KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN NaBH4 YAKIT PİLİ İÇİN Pd-Co KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

CEM GÖZLÜ

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN NaBH4 YAKIT PİLİ İÇİN Pd-Co KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

CEM GÖZLÜ

Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN		
Danışman,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Yrd. Doç. Dr. Ramiz Gültekin AKAY		
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN		
Jüri Üyesi,	Atatürk Üniversitesi	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 08.06.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince yol göstericiliği, bilgisi ve desteğinden dolayı tüm değerli katkıları için hocam Prof. Dr. Ayşe Nilgün Akın'a,

Elektrokimyasal karakterizasyon konusunda bilgilerini benimle paylaştığı için hocam Yrd. Doç. Dr. Ramiz Gültekin Akay'a,

Yürütücüsü olduğu TÜBİTAK projesinde bana çalışma olanağı sunduğu için hocam Doç. Dr. Cenk Çelik'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında gösterdikleri destek ve yardımlarından dolayı Dr. Murat Efgan Kibar, Orhan Özcan ve Togayhan Kutluk'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

215M255 nolu TÜBİTAK Projesi ve 2017/114 nolu Kocaeli Üniversitesi BAP Projesi ile verdikleri destekten dolayı adı geçen kurumlara teşekkür ederim.

Ayrıca, attığım her adımda yanımda olan annem, babam ve anneanneme destekleri, sevgileri ve fedakarlıkları için teşekkür ederim.

Haziran – 2018 Cem GÖZLÜ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. YAKIT PİLLERİ 3
1.1. Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pili 5
1.2. Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pilinde Kullanılan Anot Katalizörleri 7
1.3. Yakıt Pillerinde Kullanılan Pd-Co Bimetalik Alaşım Katalizörler 15
2. YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİ HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ 17
2.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme 17
2.2. Sol-jel Prosesi 18
2.3. İndirgeme – Emdirme Yöntemi 18
2.4. Sprey Yöntemler 19
2.5. Elektrokimyasal Kaplama 19
2.6. Ultrasonifikasyon Yöntemi 20
2.7. Su ve Yağla Yapılan Mikroemülsiyon Yöntemi (Ters Miselle Yöntemi) 20
2.8. Bönnemann Yöntemi 20
2.9. Poliol Yöntemi 21
3. MALZEME VE YÖNTEM 23
3.1. Kullanılan Kimyasalla 23
3.2. Deneysel Sistem 24
3.2.1. Katalizör hazırlama deneysel sistemleri 24
3.2.2. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel Karakterizasyonlarında kullanılan cihazlar 26
3.2.3. Hazırlanan katalizörlerin elektrokarakterizasyonlarında kullanılan cihazlar 29
3.3. Deneysel Yöntem 31
3.3.1. Poliol metodu ile katalizör hazırlanması 31
3.3.2. Yapısal ve fiziksel karakterizasyon yöntemleri 36
3.3.3. Elektrokarakterizasyon yöntemleri 36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 40
4.1. Hazırlama Parametrelerinin Pd-Co Alaşımı Oluşumuna Etkisi 40
4.2. Pd-Co/C Katalizörlerin Elektrokarakterizasyonları 61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 77
5.1. Sonuçlar 77
5.2. Öneriler 79
KAYNAKLAR 80
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 87
ÖZGEÇMİŞ 88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Poliol metodu ile katalizör hazırlama sistemi 25
Şekil 3.2. PARR/USA Model 4535 basınçlı reaktör sistemi 26
Şekil 3.3. Rigaku XRD cihazı 27
Şekil 3.4. Perkin Elmer Optima 4300DV 27
Şekil 3.5. Thermo Scientific XPS 28
Şekil 3.6. Hitachi 5100N 29
Şekil 3.7. Gamry potansiyostat ve RDE 30
Şekil 3.8. Elektrokarakterizasyon çalışmalarında kullanılan elektrotlar ve Dr. Bob's Cell 30
Şekil 3.9. BLULAB ultrasonik banyo 32
Şekil 3.10. Mettler Toledo pH metre 33
Şekil 3.11. Hettich santrifüj 33
Şekil 3.12. Heidolph Laborata 4000 döner buharlaştırıcı 34
Şekil 3.13. Nüve vakumlu etüv 34
Şekil 3.14. Memmert etüv 38
Şekil 4.1. Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi 41
Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde 180 ºC'de 3 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri 42
Şekil 4.3. Farkı pH değerlerinde 210 ºC'de 2 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri 43
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda pH 11 değerinde 3 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri 44
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri 45
Şekil 4.6. 210 ºC'de pH 10 ortamında, Pd:Co metal oranı 1:1 olan ve farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri 47
Şekil 4.7. Ticari Pd/C ile poliol metoduyla pH 10 ortamında 210 ºC'de 2 saatte hazırlanan Pd/C'un XRD desenleri 48
Şekil 4.8. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte farklı Pd:Co metal oranlarıyla hazırlanmış Pd-Co/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanmış Pd/C katalizörlerin XRD Desenleri 49
Şekil 4.9. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte farklı Pd:Co metal oranlarıyla hazırlanmış Pd-Co/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanmış Pd/C katalizörlerin XRD desenleri 51
Şekil 4.10. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün (a) Co deseni (b) Pd deseni (c) Genel deseni, 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün (d) Co deseni (e) Pd deseni (f) Genel deseni, 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün (g) Co deseni,

