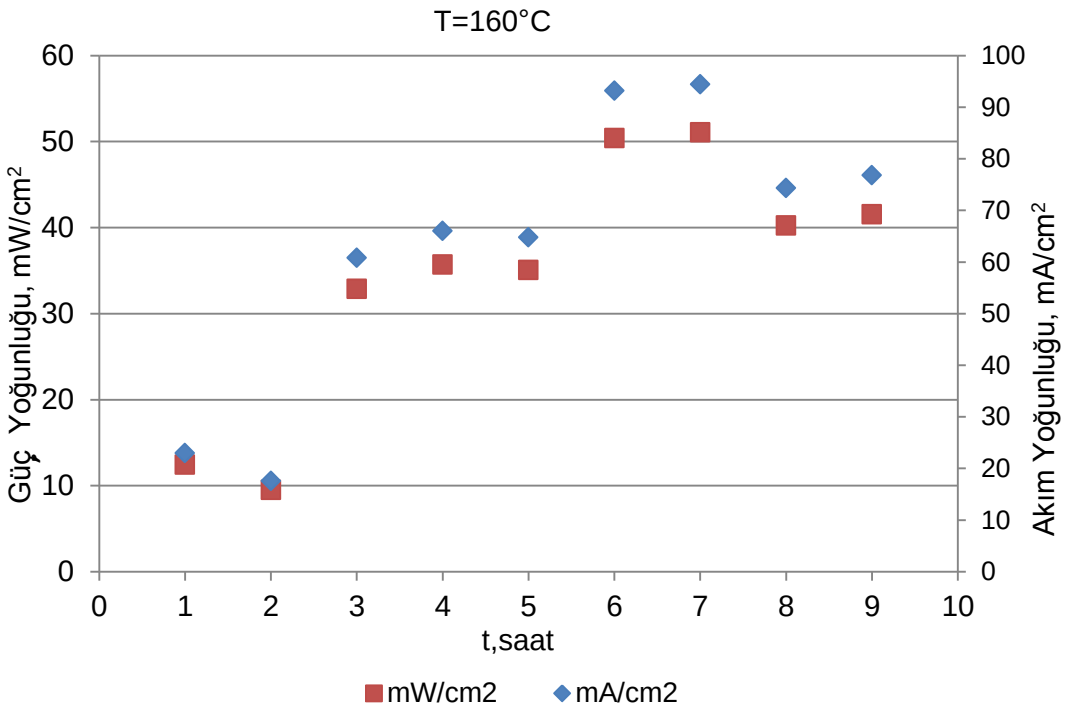
Şekil 4.33. Farklı pH değerlerinde üretilen $Pd_{50}Cu_{50}/C$ katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması (a) Hücre polarizasyon eğrileri (b) Güç yoğunluğu eğrileri

Tablo 4.6. Farklı pH değerlerinde üretilen katalizörlerin yakıt pili test sonuçlarının karşılaştırılması

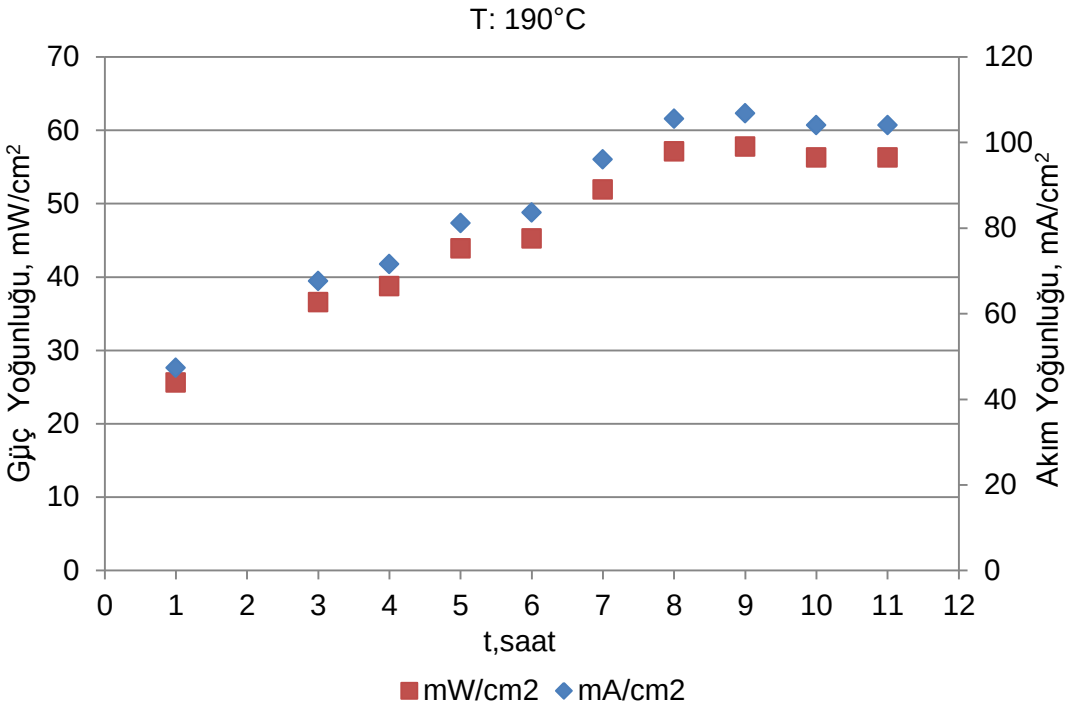
pH	Akım yoğunluğu, mA/cm^2	Güç yoğunluğu, mW/cm^2	TEM Partikül boyutu, nm
9	124	55	4,5
10	223	98	3,5
11	110	48	5,4

4.3.1.2. Farklı sıcaklıklarda poliol yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin performanslarının incelenmesi

Katalizör hazırlama aşamasında reaksiyon sıcaklığının katalizörün borhidrür oksidasyon aktivitesine etkisinin incelenmesi amacıyla T=160°C, T=180°C, T=190°C' de hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin anot performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de 0,5V'da pH=10'da 2 saat süreyle 160°C ve 190°C sıcaklıklarında hazırlanan katalizörlerin akım ve güç yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Grafikler incelendiğinde farklı pH'larda hazırlanan katalizörlerde olduğu gibi akım ve güç yoğunluğu değerleri her üç katalizör için de belirli bir süre artış göstermekte ve bir süre sonra stabil hale gelmektedir. 3 farklı sıcaklık değerinde üretilen katalizörlerin zamanla akım ve güç yoğunluğundaki davranışları benzerlik göstermektedir.

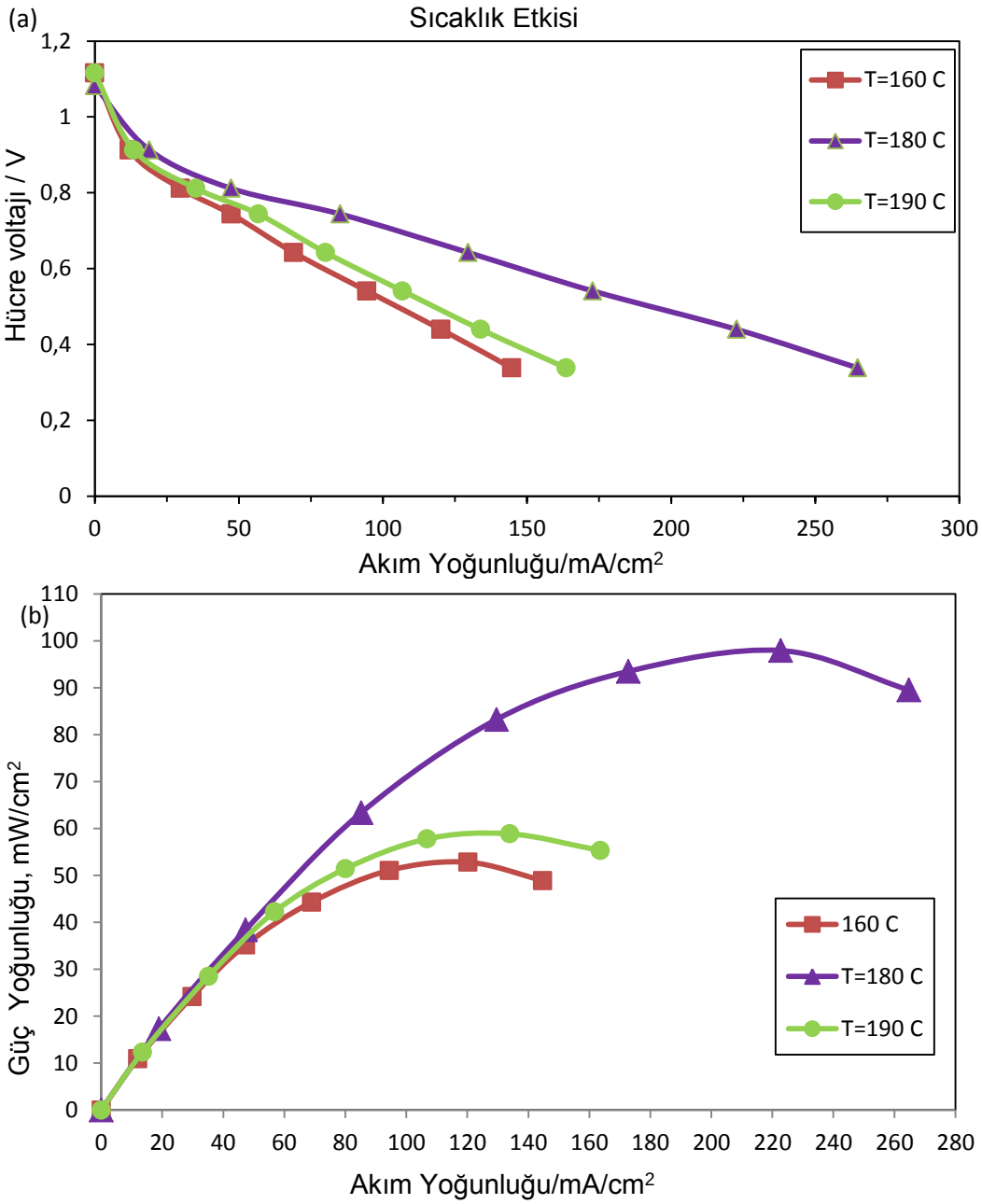


Şekil 4.34. T=160°C de hazırlanan ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi



Şekil 4.35. T=190 °C de hazırlanan ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi

Farklı sıcaklıklarda üretilen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin performans test sonuçlarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.36'da verilmiştir. Ayrıca bu katalizörlerle ulaşılan maksimum akım ve güç yoğunluğu değerleri ile parçacık boyutlarının karşılaştırması tablo 4.7' de verilmiştir. Şekil 4.36'da görüldüğü gibi tüm sıcaklıklar için gerilim değerleri akım yoğunluğu ile azalmaktadır. Bu azalma 180 °C de en az, 160 ^{o}C'de en fazladır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunluğu değerleri incelendiğinde en düşük sıcaklık olan 160 ^{o}C de en büyük tane boyutuna (4,7 nm) ve dolayısıyla en düşük güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. pH etksine benzer olarak sıcaklığın değerinin artmasıyla tane boyutunun önce azaldığı daha sonra da arttığı görülmüştür Sıcaklığın 180^{o}C yükseltilmesiyle tane boyutu 3,5 nm'ye düşmüş ancak sıcaklık sıcaklık 190^{o}C yükseltildiğinde tane boyutu tekrar 4,2 nm'ye yükselmiştir. 3,5 nm ile en küçük tanecik boyutunun elde edildiği 180 ^{o}C'de en yüksek güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. 160 ^{o}C, 180 ^{o}C ve 190 ^{o}C sıcaklıklarda sırasıyla maksimum 52, 98 ve 59 mW/cm^2 güç yoğunluklarına ulaşılmıştır (Tablo 4.7).



Şekil 4.36. Farklı sıcaklıklarda üretilen Pd-Cu/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması (a) Hücre polarizasyon (b) Güç yoğunluğu eğrileri

Tablo 4.7. Farklı sıcaklıklarda üretilen katalizörlerin yakıt pili test sonuçlarının karşılaştırılması

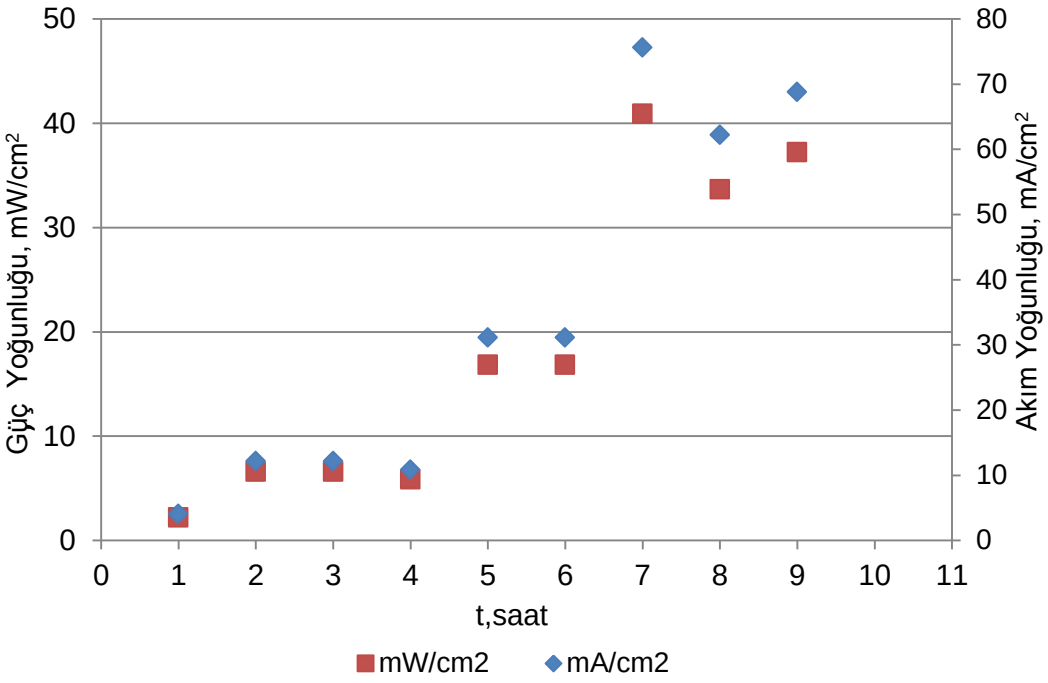
T/ ^{o}C	Akım yoğunluğu, mA/cm^2	Güç yoğunluğu, mW/cm^2	TEM Partikül boyutu, nm
160^{o}C	120	52	4,7
180^{o}C	223	98	3,5
190^{o}C	134	59	4,2