(h) Pd deseni, (i) Genel deseni 53
Şekil 4.11. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün (a) Co deseni (b) Pd deseni (c) Genel deseni, 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün (d) Co deseni (e) Pd deseni (f) Genel deseni, 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün (g) Co deseni, (h) Pd deseni, (i) Genel deseni 54
Şekil 4.12. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün TEM görüntüleri 55
Şekil 4.13. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün TEM görüntüleri 56
Şekil 4.14. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün TEM görüntüleri 57
Şekil 4.15. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün TEM görüntüleri 58
Şekil 4.16. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün TEM görüntüleri 59
Şekil 4.17. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün TEM görüntüleri 60
Şekil 4.18. Hazırlanan farklı elektrolitlerle 210 ºC'de 10 pH ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizöre ait CV voltamogramları. (1) Ağırlıkça %20 NaOH + 1M $NaBH_4$ (2) 3M NaOH + 0,2M $NaBH_4$ (3) 3M NaOH + 0,1M $NaBH_4$ (4) 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$ (Çekim hızı: 20 mV/s 62
Şekil 4.19. Farklı çekim hızlarıyla çekilen 210 ºC'de 10 pH ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizöre ait CV voltamogramları (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$) 63
Şekil 4.20. Pd/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA hesaplamalarında kullanılan voltamogramlar. (Elektrolit: 3M NaOH, çekim hızı: 20 mV/s) 64
Şekil 4.21. Pd/C ve 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA hesaplamalarında kullanılan voltamogramlar. (Elektrolit: 3M NaOH, çekim hızı: 20 mV/s) 66
Şekil 4.22. Pd/C'a ait voltamogram. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s) 68
Şekil 4.23. Poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C katalizöre ait voltamogram (Behmenyer, 2015) 69
Şekil 4.24. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C'a ait voltamogram. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s) 70
Şekil 4.25. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_2-Co_1/C'a ait voltamogram. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s) 71
Şekil 4.26. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_3-Co_1/C'a ait voltamogramlar. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s 72
Şekil 4.27. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C'a ait CV voltamogramı. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$,

çekim hızı: 20 mV/s) 73
Şekil 4.28. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_2-Co_1/C'a ait CV voltamogramı. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)..... 74
Şekil 4.29. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_3-Co_1/C'a ait CV voltamogramı. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)..... 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasalların listesi.....23
Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda 3 saatte 11 pH ortamında hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörlerin ICP-OES sonuçları 46
Tablo 4.2. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C ve Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenlerinde ilk metal piklerinin 2θ değerleri 50
Tablo 4.3. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C ve 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenlerinde ilk metal piklerinin 2θ Değerleri.....51
Tablo 4.4. Pd/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerleri.....65
Tablo 4.5. Pd/C ve 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerleri.....67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

^oC	: Santigrat derece
e^-	: Elektron
j	: Akım Yoğunluğu, (A/cm^2)
M	: Molarite, (mol/L)
V	: Gerilim, (V)

Kısaltmalar

AYARGEM	: Alternatif Yakıtlar Araştırma ve Geliştirme Merkezi
AYP	: Alkali Yakıt Pili
BOR	: Borhidrür Oksidasyon Reaksiyonu
CV	: Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
DBYP	: Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pili
ECSA	: Electrochemical Surface Area (Elektrokimyasal Aktif Alan)
EG	: Etilen Glikol
EKYP	: Eriyik Karbonat Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
ICP – OES	: Inductively Coupled plasma Optic Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre)
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
LSV	: Linear Sweep Voltammetry (Lineer Süpürümlü Voltametri)
MEÜ	: Membran Elektrot Ünitesi
MWCNT	: Multi-walled Carbon Nano Tube (Çoklu Duvarlı Karbon Nano Tüp)
ORR	: Oxygen Reduction Reaction (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu)
PEMYP	: Polimer Elekrolit Membranlı Yakıt Pili
PVP	: Poli-vinilprolidon
RDE	: Rotating Disc Electrode (Döner Disk Elektrot)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
XPS	: X-ray Photoelectron Spectrometry (X – ışını Fotoelektron Spektrometri)
XRD	: X-ray Diffractrometry (X – ışını Difraktometre)

DOĞRUDAN $NABH_4$ YAKIT PİLİ İÇİN Pd-Co KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Doğrudan bor hidrürlü yakıt pili (DBYP) için düşük maliyetli, nano boyutlu Pd-Co/C bimetalik alaşım katalizörler modifiye poliol metoduyla hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama parametreleri olarak ortam pH'ının (9, 10, 11), sıcaklığın (150 °C, 180 °C, 210 °C, 240°C, 260 °C), reaksiyon süresinin (1 saat, 2 saat, 3 saat) ve alaşım içerisindeki metal oranlarının (Pd:Co = 1:1, 2:1, 3:1) katalizör yapısı üzerinde etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Katalizörlere ait XRD ve XPS desenlerinden alaşım yapısının oluşturulduğu görülmüştür. CV analizleri ise katalizörün borhidrür oksidasyonuna karşı yüksek seçiciliği olduğunu göstermiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda en aktif katalizörün 210 °C'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C katalizörü olduğuna karar verilmiştir. Hazırlanan katalizörün alaşım çapı TEM görüntülerinden 4,9 nm olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili, Katalizör, Pd-Co/C, Poliol Yöntemi.

DEVELOPMENT OF Pd-Co/C CATALYST FOR DIRECT BOROHYDRIDE FUEL CELL

ABSTRACT

In this study, nano sized Pd-Co/C bimetallic alloy catalysts were prepared via modified polyol method for direct borohydride fuel cell (DBFC). Efetcts of the parameters such as pH (9, 10, 11), reaction temperature (150 ℃, 180 ℃, 210 ℃, 240℃, 260 ℃), reaction duration (1 hour, 2 hours, 3 hours) and the ratio of metals within the alloy on catalyst surface (Pd:Co = 1:1, 2:1, 3:1) were investigated. Physical and electrochemical characterization of the prepared catalysts were performed. XRD and XPS patterns showed the formation of alloy within the catalyst. The best results were obtained with Pd_1-Co_1/C prepared at 210 ℃, pH 10 and 2 hours. The alloy diameter of catalyst was calculated 4,9 nm and it showed high selectivity towards borohydride oxidation reaction.

Key words: Catalyst, Direct Borohydride Fuel Cell, Pd-Co/C, Polyol Method.

GİRİŞ

Fosil yakıtlara ait Dünya rezervlerinin azalması, fosil yakıtlardan elde edilen enerji sonucu açığa çıkan atıkların çevreye ve insan sağlığına zarar vermesi ve dünya nüfusunun artması ile birlikte ortaya çıkan enerji ihtiyacı yeni enerji kaynaklarının aranmasına ve keşfedilmesine yol açmıştır. Var olan enerji ihtiyacının bir kısmını oluşturan elektrik ihtiyacının en önemli çözümü literatürde de oldukça çalışılmış olan yakıt pilleridir. Yakıt pilleri, hidrojeni ya da hidrojen içeren bileşiklerin kimyasal enerjilerini elektriğe dönüştüren cihazlardır. Kullanım alanları, elektrolitler ve kullandıkları yakıta göre bir çok farklı yakıt pili türü vardır. Yakıt, yakıt pili için çok büyük bir öneme sahiptir. Hidrojenin üretiminin, saklanmasının ve taşınmasının zor olması hidrojen içeren farklı bileşiklerin yakıt olarak değerlendirilmesine neden olmuştur. Organik bileşikler bu yakıtların başında gelir. Fakat, organik yakıtların atıklarının karbon içeren bileşiklerden oluşması çevre kirliliği açısından büyük problem teşkil etmektedir. Bu problem, karbon içermeyen inorganik bileşiklerin yakıt pili yakıtı olarak kullanılması ve geliştirilmeleri ile çözülebilmektedir. Bu alternatif yakıtlardan biri olan sodyum borhidrür ($NaBH_4$) literatürde geniş kapsamda çalışılmıştır. Ayrıca, Türkiye Dünya bor rezervlerinin %65'ten fazlasına sahip olduğu için borlu bir bileşiği yakıt olarak kullanan bir yakıt pilinin ticarileşmesi ülkemiz için ekonomik açıdan oldukça önemlidir.

Yakıt pillerindeki bir diğer problem ise yakıt pilini oluşturan parçaların maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu parçalardan en pahalı olanı ise katalizördür. Literatürde genellikle son derece pahalı olan Pt metali yakıt pili katalizörü olarak araştırılmıştır. Yakıt pili maliyetini düşürmek için diğer metaller ve bu metallerin birbirleriyle yaptıkları alaşımların yakıt pili performansına etkileri ise günümüzde hala araştırılmaktadır. Ayrıca katalizör taneciklerinin büyüklüğü de oldukça önem taşımaktadır. Nano boyuttaki katalizörler yakıt pilinin daha yüksek güç yoğunluğu verebilmesini sağlamaktadır. Nano boyuttaki katalizörler ise doğru katalizör hazırlama reçeteleri, yöntemleri ve bu yöntemler üzerinde yapılan parametrik çalışmalarla hazırlanabilir ve geliştirilebilirler.

Bu tez kapsamında sodyum borhidrürü yakıt olarak kullanan doğrudan borhidrürlü yakıt pilleri (DBYP) için Pt'e nazaran daha az maliyetli karbon destekli Pd-Co nano-alaşım katalizörler hazırlanmış ve DBYP anot katalizörü olarak aktivitesi araştırılmıştır. Katalizörler modifiye poliol yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntem, literatürdeki geleneksel yöntemlerden farklıdır. Bu araştırma kapsamında Pd-Co/C katalizörlerin modifiye poliol metdou ile hazırlanabilmesi için özgün bir reçete çıkartılmış, hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin fiziksel ve yapısal karakterizasyonları ile DBYP performanslarının anlaşılması için elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Tezin 1. ve 2. bölümlerinde yakıt pillerinden bahsedilmiş, ve DBYP anot katalizörlerine dair literatür araştırılmasına yer verilmiş ve yakıt pili katalizörlerinin hazırlama yöntemlerinden bahsedilmiştir. 3. bölüm ise tez kapsamında kullanılan kimyasallar, katalizör hazırlanması için çıkartılan reçeteler ve karakterizasyon çalışmalarının yöntemleri hakkında bilgi vermektedir. 4. bölümde, elde edilen veriler açıklanmış ve tartışılmıştır. Son bölümde ise bulunan sonuçlar listelenmiş ve gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

1. YAKIT PİLLERİ

Hızla gelişen sanayileşme, insanların daha iyi standartlarla yaşamayı istemeleri ve hızlı nüfus artışı dünya enerji tüketimini önemli oranlarda arttırmaktadır. Sanayi Devrimi'nden beri birincil enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit (CO_2), azot (NO_x) ve kükürt (SO_x) oksitleri küresel ısınma, ozon tabakasının incelmesi, asit yağmurları gibi çevresel sorunlar oluşturmaktadır ve dünya fosil yakıt rezervlerinin azalmasından dolayı çevreye zararsız yeni enerji kaynakları arayışı vardır (Boyacı San ve diğ., 2001). Bu kapsamda, yakıt pilleri yerleşik uygulamalar, taşınabilir cihazlar ve elektrikli araç uygulamaları için oldukça cazip bir alternatiftir. Bu nedenle, Dünya'da bir çok gelişmiş ülke yakıt pilleri konusunda çok sayıda Ar-Ge çalışması yapmaktadır.

Yakıt pilleri, hidrojenin ya da içerisinde hidrojen bulunduran bileşiklerin hidrojenlerinin kimyasal enerjisini içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimle elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır. Yakıt pillerinin en önemli avantajları fosil yakıtlara kıyasla çevre dostu olmaları ve daha verimli olmaları, hareket eden parça içermemeleri ve sessiz çalışmalarıdır. Yakıt pilleri içerdikleri katalizöre, pilde olan elektrokimyasal reaksiyonlara, çalıştığı sıcaklık aralıklarına ve yakıt olarak kullandıkları kimyasala göre sınıflandırılırlar. Her türün kendi avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları vardır. Örneğin düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri taşınabilir cihazlar için uygunken yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri daha fazla güç ürettikleri için mobil cihazlardan daha fazla güç gerektiren cihazlarda da kullanılabilirler. Literatürde yaygın olarak karşılaşılan sınıflandırılma göz önüne alındığında, elektrolitlerine göre yakıt pili türleri aşağıda sıralanmıştır:

Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP): Bu pillerin 80 °C gibi düşük sıcaklıklarda çalışan ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışan iki ayrı türü vardır ve hafif, az hacimli ve yüksek güç yoğunluklu pillerdir. Düşük sıcaklıkta çalışıyor olmalarından dolayı içlerindeki komponentlere çok zarar vermezler ve dayanıklılıkları yüksektir. PEMYP'nde katalizör olarak Pt ve alaşımları en çok incelenen katalizörlerdir. Bunun

dışında diğer soy metal ve alaşımları da iyi güç yoğunluğu vermektedir. Soy metallerin pahalı olması ve CO zehirlenmesine açık olmaları PEMYP'nin en büyük dezavantajıdır. Ayrıca, PEMYP'de genel olarak yakıt olarak hidrojen kullanılır. Hidrojenin depolanma zorluğu da bu pilin en büyük dezavantajlarından biridir. Hafif olmalarına rağmen yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları bu pilleri motorlu araçlar ve mobil cihazlar için uygun bir güç kaynağı yapmaktadır. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) PEMYP sınıfına girer. DMYP, literatürde oldukça fazla çalışılan ve metanolün yakıt olarak kullanıldığı, bu nedenle hidrojenin depolanma zorluğunun çözüldüğü yakıt pili türüdür. Fakat anotta meydana gelen reaksiyon sonucu CO açığa çıkması ve anot katalizörünü zehirlemesi DMYP problemlerinin en büyüğüdür. Bunun yanında yakıt olarak kullanılan metanolün katota geçişi de DMYP'nin dezavantajlarından biridir.

Alkali yakıt pili (AYP): AYP, literatürde ilk çalışılan yakıt pili türlerinden biridir. Elektrolit olarak sodyum hidroksidin sulu çözeltisini kullanan bu pilde anot ve katot katalizörü olarak değerli olmayan metaller de kullanılabilir. Fakat katota beslenen hava içerisindeki CO_2 pil içerisindeki karbonat oluşumundan dolayı pilin dayanıklılığını ve verimini ciddi anlamda düşürmektedir. Bu nedenle katotta genel olarak oksijen kullanılmaktadır.

Fosforik asit yakıt pili (FAYP): İlk nesil modern yakıt pili olarak kabul edilen bu pilde elektrolit olarak fosforik asit katalizör olarak ise genelde platin kullanılır. Pilin aynı ağırlıktaki diğer pillere göre daha az güç yoğunluğunu vermesi bu pilin temel problemidir. Bu dezavantajı kapatmak için daha yüksek katalizör yüklemesi ile daha ağır ve büyük pillerin yapılması maliyeti arttırmış ve pilin sadece hareket etmeyen sistemlere güç sağlayan bir pil olmasına neden olmuştur.

Katı oksit yakıt pili (KOYP): Elektrolit olarak gözeneksiz yapıda seramikleri kullanan bu pillerin yakıt verimliliği %60 civarındadır. Yaklaşık 1000 °C çalışma sıcaklığı pilin değerli metal katalizörlere ihtiyaç duymasını engellemektedir. Yüksek sıcaklık aynı zamanda yakıtın hidrojene dönüşmesini de sağlayarak ek bir reformer gerekliliğini ortadan kaldırır ve maliyeti düşürür. Bu pillerin sülfür dayanımları yüksektir ve CO'ten zehirlenmezler. Bu nedenle doğal gaz, biyogaz, kömürden elde edilen gazlar ve CO yakıt olarak kullanılabilmektedir. Pilin yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması

işletim maliyetlerini arttırmaktadır. Ayrıca, pil içerisinde ısının tutulabilmesi için fazladan izolasyon gerekmektedir ve pilin tam kapasite çalışmaya başlaması zaman alır. Bu nedenlerden ötürü genelde hareket etmeyen sistemlere güç sağlamak için kullanılırlar.

Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP): Bu pillerin temel geliştirilme amacı doğal gaz ve kömürden enerji üreten tesislerin elektrik ihtiyaçlarının karşılanmasıdır. Elektrolit olarak eriyik halde bulunan çeşitli karbonat tuzlarının karışımını kullanırlar, yaklaşık 650 °C'lik çalışma sıcaklığı ise değerli olmayan metallerin katalizör olarak kullanılması sonucu maliyetin azalmasını sağlar. Tıpkı KOYP gibi çeşitli yakıtları kendi içlerinde hidrojene döndürerek ek reformer ihtiyacını ortadan kaldırırlar. PAYP ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek güç verimleri olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta korozif kimyasallar ile çalışmalarından dolayı komponenetlerin çabuk bozulması ve pilin ömrünün kısa olması en büyük problemdir.

Literatüre bakıldığında, hem taşınabilir hem de hareket etmeyen sisemlere güç sağlamak için kullanılabildiklerinden dolayı, en çok çalışılan yakıt pili türü PEMYP'dir. Düşük sıcaklıklarda yüksek performans gösteren bu yakıt pilinin ticarileşmesindeki temel sorun yakıt olarak üretilmesi ve depolanması zor olan saf hidrojeni kullanmasıdır. Bu nedenle günümüzde çalışmalar genel olarak metanol ve etanol gibi organik sıvıları yakıt olarak kullanan yakıt pillerine kaymıştır. Fakat bu pillerde ise PEMYP'ne göre düşük verim elde edilmektedir ve kullandıkları yakıtlar ise toksik özellik göstermektedir.

DBYP, alkalin ortam içerisindeki yakıtı kullandığı için AYP, görece olarak düşük sıcaklıklarda çalıştığı için ve polimer membranları elektrolit olarak kullandığı için PEMYP sınıfına girebilir. Ayrıca tasarım ve komponentlerin (elektrot vs.) üretimine bakıldığında DBYP ile PEMYP arasında benzerlikler oldukça fazladır (Ma ve Sahai, 2018).

1.1. Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pili

Sodyum borhidrür aldehit ve ketonları alkollere indirgeyebilen zayıf bir indirgendir. Zaman zaman esterleri alkollere indirgerken de kullanılır fakat bu reaksiyon oldukça yavaştır. Sodyum borhidrürün hidrojene alternatif olarak yakıt pillerinde

kullanılmasının temel nedeni kendisinin ve reaksiyon sonucu açığa çıkan sodyum meteboratın çevreye zararsız olmasıdır. Ayrıca sodyum meteborattan sodyum borhidrür elde etmek de mümkündür. Sodyum bor hidrürün sulu çözeltisi yanıcı ve patlayıcı olmadığından güvenlidir ve kararlı bir yakıttır.