4.3.1.3. Farklı öncüllerle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin performanslarının incelenmesi

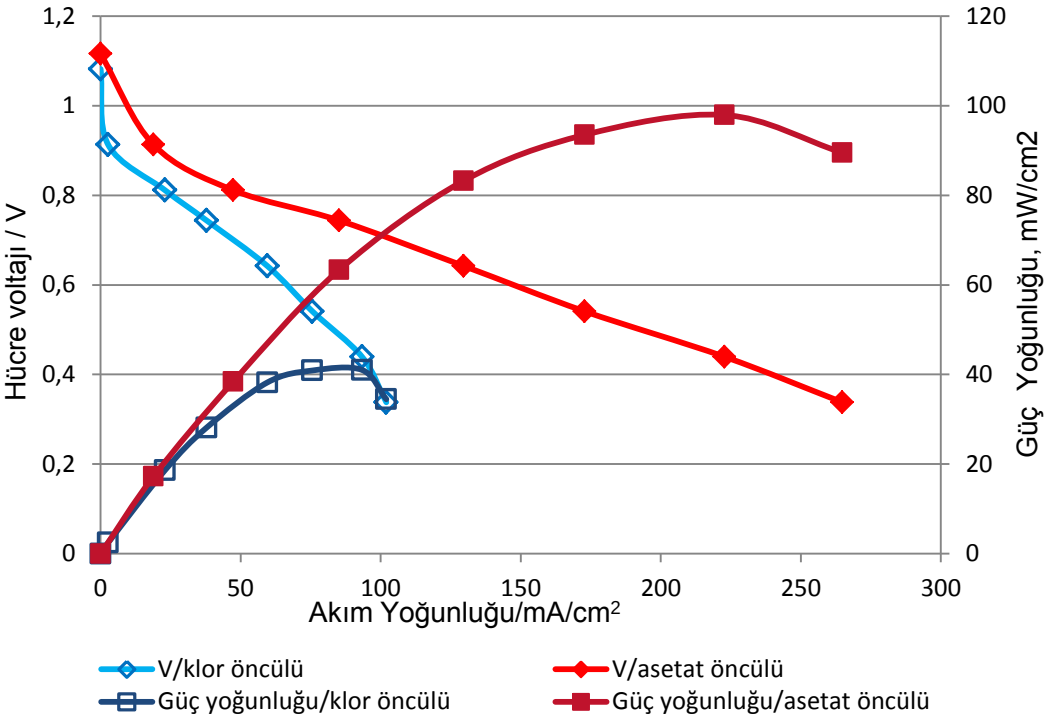
Katalizör üretiminde kullanılan pH ve sıcaklığın borhidrür oksidasyon aktivitesine etkisinin incelendiği performans test sonuçları katalizör üretiminde en uygun pH değerinin 10 sıcaklığın ise 180^{o}C olduğunu göstermiştir. Katalizörün performansına kullanılan öncülün etkisinin incelenmesi amacıyla pH=10 da 180^{o}C'de 2 saat süreyle klor öncülleri kullanılarak $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü hazırlanmış, ICP ve XRD analizlerinden sonra elektrotlar hazırlanarak diğer katalizörlerle aynı koşullarda performans testi yapılmıştır.

Şekil 4.37' de klor öncülü kullanılarak hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün akım ve güç yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.37 incelendiğinde diğer katalizörlerde olduğu gibi akım ve güç yoğunluğu değerleri belirli bir süre artış göstermekte ve bir süre sonra stabil hale gelmektedir. Şekil 4.38'de asetat ve klor öncülleri ile hazırlanan katalizörlerin performanslarının karşılaştırma grafiği verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere akım yoğunluğuyla potansiyel asetat öncülüne göre klor öncülüyle oldukça hızlı azalmıştır. Elde edilen güç yoğunluğuna bakıldığında asetat öncülüyle maksimum 98 mW/cm^2 elde edilirken klor öncülüyle maksimum 41 mW/cm^2 gibi oldukça düşük bir güç yoğunluğu elde edilmiştir. Tanecik boyutlarına bakıldığında klor öncülüyle elde edilen katalizör daha büyük (XRD sonucu 4,5nm) olması nedeniyle daha düşük performans vermesi beklenir. Ancak tanecik boyutu benzer hatta daha büyük olan ve farklı koşullarda asetat öncülüyle hazırlanmış katalizörlerle de klor öncülüyle hazırlanandan daha yüksek performans elde edilmiştir. Örneğin pH=11 de hazırlanan ve içlerindeki en büyük tane boyutuna (5,4 nm) sahip olan katalizör ile 49 mW/cm^2 güç yoğunluğu ve 110 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Altınçekiç ve Boz (2008) çalışmalarında polyol yöntemiyle nano boyutlu Cu/ZnO katalizörünü farklı tuzlarla hazırlamışlar ve etilen glikolde kaynatma ve saf alkolde yıkama ile nitrat ve klor gruplarının tamamen uzaklaştırılamadığını görmüşlerdir. Bu kapsamda klor tuzuyla elde edilen performans değerinin düşük olmasının parçacık boyutunun yanında, iyi bir şekilde yıkanmasına rağmen katalizörün yapısında klor gruplarının kalma ihtimalinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde klor öncülünün uygun bir başlatıcı olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.37. Klor öncülü ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişimi



Şekil 4.38. Farklı öncüllerle sentezlenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması

4.3.1.4. PdCu alaşımındaki bakır miktarının etkisinin incelenmesi

Pd-Cu alaşımındaki bakır miktarının yakıt pili performansına etkisinin İncelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C alaşım katalizörleri poliol yöntemiyle hazırlanmış, ICP, XRD ve CV analizlerinden sonra elektrotlar hazırlanarak performans testleri yapılmıştır. Bu katalizörler kullanılarak yöntem bölümünde belirtildiği şekilde anot elektrotları 0,5mg/cm^2 katalizör yüklemesinde hazırlanmıştır. Katot elektrotları da belirtildiği şekilde 0,5mg/cm^2 katalizör yüklemesinde ETEK firmasından alınan ağırlıkça %20'lik Pt/C ticari katalizörü kullanılarak hazırlanmıştır. Performans testleri 60^{o}C'de 3ml/dk yakıt (6 M NaOH içindeki 1 M $NaBH_4$ çözeltisi) debisinde gerçekleşmiştir. Oksitleyici olarak oksijen kullanılmış ve 0,2 l/dk hızla hücreye beslenmiştir.

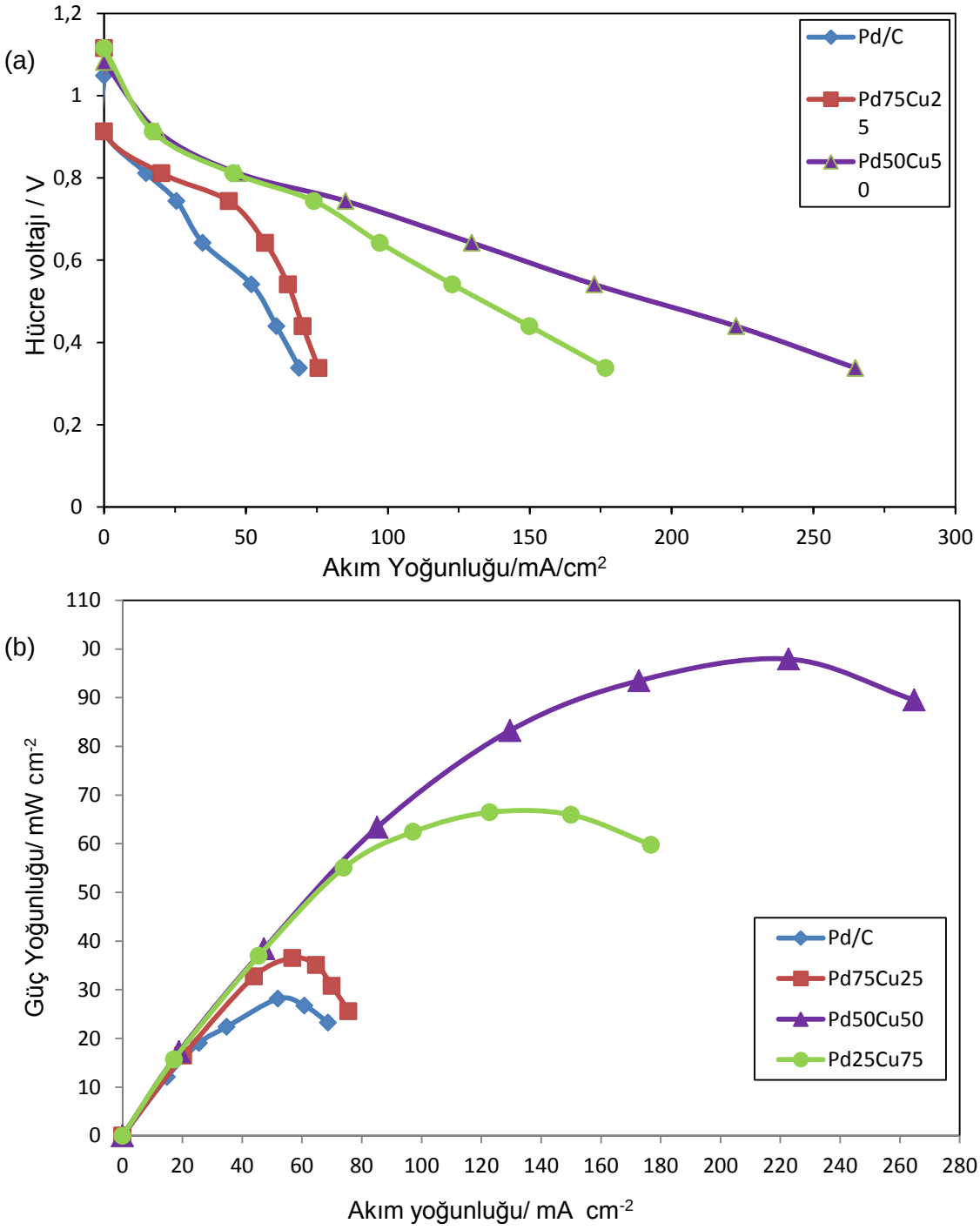
Açık devre gerilimi (ADG) ve güç yoğunluğu gibi temel performans parametreleri farklı bakır miktarlarındaki anot katalizörleri için Tablo 4.8' de özetlenmiştir. Tüm katalizörler için hücrenin açık devre gerilimi 1,1V civarındadır. Bu değer oksijenle çalışan doğrudan sodyum bor hidrürlü yakıt pilleri için standart hücre potansiyelinin altındadır. Benzer sonuçlar Chatenet vd. (2006) tarafından da bildirilmiştir. Düşük potansiyel muhtemelen BH_4^- iyonlarının ve hidrojenin anot tarafında aynı anda oksidasyonu sonucu oluşan karışım potansiyelinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.8. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörleriyle DBHYP'lerinde elde edilen temel performans parametreleri

Katalizör	Açık devre gerilimi(ADG)	Akım yoğunluğu (Acm^{-2})	Güç yoğunluğu (mW cm^{-2})	XRD Partikül boyutu, nm
Pd/C	1,0141	52	28	4,45
$Pd_{75}Cu_{25}$/C	1,0480	57	37	2,64
$Pd_{50}Cu_{50}$/C	1,1156	223	98	2,57
$Pd_{25}Cu_{75}$/C	1,0818	123	65	7,5

Tablo 4.8' de görüldüğü üzere tüm PdCu/C katalizörleri Pd/C katalizöründen daha yüksek açık devre gerilimi göstermiştir. Pd/C ve Pd-Cu/C katalizörleriyle DSBYP'lerinde elde edilen performans test sonuçlarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.39'da verilmiştir. Şekil 4.39'da görüldüğü üzere Pd/C katalizörü anot olarak kullanımı durumunda akım yoğunluğunun artması ile hücre gerilimi hızla düşmüştür. Buna karşın tüm Pd-Cu/C katalizörleri anot olarak kullanıldığında akım yoğunluğu

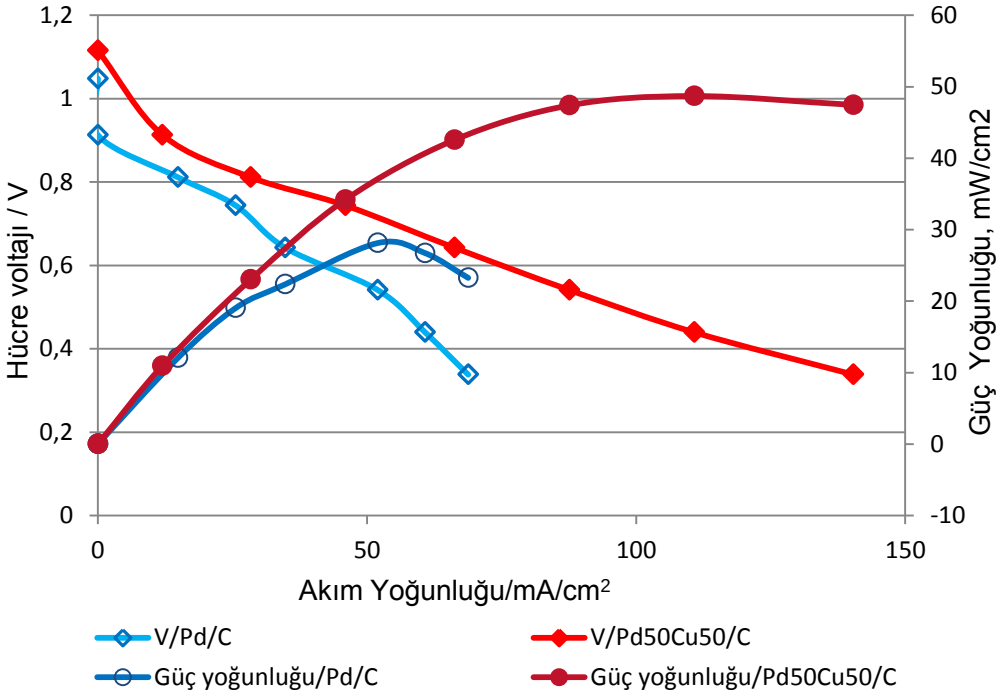
arttıkça voltaj daha yavaş bir şekilde düşmüştür. Ayrıca tüm Pd-Cu/C katalizörleri Pd/C katalizörden daha yüksek elektrokimyasal performans göstermiştir.



Şekil 4.39. DSBYP için Pd/C ve Pd-Cu/C anot katalizörlerinin (a) Hücre polarizasyon eğrileri (b) Güç yoğunluğu eğrilerinin karşılaştırılması

$Pd_{50}Cu_{50}/C$ katalizörün yakıt pilinde anot olarak kullanıldığı durumda en iyi performansa ulaşılmış ve maksimum 98 $mWcm^2$ güç yoğunluğu ve 223 $mAcm^2$ akım

yoğunluğu elde edilmiştir. Pd/C katalizör kullanımı durumunda elde edilen güç yoğunluğu 28mW/cm^2 dir. Pd/C ve $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün partikül boyutları karşılaştırıldığında $Pd_{50}Cu_{50}$/C 2,57nm ile partikül boyutu 4,5 nm olan Pd/C'dan oldukça küçüktür. $Pd_{50}Cu_{50}$/C gösterdiği yüksek performansın tanecik boyutunun küçük olmasından mı yoksa bakırla olan sinerjitik etkiden mi olduğunu anlamak için tanecik boyutu 5,4 nm olan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle performans test sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.40).



Şekil 4.40. Pd/C katalizörle parçacık boyutu daha büyük olan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün performanslarının karşılaştırılması

Şekilden 4.40'da görüldüğü üzere $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör ile partikül boyutu Pd/C katalizörden daha yüksek olduğu halde yaklaşık iki kat fazla akım ve güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde palladyum miktarı $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörde %50 oranında azalmasına rağmen doğrudan sodyum bor hidrür yakıt pilinde Pd/C katalizörden çok daha yüksek performans elde edilmiştir. Sonuçlar bakır miktarının %50 oranına kadar artırılmasının katalitik aktiviteyi sinerjetik olarak arttırdığını göstermiştir. Ancak bakır miktarının daha fazla arttırılması döngüsel voltametre de görüldüğü üzere CuO oluşumu nedeniyle katalitik aktivitede bir miktar azalmaya sebep olmuştur.

Doğrudan Sodyum Borhidrürlü yakıt pillerinde farklı anot katalizörleri için literatürde verilen performans değerlerinin kütlesel aktivite açısından karşılaştırılması Tablo 4.9 da verilmiştir. Test sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek performans $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle elde edilmiştir. 98 mW/cm^2 gibi yüksek bir güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Özellikle kullanılan katalizör miktarı (0,5 mg/cm^2) literatürle karşılaştırıldığında çok düşüktür (Tablo 4.9). Bu nedenle $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle 196 W/g gibi çok yüksek bir kütlesel aktiviteye ulaşılmıştır.

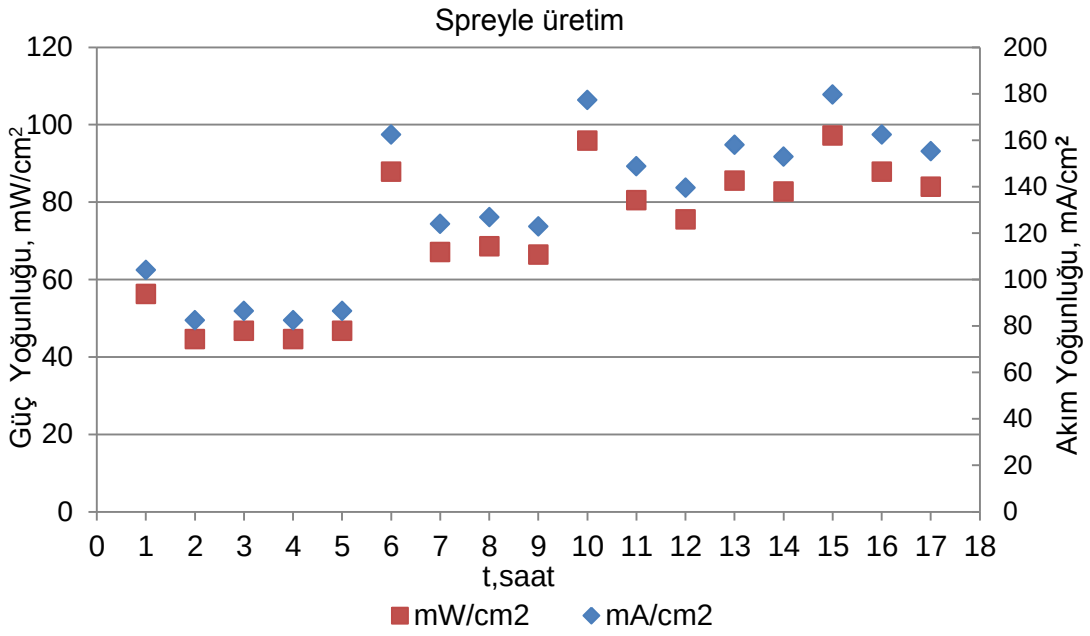
Tablo 4.9. DSBYP anot katalizörlerinin performansının kütlesel aktivite açısından karşılaştırılması

Anot	Katot	Membran	Anolit	Katolit	Güç yoğunluğu (mW cm^{-2})	T(°C)	Kütlesel aktivite W g^{-1} (anot katalizör)	Ref.
Pd/C (2 mg Pt cm^{-2})	Pt/C (2 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	%5 $NaBH_4$ + %10 NaOH	O_2: Akışhızı: 0,2 l min^{-1}	89,6	85	44,8	Cheng vd. 2006a
Pt/C (1 mg Pt cm^{-2})	Pt/C (1 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 212	%5 $NaBH_4$ + %10 NaOH	O_2 akış hızı: 0,1 l min^{-1} 2 atm	100	60	100	Geng vd. 2008
Ni/C (2 mg Pt cm^{-2})	Pt/C (2 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	%5 $NaBH_4$ + %10 NaOH	O_2: Akışhızı: 0,2 l min^{-1}	40,5	85	20,25	Cheng vd. 2006a
Os/C (1 mg Os cm^{-2})	Pt black (4 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	2 M $NaBH_4$ + 2 M NaOH	O_2: Akışhızı: 0,2 l min^{-1}	69	60	69	Lam vd. 2008
Pt–Ni/C(1:1) (5 mg metal cm^{-2})	Pt/C (4 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	0,5M $NaBH_4$ + 2 M NaOH	O_2:Akışhızı: 1,25 l min^{-1}	53	60	10,6	Gyenge vd. 2006
$Pt_{67}Sn_{33}$/C (0,9 mg metal cm^{-2})	Pt/C (0,9 mg metal cm^{-2})	Nafion 117	1 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH	2 M H_2O_2 + 0,5 M H_2SO_4	91,5	25	101,7	Yi vd. 2013
Au–Pd/C(1:1) (5 mg metal cm^{-2})	Pt/C (4 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	2 M $NaBH_4$ + 2 M NaOH	O_2: Akışhızı: 0,2 l min^{-1}	47	60	9,4	Atwan vd. 2006
Ni+Pd/C (15 mg metal cm^{-2})	Pt/C (1 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 112	%10 $NaBH_4$ + %20 NaOH	Hava	250	60	16,7	Li vd. 2006
$Au_{58}Ni_{42}$/C (0,9 mg metal cm^{-2})	Au/C (0,9 mg Au cm^{-2})	Nafyon 117	1 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH	2 M H_2O_2 + 0,5 M H_2SO_4	45,7	20	50,8	He vd., 2011b
$Au_{67}Cu_{33}$/C (0,9 mg metal cm^{-2})	Au/C (0,9 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	1 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH	2 M H_2O_2 + 0,5 M H_2SO_4	51,8	20	57,6	Yi vd. 2011a
$Pt_{50}Cu_{50}$/C (0,9 mg metal cm^{-2})	Pt/C (0,9 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 117	1 M $NaBH_4$ + 3 M NaOH	2 M H_2O_2 + 0,5 M H_2SO_4	71,6	25	79,6	Yi vd. 2011b
$Pd_{50}Cu_{50}$/C (0,5 mg metal cm^{-2})	Pt/C (0,5 mg Pt cm^{-2})	Nafyon 115	1 M $NaBH_4$ + 6 M NaOH	O_2: Akışhızı: 0,2 l/ dk	98	60	196	Behmenyar ve Akın 2014

4.4.1.5. Sprey yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün performansının incelenmesi

Sprey yöntemi ile hazırlanan tane boyutu 3,3 nm olan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün borhidrür oksidasyon aktivitesinin incelenmesi için performans testi yapılmıştır. Üretim yönteminin katalizörün aktivitesine etkisinin incelenmesi amacıyla sonuçlar poliol yöntemiyle hazırlanan en yüksek performansı veren katalizörle karşılaştırılmıştır.

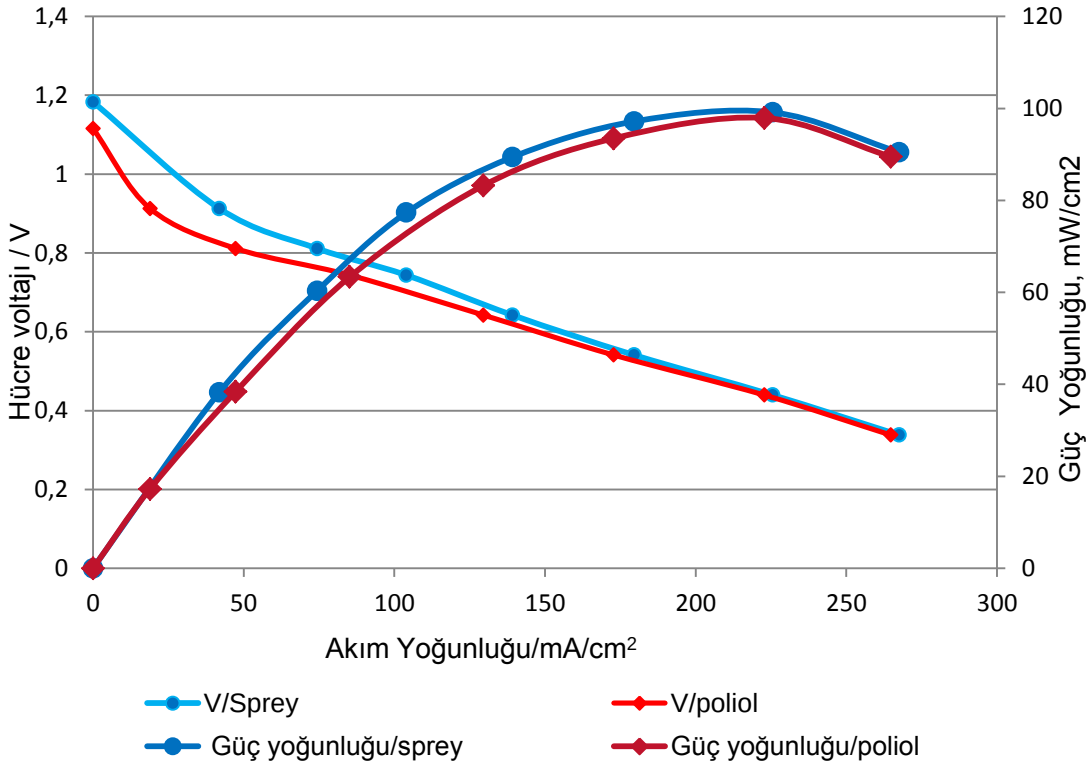
Şekil 4.41'de sprey yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün akım ve güç yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.41 incelendiğinde poliol yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde olduğu gibi akım ve güç yoğunluğu değerleri belirli bir süre artış göstermiş ve bir süre sonra stabil hale gelmiştir.



Şekil 4.41. Sprey yöntemi ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün güç ve akım yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.42' de sprey yöntemi ile hazırlanan katalizörün performansının poliol yöntemiyle hazırlanan (pH=10, 180 ^{o}C ve 3,5nm) katalizörle karşılaştırma grafiği verilmektedir. Şekil 4.42 incelendiğinde sprey yöntemiyle elde edilen açık devre geriliminin (ADG: 1,183V) poliol yöntemiyle üretilenden (ADG: 1,1156) daha yüksek olduğu görülmektedir. Sprey yöntemiyle üretilen katalizörle düşük akımlarda gerilimdeki azalma poliol yöntemiyle hazırlanana göre daha yavaştır. Akım-güç yoğunluğu eğrisi karşılaştırıldığında sprey yöntemiyle elde edilen güç yoğunluğu değerlerinin poliol yöntemine göre bir miktar fazla olduğu görülmektedir.

Katalizörlerin tane boyutlarının yakın olması nedeniyle bu Sprey yöntemiyle maksimum 99 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 226 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşılırken poliol yöntemi için bu değerler sırasıyla 98 mW/cm^2 ve 223 mA/cm^2 dir.

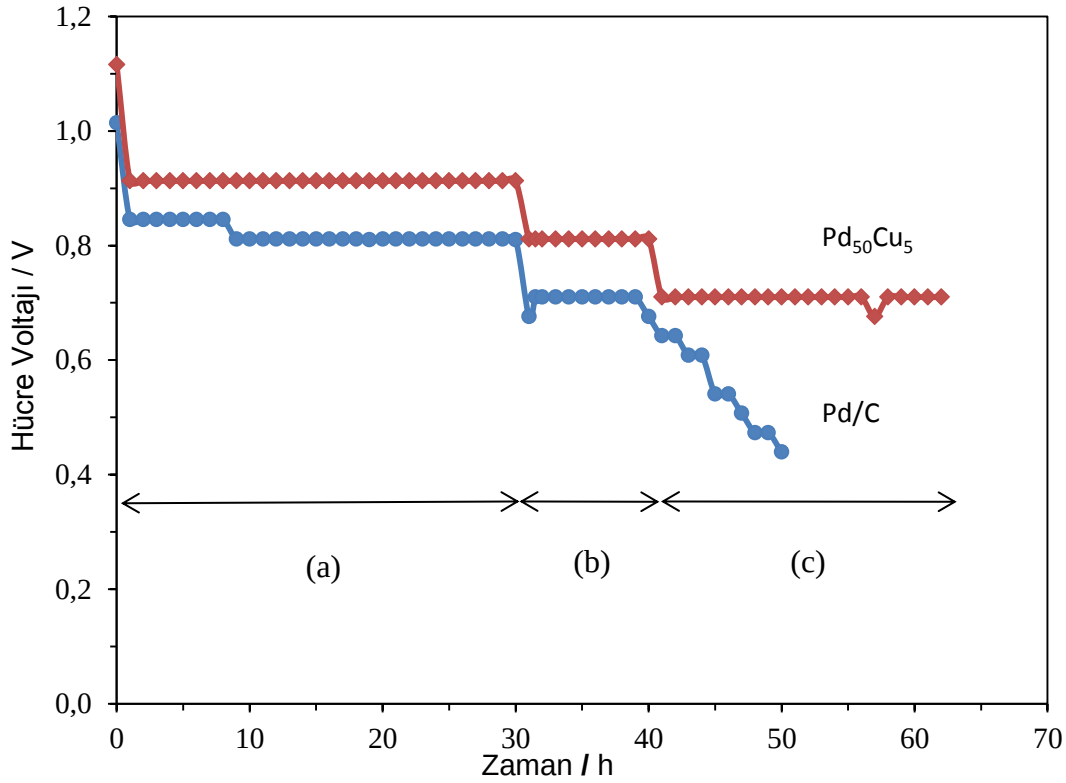


Şekil 4.42. Sprey ve poliol yöntemleriyle sentezlenen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerinin anot performanslarının karşılaştırılması

Her iki katalizör ile elde edilen maksimum güç yoğunluğu değerleri birbirine yakındır. Ancak katalizörlerin güç ve akım yoğunluğunun zamanla değişim grafikleri (Şekil 4.31 ve Şekil 4.41) incelendiğinde, son sekiz saatte sprey yöntemiyle üretilen katalizör ile elde edilen güç ve akım yoğunluğu değerlerinin polyol yöntemiyle üretilenden yüksek olduğu görülmektedir. Ancak polyol yöntemiyle üretilen katalizörle zamanla güç ve akım yoğunluğundaki değişim daha stabildir.