Bor minerali Dünya rezervlerinin yaklaşık dörtte üçü ülkemizde bulunmaktadır. Bu nedenle sodyum borhidrürün yakıt olarak kullanıldığı bir yakıt pilinin geliştirilmesi ve ticarileşmesi ülkemiz için büyük önem taşımaktadır. Sodyum borhidrürü yakıt olarak kullanan iki tür yakıt pili vardır. Bunlardan ilki, borhidrür hidrolizi ile hidrojen üretip bu hidrojeni indirgeyen dolaylı sodyum borhidrür yakıt pili, diğer ise katotta hava, oksijen ya da hidrojen peroksit kullanarak anotta borhidrür indirgenmesi ile elektrik üreten doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilidir (Miley ve diğ., 2007).

DBYP'de hidrojen üretim aşaması yoktur ve hidrojen üretilen dolaylı sodyum borhidrür yakıt piline göre verimi daha düşüktür. Genellikle düşük güç gereksinimi olan sivil ve askeri cihazlarda kullanılabilmektedir.

DBYP anotunda bor hidrür yükseltgenirken katodunda oksijenin indirgenme reaksiyonu gerçekleşir;

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

Katot: $2O_2 + 4H_20 + 8e^- \longrightarrow 8\ OH^- (E^0 = +0,4\ V)$ (1.2)

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

Denklem (1.1)'de görüldüğü gibi sodyum borhidrürün alkali ortamda yükseltgenmesi ile teorik olarak 8 elektron üretilebilmektedir. Pratikte ise kullanılan anot katalizörün tipine ve karakteristiğine bağlı olarak 8 elektrondan daha az elektron üretilmektedir. Bunun nedeni sodyum borhidrürün yükseltgenmesi dışında anotta olan yan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların başında ise sodyum borhidrür hidrolizi gelmektedir. Bu nedenle hücre gerilimi teorik olan 1,24 V'dan daha düşük kalmaktadır. Wee (2006) bu gerilimin 1,24 V ile 0,828 V arasında olduğunu söylemiştir.

Demirci'ye göre doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilinde karşılaşılan temel sorunlar borhidrür hidrolizi, membrandan geçen iyonlar ve maliyettir. Borhidrür

hidrolizinde seçiciliği azaltmak için optimize edilerek ucuzlaştırılan altın bazlı bir anot katalizörü kullanılabilmektedir. Katotta ise oksijen indirgenmesinde oldukça aktif, soyum bor hidrür ile reaksiyon vermeyen MnO_2 kullanılması ile iyon geçişi problemi çözülebilmektedir (Demirci, 2007).

1.2. Doğrudan Borhidrürlü Yakıt Pilinde Kullanılan Anot Katalizörleri

DBYP ile ilgili anot katalizörü çalışmaları literatürde katot katalizörlerine göre daha geniş bir aralıkta ele alınmış çok sayıda katalizörün borhidrür oksidasyonuna ve hücre performansına etkisi incelenmiştir. Bu katalizörler soy metaller (platin, paladyum, altın, osmiyum vb.), geçiş metalleri (nikel, demir, bakır vb.), bu iki metal türünün alaşımları ve AB_5 ve AB_2 tipi hidrojen depolama alaşımları olarak sıralanabilir. Pt, Ru, Ni, NixB ve CoB_x gibi metaller bohidrür hidrolizine karşı aktivite gösterirken Au, Ag ve Hg aktif değildir (Behmenyar, 2015; Merino-Jiménez ve diğ., 2012). DBYP elektrokatalizörleri, borhidrür oksidasyon reaksiyonu (BOR) için yüksek aktiflikte aynı zamanda borhidrür hidrolizi içinse düşük aktiflikte olmalıdır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda bu özelliklere en uygun olan elektrokatalizörün nano boyuttaki altın partikülleri olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, soy metallerin (Pt, Pd vd.) ikili veya üçlü alaşımları ve soy metallerin geçiş metalleri ile alaşımları da aktiflik göstermektedir. Teorik olarak DBYP ile 8 elektron üretilmektedir. Fakat kullanılan katalizörün (1.4) nolu denklemde gösterilen hidroliz reaksiyonuna karşı aktifliğine bağlı olarak pratikte 8 elektron elde etmek genelde mümkün değildir. Bu nedenle hücre teorik olarak 1,24 V olan hücre gerilimi pratikte 1,24 ve 0,828 V arasında kalmaktadır (Wee, 2006).

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \qquad (1.4)$$

DBYP anodu incelendiğinde kulombik verimi düşüren etken borhidrür hidroliz reaksiyonudur. Platin, paladyum ve nikel katalizörler hem BOR hem de hidroliz reaksiyonu için yüksek aktivite gösterdiklerinden bu pillerin kullanıldığı DBYP'nde kulombik verim düşük olmaktadır. (Örneğin, bu oran nikel katalizörü için %50'dir) (Liu ve diğ., 2003).