4.3.1.6. Kararlılık (Stability) testleri

Kullanılan bileşenlerin yakıt pili koşullarındaki kararlılığı ticari yakıt pili uygulamaları için büyük öneme sahiptir. $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve Pd/C katalizörleri sırayla anot katalizörü olarak kullanılıp, doğrudan sodyum bor hidrürlü yakıt pillerindeki kararlılıkları kısa süreli test edilmiştir. Kararlılık testi sabit bir akım yoğunluğunda hücre geriliminin zamanla değişiminin izlenmesi şeklinde yapılmıştır. Kararlılık testlerinde 20 mA cm^{-2}, 50mA cm^{-2} and 80 mA cm^{-2} olmak üzere üç farklı akım yoğunluğu takibeden periyotlarda 63 saat boyunca uygulanmıştır. $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve Pd/C katalizörlerine ait kararlılık test sonuçlarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.43' de verilmiştir.



Şekil 4.43. $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve Pd/C anot katalizörlerine ait kararlılık test sonuçlarının karşılaştırma grafiği Anot yüklemesi:0,5mg cm^{-2} (a) 20 mA cm^{-2} (b) 50 mA cm^{-2} (c) 80 mA cm^{-2} diğer koşullar performans testleriyle aynıdır

Şekil 4.43' den de görüldüğü gibi $Pd_{50}Cu_{50}$/C alaşım katalizörü Pd/C katalizöründen daha yüksek bir voltaj ve daha yüksek bir kararlılık göstermiştir. Pd/C katalizörünün performansı ve kararlılığı 80 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 10 saat içinde hızla düşmüştür. Öte yandan $Pd_{50}Cu_{50}$/C anot katalizörü kararlılığını bu yüksek akım yoğunluğunda da korumuştur. Bu da $Pd_{50}Cu_{50}$/C anot katalizörü olarak doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri için ümit vadeden bir katalizör olduğunu göstermektedir.

Cheng vd. (2006a) tarafından Pd/C katalizörün gösterdiği yüksek güç yoğunluğuna rağmen (~90 mW/cm^2) Pt/C ile karşılaştırıldığında kararlılığının düşük olduğu bildirilmiştir. Pd/C katalizör 50 mA /cm^2 ' de 5 saat içinde deaktive olurken Pt/C katalizör aynı koşullarda verdiği hücre geriliminin %25'inden azını kaybetmiştir. Ancak son yıllarda Ma vd. (2010b) tarafından yapılan bir çalışmada nikelin paladyumun kararlılığını arttırdığı görülmüştür. Hazırlanan Ni+Pd/C kompozit anot katalizörle ile yaptıkları stabilite testinde 100 saatten fazla bir sürede Pd-Ni'in oldukça kararlı olduğu görülmüş ve 50 mA /cm^2 ' de alınan hücre gerilimi başlangıç geriliminin %70 ine düşmüştür (Ma vd., 2010b).

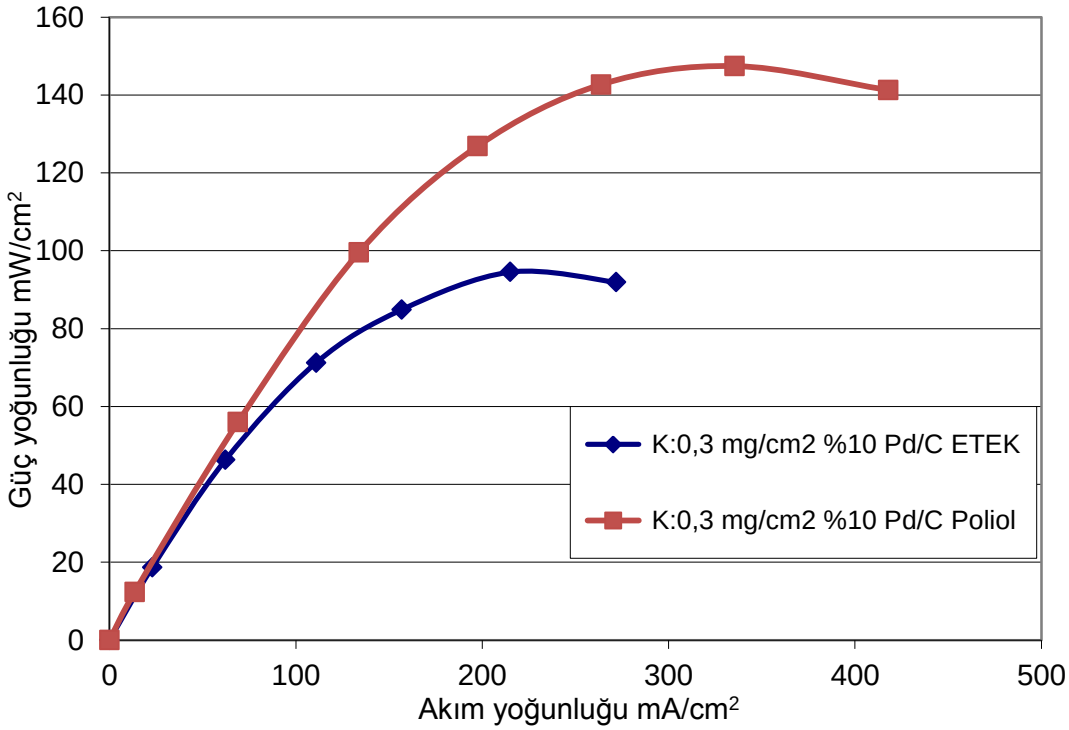
$Pd_{50}Cu_{50}$/C ve Pd/C katalizörleri gerçekleştirilen kararlılık test sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında polyol yöntemiyle hazırlanan Pd/C katalizörün 10 saat süreyle 50 mA /cm^2 de aktivitesini koruduğu görülmüştür. Ayrıca nikel ilavesinde olduğu gibi %50 ye kadar bakır ilavesinin Pd/C katalizörünün kararlılığını çok fazla arttırdığı görülmüştür.

4.3.2. Katot performans testleri

Ağırlıkça %10'luk Pd/C ETEK katalizörü kullanılarak yükleme miktarı 0,3 mg/cm^2 olacak şekilde elektrot hazırlanmış ve katot olarak kullanılmıştır. Anotta ise ağ. % 20'lik ticari Pt/C (ETEK) katalizörü kullanılarak 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında elektrot hazırlanmıştır. Performans testi 60^{o}C'de 3ml/dk yakıt (6M NaOH içindeki 1 M $NaBH_4$) debisinde gerçekleşmiş ve saat başı veri alınarak performans grafiği oluşturulmuştur. Maksimum 95 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 215 mA/cm^2 akım yoğunluğu ulaşılmıştır. Bu değerlere testin 1. saatinde ulaşılmış daha sonra takip eden saatlerde performans zamanla düşmüştür.

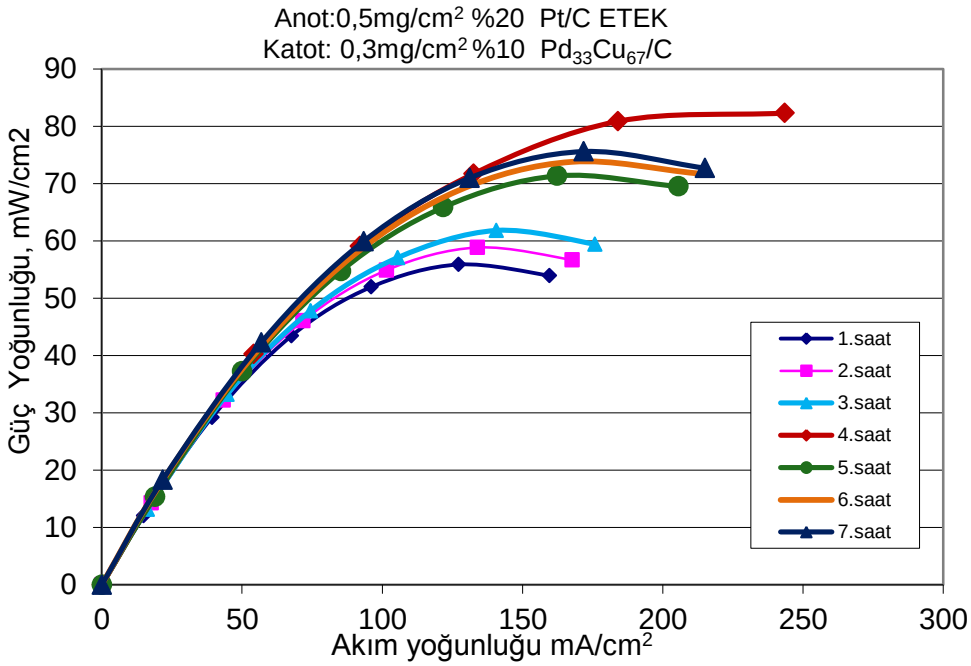
Ağırlıkça %10'luk karbon destekli Pd katalizörü poliol yöntemiyle hazırlanmış ve metal miktarının belirlenmesi amacıyla ICP analizi yapılmıştır. Poliol ile hazırlanan katalizörün ICP sonucunda %10'luk olduğu görülmüş ve ticari %10 PdC ETEK katalizörü ile aynı yükleme miktarında (0,3 mg/cm^2) olacak şekilde katot elektrodu hazırlanmıştır. Anot ise aynı şekilde ağırlıkça %20'lik ticari Pt/C (ETEK) katalizörü kullanılarak 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında hazırlanmış ve performans testi aynı koşullarda yapılmıştır. Poliol ile hazırlanan %10'luk Pd/C katalizörle maksimum 147mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 335 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşıldığı görülmüştür. Her iki katalizörün karşılaştırmalı performans grafiği Şekil 4.44'de verilmiştir. Şekil 4.44'den de görüldüğü üzere poliol yöntemiyle hazırlanan ağ.

%10'luk Pd/C katalizörü katotda ticari katalizöre göre çok daha yüksek performans vermiştir.



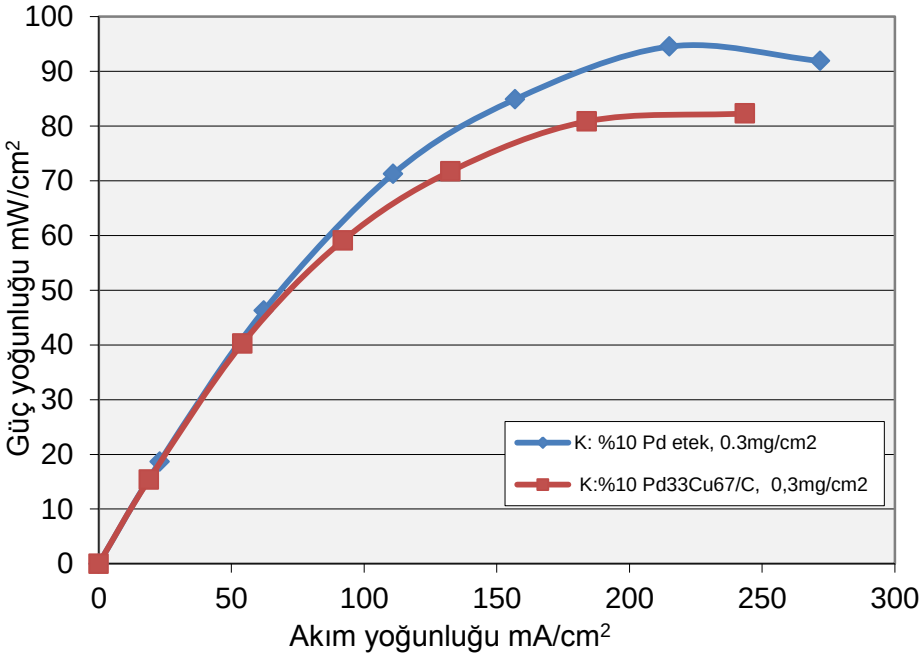
Şekil 4.44. Poliol yöntemiyle hazırlanan %10 Pd/C katalizörünün 0,3mg/cm^2 yükleme miktarında katot performansının ticari %10Pd/C (ETEK) katalizörle karşılaştırılması

Poliol yöntemiyle %10 luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörü hazırlanmış, ICP ve XRD analizleri yapıldıktan sonra 0,3mg/cm^2 yüklemede elektrot hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot katot olarak kullanılmış ve anot elektrodu aynı şekilde ağırlıkça % 20'lik ticari Pt/C (ETEK) katalizörü kullanılarak 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında hazırlanarak performans testi yapılmıştır. Performansın ilk gün zamanla arttığı görülmüş ve teste ikinci gün de devam edilmiştir. Test sonucunda elde edilen performans grafiği Şekil 4.45'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere %10 luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörün 0,3mg/cm^2 yüklemede katot olarak kullanılması durumunda maksimum 82,3mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 244 mA/cm^2 akım yoğunluğu ulaşılmıştır.



Şekil 4.45. %10 luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörü ile 0,3mg/cm^2 yükleme de katot performans testi

0,3mg/cm^2 yüklemede %10 luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörünün aynı yüklemede ticari %10Pd/C (ETEK) katalizörü ile performanslarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.46'da verilmiştir. Karşılaştırmada her iki katalizör için elde edilen maksimum performans eğrileri alınmıştır.

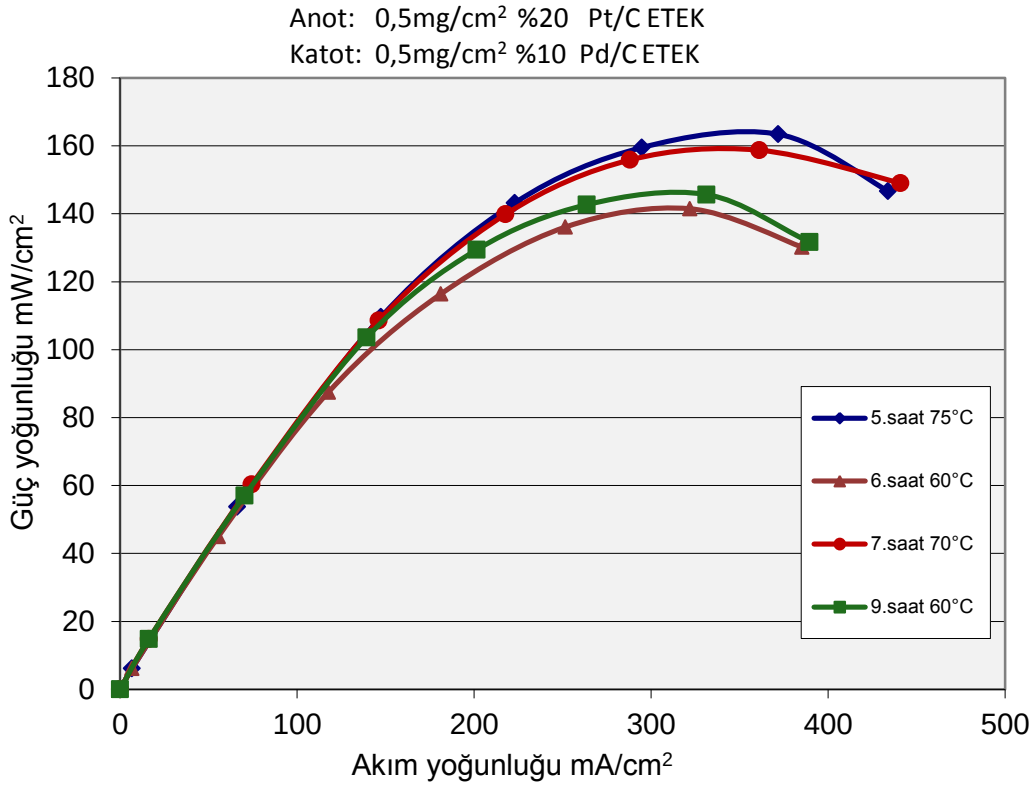


Şekil 4.46. %10'luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörün 0,3mg/cm^2 yükleme miktarında katot performansının ticari(ETEK) katalizörle karşılaştırılması

Şekil 4.46'da görüldüğü üzere $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörü ticari katalizörün 3 de biri oranında Pd içermesine rağmen katot da ticari katalizöre yakın bir yakıt pili performansı göstermiştir.

Çözücü Etkisinin İncelenmesi:

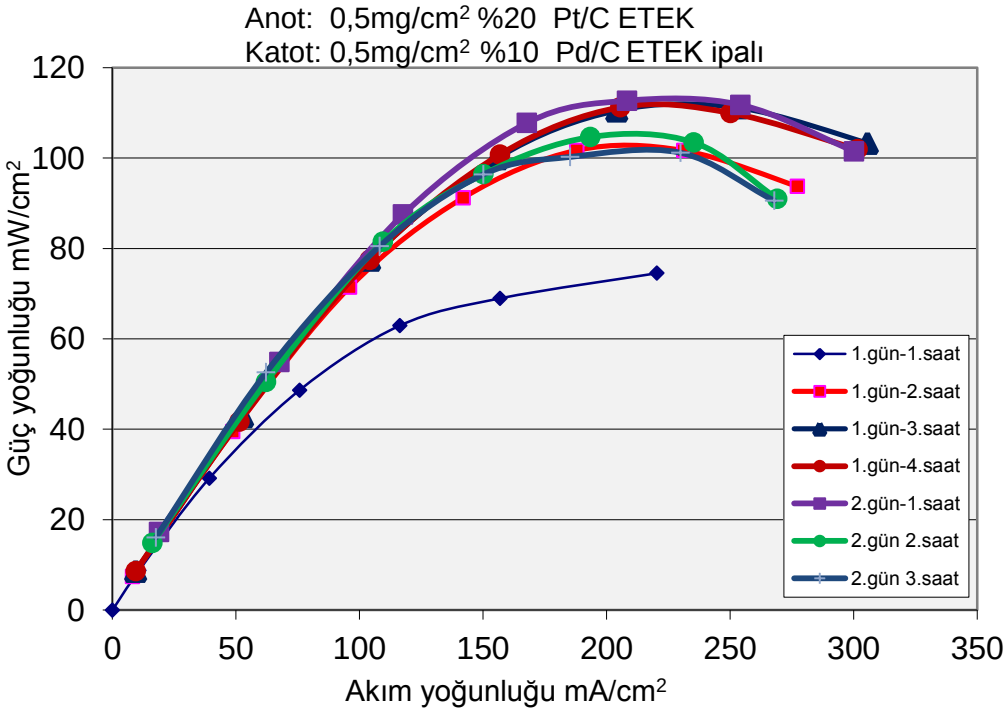
Ağırlıkça %10 Pd/C ETEK ticari katalizörü ile yükleme miktarı 0,5mg/cm^2 ye çıkarılarak katot elektrotu hazırlanmış ve anotta ticari %20 Pt/C ETEK katalizörü ile aynı yükleme miktarında elektrot hazırlanarak performans testi yapılmıştır. Katot mürekkebinin hazırlanmasında çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Yapılan performans testi sırasında zamanla performansın arttığı görülmüş ve teste 3 gün devam edilmiştir. Test sırasında performans artışı sonlanana kadar sıcaklık 60°C tutulmuş daha sonra sıcaklık arttırılarak sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Test sonuçları Şekil 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.47. Katotta 0,5 mg/cm^2 yüklemeli ağ. %10 Pd/C ETEK katalizörü ve anotta ağ. % 20 Pt/C Etek katalizörünün performans grafiği

Şekilden 4.47 incelendiğinde de sıcaklık arttıkça performansın arttığı görülmüş en yüksek güç yoğunluğuna 163 mW/cm^2 ile 75 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır.

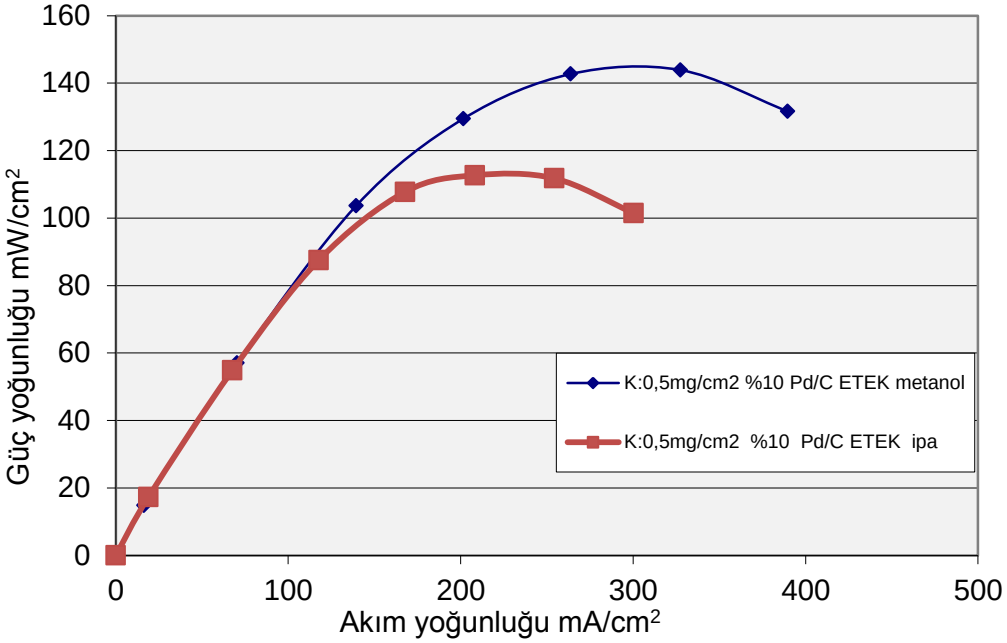
Elekrot hazırlamada kullanılan çözücünün katalizör performansına etkisini incelemek üzere %10Pd/C ETEK ticari katalizörü ile yükleme miktarı 0,5 mg/cm^2 olan katot elektrodu izopropil alkol kullanılarak hazırlanmış ve anotta ticari %20 Pt/C ETEK katalizörü ile aynı yükleme miktarında hazırlanarak 60°C sıcaklıkta performans testi yapılmıştır. Test sonucunda elde edilen performans grafiği Şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.48. Katotta ipa kullanılarak hazırlanan 0,5 mg/cm^2 yüklemeli %10Pd/C ETEK katalizörü ve anotta %20Pt/C ETEK katalizörünün performans grafiği

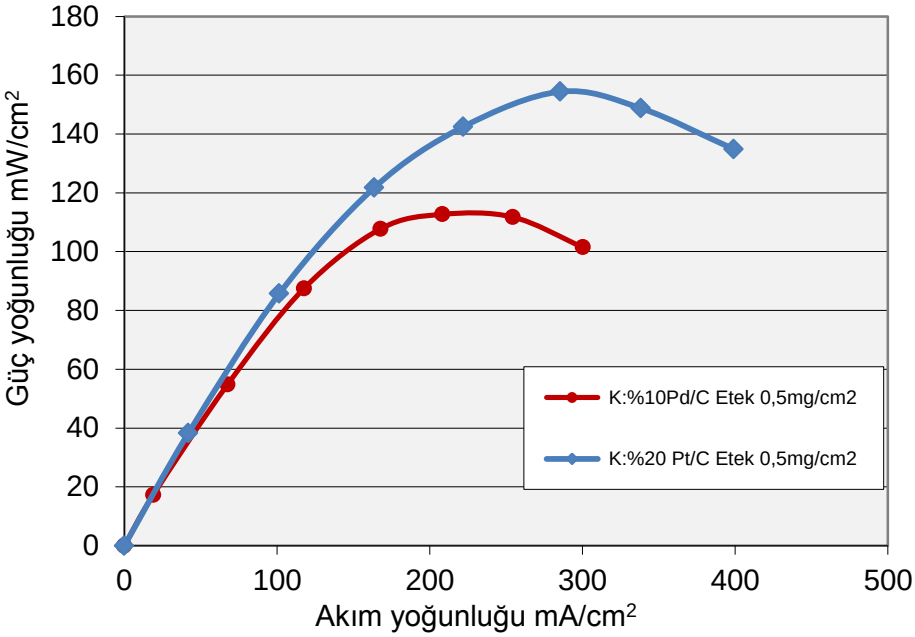
Şekil 4.48' incelendiğinde ipa ile hazırlanan ticari Pd/C elektrotla maksimimum 113mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 208mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşıldığı görülmüştür.

Elekrot hazırlamada kullanılan çözücünün katalizör performansına etkisini incelemek üzere %10Pd/C ETEK ticari katalizörü ile aynı yükleme miktarında metanol ve ipa kullanılarak hazırlanan elektrotlarının katot performanslarının karşılaştırma grafiği Şekil 4.49'da verilmiştir. Karşılaştırma grafiği oluşturulurken her iki testte 60 °C sıcaklıkta elde edilen maksimum güç yoğunluğu değerleri alınmıştır. Elektrot üretiminde ipa kullanımı ile 113 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilirken metanol kullanımı ile 144 mW/cm^2 gibi oldukça yüksek bir güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Şekil 4.49'dan da görüldüğü gibi metanol kullanımı ile elde edilen performansın ipa kullanımına göre %30 daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.49. Elektrot üretiminde kullanılan çözücünün katalizör performansına etkisinin incelenmesi

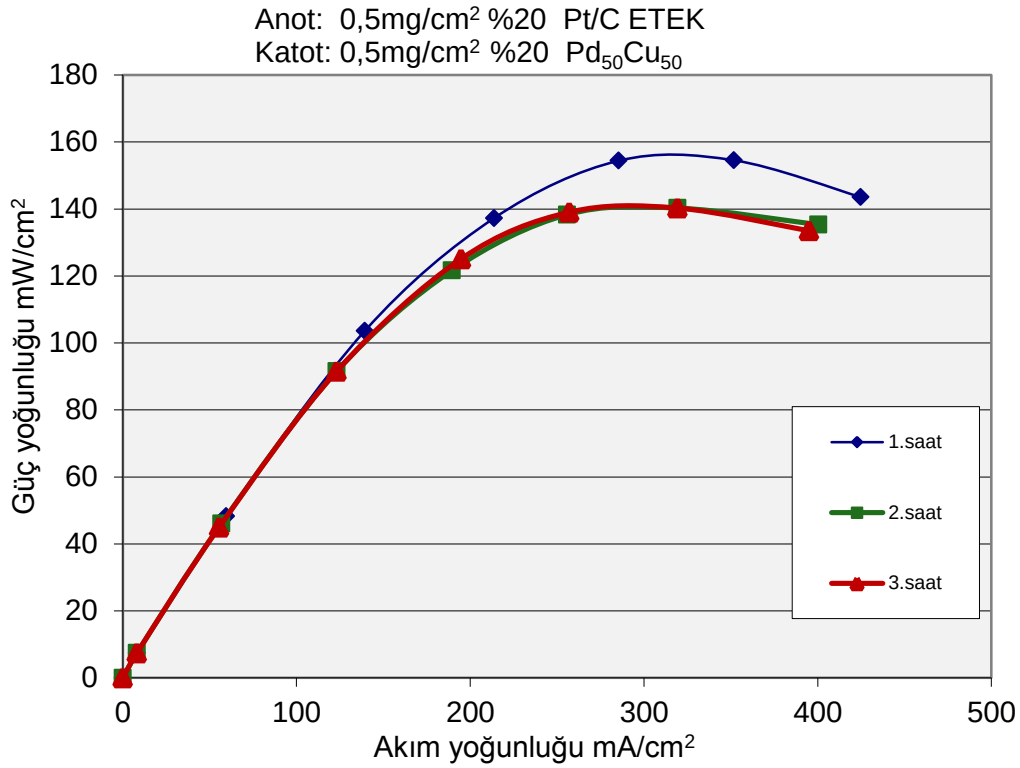
Ağırlıkça %10 Pd/C ETEK ticari katalizörünün 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında katotta kullanımı ile elde edilen performans grafiği katotta aynı yükleme miktarında ticari %20Pt/C ETEK katalizörü kullanılarak elde edilen performans grafiği ile karşılaştırılmıştır. Her iki durumda da anotta 0,5mg/cm^2 yükleme miktarında ticari ağırlıkça %20 Pt/C ETEK katalizörü kullanılmıştır. Şekil 4.50'de verilen karşılaştırma grafiği her iki testte 60 °C sıcaklıkta elde edilen maksimum performans grafikleri dikkate alınarak oluşturulmuştur.