Altın borhidrür oksidasyon reaksiyonu için en çok çalışılan metaldir. Yapılan çalışmalarda altın üzerinde gerçekleşen BOR sonucu 8 elektron üretildiği görülmüş,

hidroliz reaksiyonun altın katalizör üzerinde gerçekleşmediği ispatlanmıştır (Lam 2012). Ancak BOR reaksiyonunda en önemli adım borhidrür içerisindeki B-H bağlarının kırılmasıdır ve bu işlem Au katalizör üzerinde yavaş olur. Au anot üzerinde BH_4^- oksidasyon kinetiğinin yavaş olması sonucu, Au anotlar düşük akım ve güç yoğunluğu vermektedirler (Merino-Jiménez ve diğ., 2012). Bu dezavantaja karşı ilk önemli performans artışı 1999 yılında 70 ºC çalışma koşulunda %97 Au^- %3 Pt alaşım katalizörü ile 60 mW/cm^2 güç yoğunluğu 6,9 elektron üretimi ile sağlanmıştır (Amendola ve diğ.,1999). Atwan ve diğ. (2006) tarafından karbon destekli Au-Pt ve Au-Pd alaşım katalizörler 1:1 atomik oranda hazırlanmış ve BOR aktiflikleri incelenmiştir. Üretilen alaşımların Pt ve Pd'un, Au'ya göre daha iyi BOR kinetiğine sahip olmalarından dolayı Au/C'a göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörler arasında en yüksek akım yoğunluğunu 100 ºC'de 0,47 V'da Au-Pt/C katalizör vermiştir (Atwan ve diğ. 2006). He ve diğ. (2011 a) yaptıkları çalışmada Au-Zn alaşımını anot katalizörü olarak denemişler ve hazırlanan katalizörün tıpkı Au gibi borhidrür hidroliz reaksiyonuna karşı aktiflik göstermediğini görmüşlerdir. Elde ettikleri en yüksek güç yoğunluğu ise Au:Zn atomik oranı 65:35 olan alaşım katalizör ile 39,5 mW/cm^2'dir. He ve diğ. (2011 b) aynı yıl yaptıkları başka bir çalışmada Au'nın Ni alaşımını anot katalizörü olarak incelemişlerdir. 20 ºC'de Au:Ni atomik oranı 58:42 olan katalizör ile 45,74 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Au'ın Fe, Co, Cu alaşımları He ve diğ. (2012) tarafından 2012 yılında incelenmiş, hazırlanan katalizörlerin bor hidrür hidrolizine karşı aktivite göstermediği görülmüş fakat güç yoğunlukları Au-Zn'ya göre düşük kalmıştır. Balčiūnaitė ve arkadaşları Co ve CoB modifiye edilmiş Au nanoparçacıkları Cu yüzeyine çöktürmüş ve $NaBH_4$-H_2O_2 yakıt hücresinde anot olarak kullanmışlardır. Katalizörler Co veya CoB'nin otokatalitik olarak çöktürülmesinden sonra Co'nun Au ile galvanik yer değiştirmesi sonucu oluşmuşlardır. Yakıt hücresinin performansı farklı sıcaklıklarda Au/Co/Cu veya Au/CoB/Cu anot, Pt katot, 1 M $NaBH_4$ + 4 M NaOH anolit ve 5 M H_2O_2 + 1,5 M HCl katolit ile belirlenmiştir. Membran olarak ise Nafion N117 kullanılmıştır. Hazırlanan hücreler Co/Cu ve CoB/Cu kullanılan hücrelere göre yüksek elektrokimyasal performans göstermişlerdir. En yüksek spesifik güç yoğunluğu 25 °C sıcaklıkta 150 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 0,70 V'da 33,9 kW/gAu, 55 °C sıcaklıkta 240 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 0,75 V'da ve 3,1 μgAu/cm^2'lik Au/CoB/Cu Au yükseltgenmesiyle 58,1 kW/gAu bulunmuştur (Balčiūnaitė ve diğ., 2017). Low ve diğ. (2012) yılında

titanyum oksit nano dizileri Au partikülleri ile kaplamışlar ve Au/C katalizör ile elde edilen sonuçlara ulaşarak destek yüzeyine yapılan ince bir kaplamanın aynı akımı üretebileceğini göstermişlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise monometalik olarak Au'nın C dışındaki destek malzemeleri ile performansının arttırılması incelenmektedir. Au alaşımlarının yanısıra, Sombatmankhong (2017) polipirol destek kullanarak Au katalizör hazırlamış ve poliprol desteğin karbon desteğe (Vulcan XC-72) göre 3,6 kat daha yüksek güç yoğunluğu verdiğini göstermiştir.

Platin ve alaşımları DBYP anot katalizörü olarak altın ve altın alaşımlarından sonra en çok çalışılan metaldir. Yapılan ilk çalışmalarda borhidrür konsantrasyonuna göre BORda 2 ile 4 elektron verdiği bildirilmiştir. (Merino-Jiménez ve diğ., 2012). Chatenet ve diğ. (2006) karbon destekli katalizörlerle sodyum bor hidrürün doğrudan oksidasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Altın ve gümüş için yaklaşık 7,5 elektron elde edilirken, platin için ise BH_4^- hidrolizinden dolayı sadece 4 elektron elde edildiğini bildirmişlerdir. Gyenge ve diğ. (2006) yılında yaptıkları çalışmada Pt'ni yüksek kolumbik verim Au, Ir ve Ni ile alaşımlamışlar ve DBYP'de anot katalizörü olarak performansını incelemişlerdir. 100 ºC'de Pt-Ir ve Pt-Ni katalizörler için en iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Geng ve diğ. (2008) hazırladıkları Pt-Ni/C katalizörün BOR performansını incelemişler ve 60 ºC'de 221 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Simoes ve arkadaşları Pt:Bi atomik oranı 9:1 olan alaşım katalizör ile incelenen BOR'nda kulombik verimi yaklaşık 8 elektron olarak hesaplamışlardır (Simoes ve diğ., 2010). Sljukic ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada Pt:Co atomik oranı 3:1 olan Pt-Co alaşım katalizörün hem BOR hem de borhidrür hidroliz reaksiyonunda aktiflik gösterdiğini bulmuşlar ve katalizörün BORda Pt/C'a göre daha aktif olduğunu göstermişlerdir (Sljukic ve diğ., 2013). Aynı ekip tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada hazırlanan Pt-Dy katalizörlerin BOR sonucu 2,5 elektron açığa çıkardığını bulmuşlar ve 25 ºC'de yaptıkları tek hücre testlerinde 298 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir (Sljukic ve diğ., 2014). Tarozaite ve ekibi camsı karbon destekli Pt-Sn katalizörleri BOR katalizörü olarak incelemişler ve reaksiyonun Pt-Sn katalizör üzerindeki mekanizmasını döngüsel voltametri yardımıyla çıkararak Pt-Sn üzerindeki BOR mekanizmasının Pt üzerindeki BOR mekanizmasından farklı olduğunu göstermişlerdir (Tarozaite ve diğ., 2009). Yi ve arkadaşları hazırladıkları Pt-Cu/C katalizörü anotta Pt/C katalizörü ise katotta