Şekil 4.50. Katotta 0,5mg/cm^2 yüklemeli %10 Pd/C ETEK katalizörü ile %20 Pt/C ETEK katalizörünün karşılaştırılması

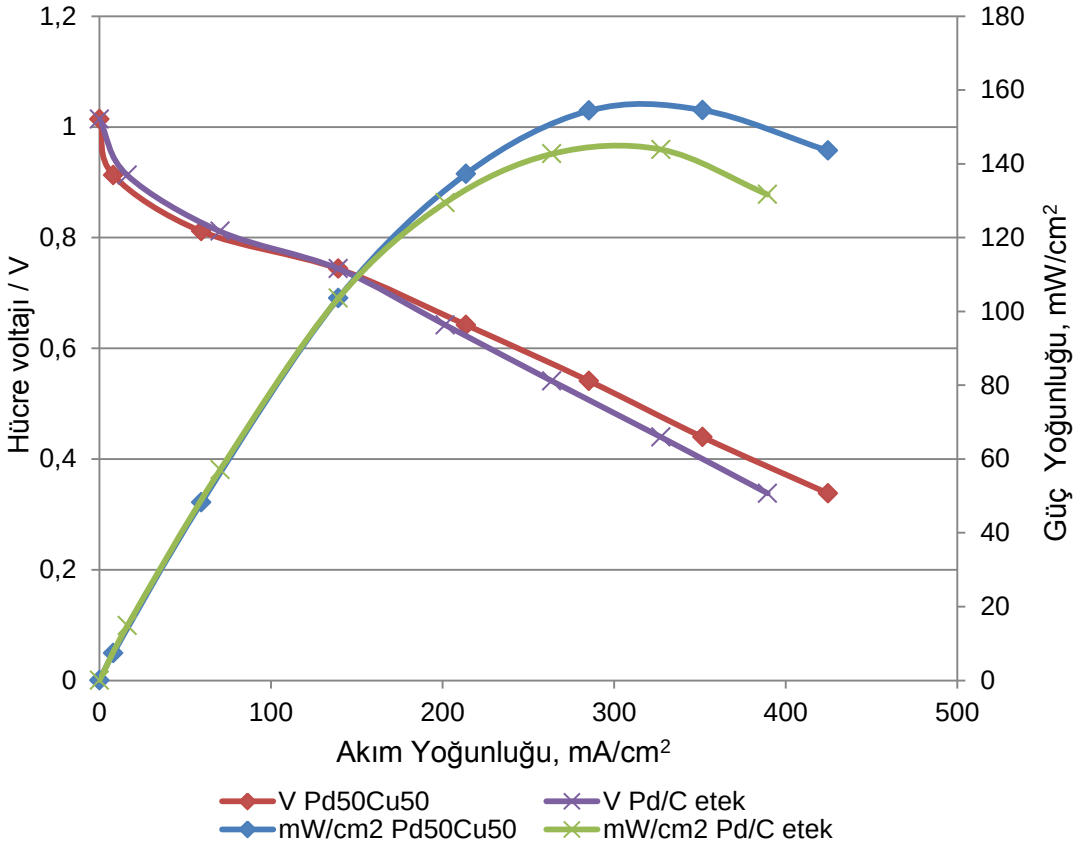
Şekil 4.50 incelendiğinde ticari Pt katalizör ile ticari Pd katalizörden daha yüksek bir performans elde edildiği görülmüştür. %20 Pt/C ETEK katalizörü ile 154,4 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 285 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Platin katalizör ile elde edilen güç ve akım yoğunluğu değerleri ticari paladyum katalizörle elde edilenden % 30 daha fazladır. Elde edilen sonuç literatürle karşılaştırıldığında Cheng vd. (2006a) tarafından yapılan bir çalışmada Pt/C, Pd/C, Ag/C ve Ni/C katalizörleriyle 85 °C'de yapılan katot testlerinde Pt/C en yüksek performansı göstermiştir.

Poliol yöntemiyle hazırlanan ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$ katalizörü ile 0,5mg/cm^2 yüklemede katot hazırlanmış ve anotta ise diğer katot testlerinde olduğu gibi 0,5mg/cm^2 yükleme miktarında ticari %20Pt/C ETEK katalizörü kullanılarak yakıt pili performans testi yapılmıştır. Elde edilen performans grafiği Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.51 incelendiğinde %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$ katalizörü ile maksimum 155 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ve 352 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 4.51. %20' lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü ile 0,5 mg/cm^2 yükleme de katot performans testi

Poliol yöntemiyle hazırlanan %20 lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün 0,5 mg/cm^2 yükleme miktarında katotta kullanımı ile elde edilen performans grafiği katotta aynı yükleme miktarında ticari %10 Pd/C ETEK katalizörü kullanılarak elde edilen performans grafiği ile karşılaştırılmıştır. Her iki testte de anotta 0,5mg/cm^2 yükleme miktarında ticari %20Pt/C ETEK katalizörü kullanılmış ve hücre sıcaklığı T=60 °C alınmıştır. Şekil 4.52'de verilen karşılaştırma grafiği her iki testte elde edilen maksimum performans grafikleri dikkate alınarak oluşturulmuştur. Şekil 4.52 incelendiğinde ağ. %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörünün katot performansının ticari ağ. %10'luk Pd/C ETEK katalizöründen daha yüksek olduğu görülmüştür. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle karbon destekli $Pd_{50}Cu_{50}$ katalizörü ile %10'luk Pd/C ETEK katalizörden yaklaşık %10 daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir.



Şekil 4.52. Ağırlıkça %20 lik $Pd_{50}Cu_{50}$ katalizör ile ticari %10 Pd/C ETEK katalizörlerinin T=60°C sıcaklıkta katot performanslarının karşılaştırılması (Anot ve katot katalizör yüklemesi:0,5 mg/cm^2)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yakıt pillerinin ticarileşme sürecinde katalizör maliyetlerinin düşürülmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada ülkemiz açısından ayrı bir öneme sahip doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri (DSBYP) için düşük maliyetli ve yüksek aktiviteye sahip anot katalizörü üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, nano boyutlu Pd-Cu/C katalizörleri hazırlanarak literatürde ilk defa anot ve katot katalizörü olarak DSBYP için kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları ile yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin hazırlanması için poliol ve sprey tekniği olmak üzere iki farklı yöntem çalışılmıştır. Poliol yöntemi ile katalizör üretim yönteminin geliştirilmesi çalışmaları kapsamında zaman, sıcaklık, pH ve tuz etkisi gibi parametrelerin katalizörün yapısına ve aktivitesine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmistir.

1. Poliol yönteminde çözelti pH'sının Pd-Cu/C alaşım katalizörün yapısına olan etkilerinin incelenmesi amacıyla %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C 180 °C'de 2 saat süreyle pH:9, pH:10 ve pH:11'de hazırlanmıştır. Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama tane boyutları sırasıyla 3,4 nm, 2,6 nm ve 3,5 nm' dir. Nano parçacıkların yapılarının ve karbon destek üzerindeki dağılımlarının incelenmesi için bu katalizörlere TEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen ortalama tane boyutu değerleri XRD yöntemi ile elde edilen değerlere yakındır. XRD ve TEM sonuçları incelendiğinde pH arttıkça partikül boyutu önce azalmış ancak pH:10 dan sonra pH'ın artması ile parçacık boyutu tekrar artmıştır. En küçük parçacık boyutuna pH:10'da ulaşılmıştır.

2. Poliol yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde reaksiyon sıcaklığının katalizörün parçacık boyutuna olan etkisinin incelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü T:160 ºC T:180 ºC ve T:190 ºC olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta pH:10'da 2 saat süreyle hazırlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan katalizörlerin XRD ve

TEM sonuçları incelendiğinde sıcaklık arttıkça partikül boyutu önce azalmış ancak 180 °C'den sonra sıcaklığın artması ile parçacık boyutu tekrar artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılarak değerlendirildiğinde şu sonuçlara varılmıştır. Düşük sıcaklıkta (160 °C) şekil olarak homojen küresel yapıya sahip ve diğer sıcaklıklara göre daha büyük olan parçacıklar elde edilmiştir. Bu sıcaklığın çekirdeklenme ve büyümenin ayrıldığı sıcaklık olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık 180°C'ye çıkartıldığında oluşan çekirdek sayısı artmış ve homojen şekle sahip karbon destek üzerinde iyi bir şekilde dağılmış çok daha küçük parçacıklar elde edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan katalizörler PVP gibi bir stabilizatör kullanılmadan hazırlanmıştır. Stabilizasyon etilen glikolün oksitlenmesi sonucu oluşan glikolat anyonu ile sağlanmıştır. Sıcaklık 190°C'ye arttırıldığında oluşan çekirdek sayısı daha da arttığı için glikolat anyonu tüm çekirdekler için yeterli gelmemiş ve topaklanma ve tanecik boyutu artmıştır.

3. Zamanın katalizörün tane boyutuna etkisinin incelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü T:180 ºC ve pH:10' da 1saat, 2saat ve 3saat olmak üzere 3 farklı sürede hazırlanmış ve en küçük parçacık boyutuna 2 saatte ulaşılmıştır.

4. Stabilizatör etkisinin incelenmesi amacıyla pH:10 da 180 °C sıcaklıkta 2 saat sürede ağırlıkça %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü polivinil prolidon (PVP) kullanılarak sentezlenmiştir ve 3,3 nm (XRD) parçacık boyutuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde PVP ilave edilmeden hazırlanan katalizör ile daha küçük tane boyutu (2,6 nm) elde edildiği görülmüştür. Ayrıca PVP'li katalizörde ağırlıkça %20 Pd-Cu metal yüklemesi hedeflenmiş ancak %12 Pd-Cu metal yüklemesine ulaşılmıştır.

5. Başlangıç tuzunun katalizör yapısına etkisinin incelenmesi amacıyla en küçük tanecik boyutuna ulaşılan pH:10 t:2 saat ve T:180 °C sıcaklıkta klor ve asetat tuzları kullanılarak $Pd_{50}Cu_{50}$/C hazırlanmış ve sonuçlar değerlendirildiğinde asetat tuzu ile hazırlanan katalizör ile daha küçük tane boyutuna ulaşıldığı görülmüştür.

6. Poliol yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde en küçük tanecik boyutuna stabilizatör kullanılmadan pH:10'da t:2 saat ve T:180 °C'de asetat tuzları kullanılarak ulaşılmıştır. Ortalama tane boyutu 3,5 nm (TEM) olan karbon destek üzerinde homojen olarak dağılmış, dar bir tane boyut dağılımına ve genelde küresel şekle sahip metal nano parçacıklar elde edilmiştir.

7. Pd-Cu alaşımındaki Cu miktarının katalizörün yapısal özelliklerine ve aktivitesine olan etkisinin incelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C hazırlanmış ve Pd/C katalizörü ile karşılaştırılmıştır. En küçük tane boyutuna $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü ile ulaşılmış ve Pd-Cu/C alaşım katalizörlerinde bakır ve paladyum metaline, oksitlerine veya hidroksitlerine rastlanmamıştır.

8. Poliol yöntemiyle hazırlanan Ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları döngüsel voltammetre tekniği ile yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde Pd-Cu/C katalizörlerindeki Pd miktarı Pd/C dan az olduğu halde BH_4^- direkt oksidasyon pikini gösteren a2 pikinin akım yoğunluğunun tüm Pd-Cu/C katalizörleri için Pd/C katalizörden fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuç Pd-Cu bimetalik parçacıkların birlikte sinerjitik etkiyle BH_4^- elektrokimyasal oksidasyonunu arttırmasına bağlanmıştır

9. Ağırlıkça %20 $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün tiyoüre ilavesi ile elde edilen döngüsel voltametre sonuçları değerlendirildiğinde Demirci'nin (Demirci, 2007a) iddia ettiği gibi tiyoürenin katalizör yüzeyinde adsorblandığı ve hidrolizden sorumlu aktif merkezlerin yanında oksidasyondan sorumlu bazı aktif merkezleri de bloke ettiği görülmektedir.

10. Pd-Cu alaşımındaki bakır miktarının yakıt pili performansına etkisinin İncelenmesi amacıyla ağırlıkça %20'lik Pd/C, $Pd_{75}Cu_{25}$/C, $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve $Pd_{25}Cu_{75}$/C alaşım katalizörleri poliol yöntemiyle hazırlanmış ve tek hücre performans testleri yapılmıştır. Tüm Pd-Cu/C katalizörleri Pd/C katalizörden daha yüksek yakıt pili performansı göstermiştir. En yüksek performansa $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün yakıt pilinde anot olarak kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Test sonuçları değerlendirildiğinde paladyum miktarı $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörde %50 oranında azalmasına rağmen doğrudan sodyum bor hidrür yakıt pilinde Pd/C katalizörden çok daha yüksek performans elde edilmiştir. Sonuçlar bakır miktarının %50 oranına kadar artırılmasının katalitik aktiviteyi sinerjetik olarak arttırdığını göstermiştir. Ancak bakır miktarının daha fazla arttırılması döngüsel voltametre de görüldüğü üzere CuO oluşumu nedeniyle katalitik aktivitede bir miktar azalmaya sebep olmuştur.

11. $Pd_{50}Cu_{50}$/C ve Pd/C katalizörleri sırayla anot katalizörü olarak doğrudan sodyum bor hidrürlü yakıt pillerindeki kararlılıkları kısa süreli test edilmiştir. Paladyuma %50 ye kadar bakır ilavesinin paladyumun kararlılığını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Pd/C katalizörünün performansı ve kararlılığı 80 mA cm^{-2} akım

yoğunluğunda hızla düşerken $Pd_{50}Cu_{50}$/C anot katalizörü kararlılığını bu yüksek akım yoğunluğunda da korumuştur. Bu da $Pd_{50}Cu_{50}$/C anot katalizörü olarak doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri için ümit vadeden bir katalizör olduğunu göstermektedir.

12. Tez kapsamında geliştirilen sprey dönüştürme yöntemiyle literatürdeki diğer sprey yöntemlerinde uygulanan 500 °C ve üzeri sıcaklıklara göre oldukça düşük sıcaklıkta (200 °C) alaşım katalizör hızlı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu yöntemle hazırlanan PdCu/C katalizörün yapısal incelemesinde ortalama tane boyutu 3nm civarında olan karbon destek üzerinde homojen olarak dağılmış, dar bir tane boyut dağılımına ve genelde küresel şekle sahip metal nano parçacıklar elde edildiği görülmüştür. Katalizör yapısında oksit fazlarına rastlanmamıştır.

13. Sprey yöntemi ve poliol yöntemiyle hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerin yakıt pili performansları karşılaştırıldığında Sprey yöntemiyle üretilen katalizörle düşük akımlarda gerilimdeki azalma poliol yöntemiyle hazırlanana göre daha yavaştır. Akım-güç yoğunluğu eğrisi karşılaştırıldığında sprey yöntemiyle elde edilen güç yoğunluğu değerlerinin poliol yöntemine göre bir miktar fazla olduğu görülmüştür.

14. Poliol ve sprey yöntemleri ile hazırlanan $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörle sırasıyla 98mW/cm^2 ve 99 mW/cm^2 gibi yüksek güç yoğunluklarına ulaşılmıştır. Özellikle kullanılan katalizör miktarı (0,5 mg/cm^2) literatürle karşılaştırıldığında çok düşüktür (Tablo 4.9). Bu nedenle her iki yöntemle üretilen $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörlerle 196 W/g ve 198 W/g gibi çok yüksek kütlesel aktivite değerlerine ulaşılmıştır.

15. Poliol ile hazırlanan ağ. % 10'luk Pd/C katalizörü ve ticari ağ. %10 Pd/C'luk ETEK katalizörleri ile yükleme miktarı 0,3 mg/cm^2 olacak şekilde katot elektrotları hazırlanarak performansları karşılaştırıldığında poliol ile hazırlanan Pd/C katalizörle ticari katalizöre göre %50 daha yüksek performans elde edildiği görülmüştür.

16. Poliol yöntemiyle %10 luk $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörü ile 0,3 mg/cm^2 yüklemede katot elektrodu hazırlanarak aynı yüklemede ticari %10 Pd/C (ETEK) katalizörü ile performansları karşılaştırılmıştır. $Pd_{33}Cu_{67}$/C ve ticari Pd/C katalizörle sırasıyla 82,3 ve 95 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. $Pd_{33}Cu_{67}$/C katalizörü ticari katalizörün 3 de biri oranında Pd içermesine rağmen katotda ticari katalizöre yakın bir yakıt pili performansı göstermiştir. $Pd_{33}Cu_{67}$/C maliyetinin palladyuma göre %70 daha az olduğu ve özellikle katalizör yükleme miktarının da literatürle karşılaştırıldığında

oldukça düşük olduğu (0,3 mg/cm^2) göz önüne alınarak bu katalizörle maliyet önemli ölçüde azalmıştır. Ayrıca 274 W/g gibi çok yüksek bir kütlesel aktiviteye ulaşılmıştır.

17. Elekrot hazırlamada kullanılan çözücünün katalizör performansına etkisini incelemek üzere %10 Pd/C ETEK ticari katalizörü ile aynı yükleme miktarında metanol ve ipa kullanılarak elektrotlar hazırlanmış ve katot performansları karşılaştırılmıştır. Elektrot üretiminde metanol kullanımı ile oldukça yüksek bir performans elde edildiği performansın ipa kullanımına göre %30 daha yüksek olduğu görülmüştür.

18. Poliol yöntemiyle ağ. %20'lik $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörü hazırlanmış ve katot performansı 0,5mg/cm^2 yüklemede ticari %10'luk Pd/C ETEK katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde karbon destekli $Pd_{50}Cu_{50}$ katalizörü ile %10'luk Pd/C ETEK katalizörden yaklaşık %10 daha yüksek güç yoğunluğu elde edildiği görülmüştür.

19. Hem anot katalizörü hem de katot katalizörü olarak en yüksek aktiviteye $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör ile ulaşılmıştır. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör Pd/C katalizöre göre %50 daha az palladyum içermesine rağmen çok daha yüksek aktivite göstermiştir. Katalizör maliyetinin yarı yarıya azaldığı düşünüldüğünde $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizör DSBYP için hem anot hem de katot katalizörü olarak ümit vaat etmektedir.

5.2. Öneriler

1. $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün performansı anotta ya da katotta kullanılarak ayrı ayrı incelenmiştir. $Pd_{50}Cu_{50}$/C anotta kullanıldığında katotta ticari Pt katalizör katotta kullanıldığında anotta ticari Pt katalizör kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda da katalizör hangi elektrot için geliştirilmişse sadece o tarafta kullanılmıştır. Ancak $Pd_{50}Cu_{50}$/C katalizörün hem anotta hemde katotta kullanıldığı durumda yakıt pili performans testinin yapılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir. Eğer iyi bir performans elde edilirse yakıt pili maliyeti önemli ölçüde azaltılmış olacaktır.

2. Katalizör yapımında kullanılan destek malzemesinin katalizörün aktivitesine olan etkisi bilinmektedir. Vulcan XC-72 yerine daha yüksek yüzey alanına ve termal kararlılığa sahip karbon nano tüplerin (CNT's) ve grafen kullanımının performansı arttıracağı düşünülmektedir. Bu nedenle PdCu/CNT's ve PdCu/grafen katalizörün aynı şartlarda hazırlanıp performans testinin yapılması yararlı olacaktır.

3. Pd-Cu katalizörün anot kullanımı durumunda katalizör yükleme miktarının etkisi incelenmemiş bütün elektrotlar 0,5 mg/cm^2 katalizör yüklemesinde hazırlanmıştır. Katalizör yükleme miktarının performansa etkisini incelemek üzere 0,25 mg/cm^2 gibi daha düşük ve 0,75 mg/cm^2 gibi daha yüksek katalizör yüklemelerinde de elektrotlar hazırlanıp test edilmesi yararlı olacaktır.

4. Literatürde özellikle katotta peroksit kulanılan borlu yakıt pilleri için anot katalizörü geliştirme çalışmalarında Pd/C katalizör Ni vb. metallerle fiziksel olarak karıştırılarak yüksek performans elde edilmiştir. Bu kapsamda Pd/C bakır metali ile fizksel karışımının hazırlanarak anot performansının incelenmesinde fayda vardır.

5. Pd-Cu katalizörlerinin katot performansının ölçülmesi için yakıt pili testleri yapılmış ancak döngüsel voltammetre çalışması yapılamamıştır. Özellikle katalizörün borhidrür toleransının ve elektrokimyasal aktivitesinin ölçülmesi için CV çalışması yapılması önerilmektedir.

6. Sprey dönüştürme ile katalizör üretim çalışmalarında kullanılan sprey dönüştürme sisteminde sifon tip püskürtücü kullanılmıştır. Bu püskürtücü yerine ultrasonik atomizasyon özelliğine sahip bir püskürtücü ile sistem modifiye edilerek üretim yapılması durumunda çok daha küçük boyutta nano parçacıkların üretimi mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

Altınçekiç T. G., Boz İ., Influence of Synthesis Conditions on Particle Morphology of Nanosized Cu/ZnO Powder by Polyol Method, *Bull. Mater. Sci.*, 2008, **31**(4), 619–624.

Amendola S. C., Onnerud P, Kelly M. T., Petillo P.J., Sharp-Goldman S. L., Binder M. A., Novel High Power Density Borohydride-Air Cell, *J Power Source*, 1999, **84**(1), 130-133.

Aoyagi N., Ookawa T., Ueyama R., Ogata N., Oighara T., Electrical Properties of Spherical Ag-Pd Alloy Particle Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2004, **112** , 891-894.

Arevalo R. L., Clare M., Escaño S., Gyenge E., Kasai H. , A Theoretical Study of the Structure And Stability of Borohydride on 3d Transition Metals, *Surface Science*, 2012, **606**(23-24), 1954–1959.

Atwan M. H., Northwood D. O., Gyenge E. L., Evaluation of Colloidal Os and Os Alloys (Os–Sn, Os–Mo and Os–V) for Electrocatalysis of Methanol and Borohydride Oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**(12), 1323-1331.

Atwan M. H., Macdonald C. L. B., Northwood D. O, Gyenge E. L., Colloidal Au and Au Alloy Catalysts for Direct Borohydride Fuel Cells: Electrocatalysis and Fuel Cell Performance, *J. Power Sources*, 2006, **158**(1), 36-44.

Atwan M. H., Northwood D. O., Gyenge E. L., Evaluation of Colloidal Ag and Ag Alloys as Anode Electrocatalysts for Direct Borohydride Fuel Cells, *Int. J.Hydrogen Energy*, 2007, **32**(15), 3116-3125.

Bang J. H., Han K., Skrabalak S. E., Kim H. ve Suslick K. S., Porous Carbon Supports Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Direct Methanol Fuel Cell Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(29), 10959-10964.

Behmenyar G., Akın N., Investigation of Carbon Supported Pd-Cu Nanoparticles as Anode Catalysts for Direct Borohydride Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2014, **249**, 239-246.

Bock C., Paquet C., Couillard M., Botton G. A., MacDougall B. R., Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism, *J. Am. Chem. Soc., 2004*, **126**(25), 8028-8037.

Bönnemann H., Brinkmann R., Britz P., Endruschat U., Mörtel R., Paulus U. A., Feldmeyer G. J., Schmidt T. J., Gasteiger H. A, Behm R. J., Nanoscopic Pt-Bimetal Colloids as Precursors for PEM Fuel Cell Catalysts, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**(3), 199-206.

Carroll K. J., Reveles J. U., Shultz M. D., Khanna S. N., Carpenter E. E., Preparation of elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(6), 2656–2664.

Chakroune N., Viau G., Ammar S., Poul L., Veautier D., Chehimi M.M., Mangeney C., Villain F., Fievet F., Acetate- and Thiol-Capped Monodisperse Ruthenium Nanoparticles: XPS, XAS, and HR-TEM Studies, *Langmuir*, 2005, **21**(15), 6788-6796.

Chatenet M., Micoud F., Roche I., Chainet E., Kinetics of Sodium Borohydride Direct Oxidation and Oxygen Reduction in Sodium Hydroxide Electrolyte: Part I. BH_4^- Electro-Oxidation on Au And Ag Catalysts, *Electrochim. Acta*, 2006a, **51**(25), 5459-5467.

Chatenet M., Micoud F., Roche I., Chainet E., Vondr´ak J., Kinetics of Sodium Borohydride Direct Oxidation and Oxygen Reduction in Sodium Hydroxide Electrolyte: Part II. O_2 reduction, *Electrochim. Acta*, 2006b, **51**(25), 5452-5458.

Chatenet M., Lima F.H.B., Ticianelli E.A., Gold is not a Faradaic-Efficient Borohydride Oxidation Electrocatalyst: an Online Electrochemical Mass Spectrometry Study, *J. Electrochem. Soc*., 2010, **157**(5), B697-B704.

Cheng H., Scott K., Lovell K., Material Aspects of the Design and Operation of Direct Borohydride Fuel Cells, *Fuel Cells*, 2006a, **6**(5), 367-375.

Cheng H., Scott K., Investigation of non-Platinum Cathode Catalysts for Direct Borohydride Fuel Cells, *J Electroanal. Chem*, 2006b, **596**(2), 117–123.

Chokratanasombat P., Nisanatanaporn E., Preparation of Ultrafine Copper Powders with Controllable Size Via Polyol Process with Sodium Hydroxide Addition, *Engineering Journal,* 2012, **16**(4), 39-46.

Concha B.M., Chatenet M., Direct Oxidation of Sodium Borohydride on Pt, Ag and Alloyed Pt–Ag Electrodes in Basic Media: Part II. Carbon-Supported Nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(26), 6130-6139.

Coutanceau C.,, Brimaud S., Lamy C., L´eger J.-M., Dubau L., Rousseau S., Vigier F., Review of Different Methods for Developing Nanoelectrocatalysts for the Oxidation of Organic Compounds, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**(23), 6865–6880.

Demirci Ü. B., Boyaci F. G., Şener T., Behmenyar G., The Direct Borohydride Fuel Cell, *Actualite Chimique*, 2007a, **306**, 19-25.

Demirci Ü. B., Direct Borohydride Fuel Cell: Main İssues Met by the Membrane–Electrodes-Assembly and Potential Solutions, *Journal of Power Sources*, 2007b, **172**(2) 676–687.

Demirci Ü. B., Comments on the paper ‘‘Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: Implications for direct borohydride fuel cell’’ by E. Gyenge, Electrochim. Acta 49 (2004) 965: Thiourea, a poison for the anode metallic electrocatalyst of the direct borohydride fuel cell?, *Electrochim Acta*, 2007c, **52**(15), 5119–5121.

Duteanu N., Vlachogiannopoulos G., Shivhare M.R., Yu E.H., ve Scott K., J. A Parametric Study of a Platinum Ruthenium Anode in a Direct Borohydride Fuel Cell Appl. Electrochem., 2007, **37**(9), 1085-1091.

Elder J. P., Hickling A., Anodic behaviour of the borohydride ion, *Trans Faraday Soc*, 1962, **58**, 1852–64.

Feng R. X., Dong H., Cao Y. L., Ai X., Yang H. X., AgNi-Catalyzed Anode for Direct Borohydride Fuel Cells, *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(17), 4544–4549.

Fievet F., Lagier J.P., BLIN B., "Homogeneous and Heterogeneous Nucleotions ın the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles", *Solid State Ionics,* 1989, **32/33**, 198-205.

Gardiner J.A., Collat J.W., Kinetics of Stepwise Hydrolysis of Tetrahydroborate Ion, *J Am Chem Soc*, 1965, **87**, 1692–700.

Geng X., Zhang H., Ye W., Ma Y., Zhong H., Ni–Pt/C as Anode Electrocatalyst for a Direct Borohydride Fuel Cell, *J Power Sources*, 2008, **185**(2), 627–632.

Ghaemi M., Khosravi-Fard L., Neshati J., Improved Performance of Rechargeable Alkaline Batteries via Surfactant-Mediated Electrosynthesis of MnO_2, *J Power Sources*, 2005, **141**(2), 340–350.

Grdén M., Lukaszewski M., Jerkiewicz G., Czerwinski A., Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodissolution and ionic adsorption *Electrochimica Acta*, 2008, **53**(26), 7583-7598.

Gürmen S., Ebin B., Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası Metalürji Dergisi, 2008, **150**, 31-38.

Gürmen S., Guven A., Ebin B., Stopic S., Friedrich B., Synthesis of Nano-Crystalline Spherical Cobalt–İron (Co–Fe) Alloy Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **481**(1-2), 600–604.

Gyenge E., Electrooxidation of Borohydride on Platinum and Gold Electrodes: İmplications for Direct Borohydride Fuel Cells, *Electrochim. Acta,* 2004, **49**(6), 965–978.