kullanarak yaptıkları tek hücre testlerinde 25 ºC'de 71,6 mW/cm2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir (Yi ve diğ., 2011). Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada farklı atomik oranlarda hazırlanan karbon destekli Pt-Zn alaşım katalizörün BOR performansı incelenmiş ve Pt:Zn oranı 2:1 olan katalizörün en aktif katalizör olduğu gösterilmiştir. Yapılan tek hücre testlerinde ise 25 ºC'de 79,9 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir (Yi ve diğ., 2015). Liu ve arkadaşları Pt katalizör desteği olarak Vulcan XC-72 yerine nanogözenekli karbon kullanıldığında katalitik aktivitenin yaklaşık %40 oranında arttığını göstermişlerdir (Liu ve diğ., 2014). Bir diğer çalışmalarında da grafen destekli Pt katalizörler ile 25 ºC'de 42 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir (Liu ve diğ., 2012). Desmukh ve Santhanam yaptıkları çalışmadan karbon yerine çoklu duvarlı karbon nano tüpleri (MWCNT) kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, grafit destekli Pt'e göre MWCNT destekli Pt'in verdiği güç yoğunluğunun daha fazla olduğunu göstermişlerdir (Desmukh ve Santhanam, 2006).

Gümüş DBYP sisteminde hem anot hem de katot katalizörü olarak çalışılmıştır. Tezin kapsamı, sadece DBYP anot katalizörlerini kapsadığından bu bölümde sadece Ag içerikli DBYP anot katalizörlerinden bahsedilmiştir. Concha ve Chatenet (2009) Ag ve Pt-Ag katalizörlerin BOR üzerindeki aktifliğini incelemişlerdir. Destek üzerindeki metal kalınlığının BOR sonucu üretilen elektron sayısını etkilediğini göstermişler ve 3 μm Ag tabakasının yaklaşık 4 elektron üretebileceğini hesaplamışlardır. Ag katalizörün borhidrür hidrolizinde aktif olmadığını kanıtlayıp Pt-Ag katalizörün BOR aktivitesinin Pt ve Ag aktivitesinden daha iyi olduğunu kaydetmişlerdir. Atwan ve diğ. (2007) hazırladıkları kolloid gümüş ve gümüş alaşımlarının (Ag-Pt, Ag-Au, Ag-Ir ve Ag-Pd) BOR aktivitelerini incelemişlerdir. Yaptıkları döngüsel voltametri (CV) çalışmaları sonucunda hazırladıkları alaşımların Ag'ten daha iyi aktivite gösterdiğini ve en iyi aktivite gösteren iki katalizörün Ag-Ir ve Ag-Pt olduğunu bildirmişlerdir (Atwan, 2007). Sanlı ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise alkali ortamda oluşan oksit tabakanın varlığının BOR kinetiğini arttırdığı ve bu nedenle yüksek pH'larda Ag katalizörlerin daha aktif olacağı belirtilmiştir (Sanlı ve diğ., 2006). Zhang ve arkadaşları ise hazırladıkları Ag-ZrO_2 kompoziti ile BOR denemişlerdir. XPS analizi reaksiyon sırasında Ag ile ZrO_2 arasında elektron transferi varlığını göstermiş böylelikle kompozit, Ag katalizöre göre %91 daha fazla oksidasyon akımı vermiştir (Zhang ve diğ., 2014).

Paladyum platine benzer aktivite gösterdiğinden dolayı DBYP anot katalizörü olarak çalışılan metallerden biridir. Paladyum da tıpkı platin gibi BOR aktivitesi yanında borhidrür hidroliz reaksiyonuna da aktiflik gösterir bu nedenle de teorik 8 elektrondan daha düşük kulombik verime sahiptir (Çelikkan ve diğ., 2006). Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada düşük $NaBH_4$ derişimlerinde (yaklaşık 0,5M) yüksek anodik performans gösterdiğini ve 4 elektron üreten Ni katalizöre göre daha yüksek kulombik verimleri olduğunu göstermişlerdir (Liu ve diğ., 2004). Buna karşın, Qin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karbon destekli Pd nanoküp katalizör ile yüksek $NaBH_4$ derişimlerinde BOR sonucu 7 elektron üreten bir katalizör geliştirmişlerdir (Qin ve diğ., 2015). Behmenyar ve Akın yaptıkları çalışmada poliol yöntemi ile karbon destekli Pd-Cu katalizör hazırlamışlar ve katotta Pt/C kullanıldığında 60 ºC'de 98 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Aynı yöntemle hazırladıkları Pd/C katalizörde ise aynı koşullarda güç yoğunluğu 28 mW/cm^2'de kalmıştır (Behmenyar ve Akın, 2014). Pd-Cu/C ile yapılan bir diğer çalışmada ise katalizörler $NaBH_4$ indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve $NaBH_4$-H_2O_2 yakıt pilinde anot katalizörü olarak denenmiştir. 20 ºC'de Pt kafes katot ile 39,8 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilirken aynı koşullarda Pd/C ile 31,4 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir (Duan ve diğ., 2015). Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise nanogözenekli yapıdaki karbon destekli Pd-Zn katalizörler hazırlanmış ve Pd:Zn oranı 2:1 olan alaşım katalizörün BOR aktivitesinin en yüksek olduğu görülmüştür (Liu ve diğ., 2015). Ma ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada nikelin paladyumun kararlılığını artırdığı görülmüştür. Hazırlanan Ni+Pd/C kompozit anot katalizörle ile yaptıkları kararlılık testinde 100 saatten fazla bir sürede Pd-Ni'in oldukça kararlı olduğu görülmüştür. Zhou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise, kimyasal indirgenme metodu ile PdNix-B/Karbon nanotüp (PdNix-B/CNT) (x=0, 0.3, 0.6, 0.9) hazırlamışlardır. Oluşan PdNix-B kompozitin çapı yaklaşık 3,5 nm bulunmuştur. Hazırlanan katalizör anotta kullanılmak üzere polimer fiber membran ve $LaNiO_3$ katot katalizöründen oluşan membran elektrot üniteleri (MEÜ) hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Ni elementinin borhidrür iyonu hidroliz ve oksidasyonunu dengelediğini göstermiştir. $PdNi_{0.9}$-B/CNT katalizör kullanılarak hazırlanan MEÜ'nın 25 °C'de %41 yakıt verimi ile maksimum 105 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaştığı ve $PdNi_{0.3}$-B/CNT kullanılarak hazırlanan MEÜ'de ise %69 yakıt verimi ile 87 mW/cm^2 güç yoğunluğu ulaştığı gözlemlenmiştir (Zhou ve diğ., 2017). Son yıllarda destek malzemesinin Pd