Gyenge E., Atwan M.H., Northwood DO., Electrocatalysis of borohydride oxidation on colloidal pt and pt-alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and application for direct borohydride fuel cell anodes, *J Electrochem Soc*, 2006, **153**(1), A150–A158.

Hampden-Smith M., Atanassova P., Kodas T., Volume 3: Fuel Cell Technology and Application, Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A., Handbook of Fuel Cells, 1st ed., John Wiley and Sons. Ltd., England, 497-508, 2003.

He P., Wang X., Fu P., Wang H., Yi L., The Studies of Performance of the Au Electrode Modified by Zn as the Anode Electrocatalyst of Direct Borohydride Fuel Cell, *Int J Hydrogen Energy*, 2011a, **36**(15), 8857-8863.

He P., Wang Y., Wang X., Pei F., Wang H., Liu L., Investigation of Carbon Supported Au–Ni Bimetallic Nanoparticles as Electrocatalyst for Direct Borohydride Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2011b, **196**(3), 1042-1047.

He P., Wang X., Liu Y., Liu X., Yi L., Comparison of Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Au-M (M= Fe, Co, Ni, Cu and Zn) Bimetallic Nanoparticles for Direct Borohydride Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(16), 11984-11993.

Iıda N., Naito H., Ito H., Nakayama K., Lengrgoro I. W., Okuyama K., Spray Pyrolysis Synthesis and Evaluation of fine bimetallic Au-Pd Particles, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, **112**(1307), 405-408.

Indig ME ve Snyder RN., Sodium Borohydride, an Interesting Anodic Fuel, *J Electrochem Soc*, 1962, **109**(11), 1104–1106.

Jamard R, Latour A, Salomon J, Capron P, Martinent-Beaumont A., Study of Fuel Efficiency in a Direct Borohydride Fuel Cell, *J Power Sources*, 2008, **176**(1), 287–92.

Jung D. S., Park S. B., Kang Y. C., Design of Particles by Spray Pyrolysis and Recent Progress in its Application, *Korean J. Chem. Eng*., 2010, **27**(6), 1621-1645.

Kariuki N. N., Wang X., Mawdsley J. R., Ferrandon M. S., Niyogi S. G., Vaughey J. T., Myers D. J., Colloidal Synthesis and Characterization of Carbon-Supported Pd-Cu Nanoparticle Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Chem. Mater*., 2010, **22**(14), 4144–4152.

Kim J. Y., Kim U., Cho W.S., Synthesis of Ceria Nanosphere by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2009, **46**(3), 249-252.

Kiran V., Ravikumar T.,Kalyanasundaram N. T, Krishnamurty S., Shukla A.K., Sampath S., Electro-Oxidation of Borohydride on Rhodium, Iridium, and Rhodium - Iridium Bimetallic Nanoparticles with Implications to Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**(8)**,** B1201-B1208.

Kireev V. V., Dem'yanets L. N., L. E. Li, Artemov V., Growth of Thin ZnO films by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Inorganic Materials*, 2010, **46**(2)**,** 154–162.

Kurihara L. K., Chow G. M., Schoen P.E., Nanocrystalline Metallic Powders and Fılms Produced by the Polyol Method**,** *NanoStructured Materials*, 1995, **5**(6), 607-613.

Lam W. S., Gyenge E., High Performance Osmium Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Borohydride PEM Fuel Cell Anodes, *J Electrochem Soc,* 2008, **155**(11), B1155–B1160.

Lam V. W., Development of the Direct Borohydride Fuel Cell Anode, doktora tezi, The University of Biritish Columbia, Chemical and Biological Engineering, Vancouver, 2012.

Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Suda S., Development of the Direct Borohydride Fuel Cell, *J. Alloys and Compound*, 2005, **404-406**, 648-652.

Li Z. P., Liu B. H., Zhu J. K., Suda S., Depression of Hydrogen Evolution During Operation of a Direct Borohydride Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2006, **163**(1), 555–559.

Liu B.H., Li Z.P., Suda S., Anodic Oxidation of Alkali Borohydrides Catalyzed by Nickel*, J Electrochem Soc*, 2003, **150**(3), A398–A402.

Liu B.H., Li Z.P., Suda S., Electrocatalysts for the Anodic Oxidation of Borohydrides, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(19), 3097–3105.

Liu BH., Li ZP, Suda S., Development of High-Performance Planar Borohydride Fuel Cell Modules For Portable Application, *J Power Sources*, 2008, **175**(1), 226–231.

Lu C-Y., Wey M-Y., Chen L-Ing, Application of Polyol Process to Prepare AC-Supported Nanocatalyst for VOC Oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **325**(1), 163–174.

Ma J., Choudhury N.A., Sahai Y., A comprehensive review of direct borohydride fuel cells, *Renew. Sust. Energy Rev.,* 2010a, **14**(1), 183-199.

Ma J., Sahai Y., Buchheit R. G., Direct borohydride fuel cell using Ni-based composite anodes, *J. Power Sources*, 2010b, **195**(15)**,** 4709-4713.

Ma J, Liu Y, Zhang P, Wang J., A simple direct borohydride fuel cell with a cobalt phthalocyanine catalyzed cathode, *Electrochem Commun*, 2008a, **10**(1), 100–2.

Ma J, Liu Y, Liu Y, Yan Y, Zhang P., A membraneless direct borohydrie fuel cell using LaNiO3-catalysed cathode, *Fuel Cells*, 2008b, **8**(6), 394–8.

Martins J.I., Nunes M.C., Koch R., Martins L., Bazzaoui M., Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(23), 6443–6449.

Martinez-Casillas D.C., Vazquez-Huerta G., Perez-Robles J.F., Solorza-Feria O., Electrocatalytic reduction of dioxygen on PdCu for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources,* 2011, **196**(10), 4468–4474.

Merino-Jiménez I., Ponce de León C., Shah A.A., Walsh F.C., Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges, *Journal of Power Sources*, 2012, **219**, 339-357.

Messing G. L., Zhang S.-C., Jayanthi G. V., Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc, 1993, **76**(11), 2707-26.

Miley G. H., Luo N., Mather J., Burton R. , Hawkins G., Gu L., Byrd E., Gimlin R., Shrestha P. J., Benavides G., Laystrom J., Carroll D, Direct NaBH4/H2O2 Fuel Cells, Journal of Power Sources, 2007, **165**(2), 509–516.

Mirkin MV., Yang H., Bard AJ., Borohydride Oxidation at a Gold Electrode, *J. Electrochem Soc,* 1992, **139**(8), 2212–2217.

Park K.-H., Lee Y. W., Kang S. W., Han S. W., A Facile One-Pot Synthesis and Enhanced Formic Acid Oxidation of Monodisperse Pd–Cu Nanocatalysts, *Chem. Asian J.*, 2011, **6**(6), 1515 – 1519.

Pei F., Wang Y., Wang X., He P., Chen Q., Wang X., Wang H., Yi L., Guo J., Performance of supported Au–Co alloy as the anode catalyst of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *International J.Hydrogen energy*, 2010, **35**(15), 8136–8142.

Pingali K. C., Rockstraw D. A., Deng S., Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate, Aerosol Science and Technology, 2005, **39**(10), 1010–1014.

Sakamoto Y., Nakata K., Kamiya Y., Okuhara T., Cu–Pd Bimetallic Cluster/AC as a Novel Catalyst for the Reduction of Nitrate to Nitrite, *Chemistry Letters*, 2004, **33**(7)**,** 908-909.

Sanli E., Celikkan H., Uysal B.Z., Aksu M.L., Impedance Analysis and Electrochemical Measurements of a Direct Borohydride Fuel Cell Constructed with Ag Anode, *ECS Trans*., 2007, **5**(1), 137-145.

Serov A., Aziznia A., Benhangi P. H., Artyushkova K., Atanassov P., Gyenge E., Borohydride-tolerant oxygen electroreduction catalyst for mixed-reactant Swiss-roll direct borohydride fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14384–14391.

Silvert P.Y., Tekaia-Elhsissen K., Synthesis of Monodisperse Submicronic Gold Particles By The Polyol Process, *Solid State Ionics*, 1995, **82**(1-2), 53-60.

Simo˜es M., Baranton S., Coutanceau C., Electrooxidation of Sodium Borohydride at Pd, Au, and Pd*x*Au1-*x* Carbon-Supported Nanocatalysts, *J. Phys. Chem. C,* 2009, **113**(30)*,* 13369–13376.

Suslick K. S., Skrabalak S E., Porous Carbon Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *J. AM. Chem. Soc.*, 2006, **128**(39), 12642-12643.

Suzuki Y., Ishihara A., Mitsushima S., Ota K., Kamiya N., Sulfated-Zirconia as a Support of Pt Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007*,* **10**(7) , B105-B107.

Toebes M. L., Dillen J. A., Jong K. P. , Synthesis of Supported Palladium Catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, **173**(1), 75–98.

Toshima N., Wang Y., Preparation and Catalysis of Novel Colloidal Dispersions of Copper/Noble Metal Bimetallic Clusters, *Langmuir,* 1994, **10**(12), 4574-4580.

Tseng C-J., Lo S.-T., Lo S.-C., Chu P. P., Characterization of Pt-Cu Binary Catalysts for Oxygen Reduction for Fuel Cell Applications, Materials Chemistry and Physics, 2006, **100**(2-3), 385–390.

Wang W., Zheng D., Du C., Zou Z., Zhang X., Xia B., Yang H., Akins D. L., Carbon-Supported Pd-Co Bimetallic Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, Journal of Power Sources, 2007, **167**(2), 243–249.

Wang, X., Kariuki, N., Vaughey, J. T., Goodpaster, J., Kumar R., Myers, D. J., Bimetallic Pd–Cu Oxygen Reduction Electrocatalysts, *J.Electrochem. Soc*., 2008, **155**(6), B602-B609.

Wang G., Gao Y., Wang Z., Du C., Wang J., Yin G., Investigation of PtNi/C Anode Electrocatalysts for Direct Borohydride Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2010, **195**(1), 185-189.

Wang Z. B., Yuan G. H., Zhou K., Chu Y. Y. Ve Chen M., "Effect of pH Value and Temperatures on Performances of Pd/C Catalysts Prepared by Modified Polyol Process for Formic Acid Electrooxidation", *Fuel cells*, 2011,**11** (2), 309-315.

Wee J.H., Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells?, *Journal of Power Sources*, 2006a, **161**(1), 1–10.

Wee J.H., A Comparison of Sodium Borohydride as a Fuel for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and for Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2006b, **155**(2), 329–339.

Xue X., Lu T., Liu C., Xing W., Simple and Controllable Synthesis of Highly Dispersed Pt-Ru/C Catalysts by a Two-Step Spray Pyrolysis Process, *Chem Commun (Camb).*, 2005, **28**(12),1601-1603.

Yang J., Deivaraj T.C., Too H.P., Lee J.Y., Acetate Stabilization of Metal Nanoparticles and Its Role in the Preparation of Metal Nanoparticles in Ethylene Glycol, Langmuir, 2004, **20**(10), 4241-4245.

Yang X., Li S., Liu Y., Wei X., Liu Y., $LaNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ as a Cathode Catalyst For a Direct Borohydride Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(11), 4992–4995.

Yi L., Song Y., Liu X., Wang X., Zou G., He P., Yi W., High Activity of Au-Cu/C Electrocatalyst as Anodic Catalyst for Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011a, **36**(24), 15775– 15782.

Yi L., Hu B., Song Y., Wang X., Zou G., Yi W., Studies of Electrochemical Performance of Carbon Supported Pt–Cu Nanoparticles as Anode Catalysts for Direct Borohydride–Hydrogen Peroxide Fuel Cell, *J. Power Sources*, 2011b, **196**(23)**,** 9924– 9930.

Yi L., Liu Y., Liu X., Wang X., Yi W., He P., Wang X., Carbon-Supported Pt-Co Nanoparticles as Anode Catalyst for Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cell: Electrocatalysis and Fuel Cell Performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(17), 12650-12658.

Yi L., Liu L., Wang X., Liu X., Yi W., Wang X., Carbon Supported Pt-Sn Nanoparticles as Anode Catalyst for Direct Borohydrideehydrogen Peroxide Fuel Cell: Electrocatalysis and Fuel Cell Performance, *Journal of Power Sources*, 2013, **224**, 6-12.

Yin Z., Zhou W., Gao Y., Ma D., Kiely C. J., Bao X., Supported Pd–Cu Bimetallic Nanoparticles That Have High Activity for the Electrochemical Oxidation of Methanol, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**(16), 4887 – 4893.

Yu G., Chen W., Zhao J. and NIE Q., Synthesis of Highly Dispersed Pt/C Electrocatalysts in Ethylene Glycol Using Acetate Stabilizer for Methanol Electrooxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**(9), 1021–1025.

Zhang J., Liu H., Song C., Tang Y., Zhang J., High-surface-area CoTMPP/C Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis for PEM Fuel Cell Electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(13), 4532–4538.

Zhang J., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications*, Springer, Spain, 2008.

Zhang J., Liu H., Shi Z., Zhang J., Zhang L., Ultrasonic spray pyrolyzed iron-polypyrrole mesoporous spheres for fuel cell oxygen reduction electrocatalysts, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(4), 468–470.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Karadag Ç. I., **Behmenyar G.**, Boyaci F.G., Şener T., Investigation of Carbon Supported Nanostructured PtAu Alloy as Electrocatalyst for Direct Borohydride, *Fuel Cells*, 2015, **15**(2), 262-269.

Behmenyar G., Akın A.N., Investigation of Carbon Supported Pd-Cu Nanoparticles as Anode Catalysts for Direct Borohydride Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2014, **249**, 239-246.

Okur O., Karadag Ç. I., Boyacı San F. G., Okumus. E., **Behmenyar G.**, Optimization of parameters for hot-pressing manufacture of membrane electrode assembly for PEM (polymer electrolyte membrane fuel cells) fuel cell, *Energy*, 2013, **57**, 574-580.

Demirci U. B., Boyaci F. G., **Behmenyar G.,** Şener T., The direct borohydride fuel cell, *Actualite Chimique*, 2007, **306**, 19-25.

ÖZGEÇMİŞ

İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü bitirmiş yüksek lisans eğitimini aynı üniversitede Kimya Mühendisliği Bölümünde 1997 yılında tamamlamıştır. 2000-2001 yılları arasında Dünya Bankası burs programı kapsamında Eindhoven Teknik Üniversitesinde uluslararası bir projede misafir araştırmacı olarak yaklaşık 1yıl çalışmıştır. 2003 yılından beri TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsünde araştırma kadrosunda çalışmaktadır.