katalizörlerinin performansına etkisini incelemek üzere yapılan bir çalışmada, Malikić ve arkadaşları ticari karbon ve sentezledikleri karbonlanmış polianilin katkılı 3,5 – dinitrosaliklik asit (c-PANI) destekli paladyum anot elektrokatalizörlerleri incelemişlerdir. Hazırladıkları Pd/C ve Pd/C-PANI katalizörleri (BOR) ve hidrojen peroksit indirgenme reaksiyonlarında kullanmış ve reaksiyon mekanizmaları önermişlerdir. BOR sonucu değişen elektron sayısı borhidrür hidroliz reaksiyonu nedeniyle 2,4 ile 4,8 arasında iken hidrojen peroksit indirgenmesi sonucu değişen elektron sayısı 2'dir. CV çalışmalarında kullanılan c-PANI desteğin diğer karbon destek malzemelerine göre daha yüksek akım yoğunluğu verdikleri görülmüştür (Malikić ve diğ., 2016). Martins ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise katalizör destek malzemesinin Pd katalizördeki akım yoğunluğu üzerine etkisi incelenmiştir. Çeşitli biyo kaynaklardan elde edilen karbon, bağ çubuğundan elde edilen aktif karbon ve üzüm sapından elde edilen aktif karbon destek malzemesi ile hazırlanan katalizörler kullanıldığında BOR için 5,6 ve 2,0 elektron ortaya çıkmaktadır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, biyo karbonlardan elde edilen karbon destek malzemesi ile hazırlanan katalizörlerin ticari karbonlara göre daha çok akım yoğunluğu verdiği gözlemlenmiştir (Martins ve diğ., 2016).

DBYP'de kullanılan katalizörlerden biri de soy metal olmayan nikeldir. Ni BOR'da teorik 8 elektron yerine 4 elektron vermektedir. Bunun temel nedeni alkali ortamda oksitlenen Ni'in düşük aktivite göstermesidir (Liu ve diğ., 2004, Dong ve diğ., 2005). Aynı metal yüklemesine sahip Au, Pt, Pd ve Ni katalizörlerde en düşük yakıt pili performansını veren Ni katalizördür. Aynı çalışma şartlarında karbon destekli Ni yaklaşık 41 mW/cm^2 güç yoğunluğu verirken karbon destekli Pd yaklaşık 90 mW/cm^2 güç yoğunluğu vermiştir. Buna rağmen, yüksek sıcaklıklarda yapılan tek hücre testlerinde Ni katalizörün kararlılığı Ag ve Pd'dan fazladır (Cheng ve diğ., 2006). Geng ve ekibinin 2008'de Ni-Pt/C katalizörle yaptıkları çalışmada hazırlanan alaşım katalizörlerin Ni/C'a göre daha aktif oldukları görülmüş ve 60 ºC'de 221 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. (Geng ve diğ., 2008). Ma ve diğ. (2010) yaptıkları çalışmada nikelin farklı metallerle oluşturduğu kompozitlerim BOR aktivitelerini incelemişlerdir. Pt+Ni kompozit, Pd+Ni kompozite göre daha yüksek yakıt pili performansı vermiştir. Santos ve arkadaşları Ni'in nadir toprk elementi olan Dy ve Sm ile yaptığı farklı element oranlarına sahip alaşımlarını incelemişler ve Ni:Dy oranı 95:5

olan alaşımın en yüksek BOR aktivitesini gösterirken Ni:Sm oranı 9:1 olan katalizörün en düşük aktivetiyi gösterdiğini söylemişlerdir (Santos ve diğ., 2016).

Co borhidrür hidrolizi için çok iyi bir katalizör olmasına rağmen diğer elementlerle kompozitleri ve oksitleri BOR katalizörü olarak da incelenmiştir. Li vd. (2010) membransız DBYP için CoO anot katalizörü geliştirmişler ve bu katalizörün Au/C ve Pt/C'a oranla daha yüksek akım verdiğini bildirmişlerdir. Pilin 30 ºC'deki güç yoğunluğu 80 mW/cm^2'dir. CoO'in iyi katalitik aktivitesi, denemeler sırasında oluşan CoB ile sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır (Li ve diğ., 2010). Aynı grubun 2013 yılında yaptıkları çalışmada ise amorf yapıdaki Co-W-B katalizör DBYP anodu olarak denenmiş ve tek hücre testlerinde 15 ºC ve 60 ºC'de sırasıyla 350 mW/cm^2 ve 500 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir (Li ve diğ., 2013).

Santos ve Sequeira (2010) Zn anot ve Pt katottan oluşan $NaBH_4$-H_2O_2 yakıt pilinin performansını incelemişlerdir. 528 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmelerine rağmen pil maksimum 6 saat kararlı olarak çalışabilmiştir (Santos ve Sequeira, 2010).

Grimmer vd (2015) karbon destekli Ru katalizörü farklı alkali yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak denemişler ve katalizörün BOR kulombik verimini 8 bulmuşlardır. Buna rağmen Pt/C, Ru/C'a göre daha iyi BOR kinetiğine sahiptir (Grimmer ve diğ., 2015).

Kiran ve arkadaşları nano boyutta karbon destekli Rh, Ir ve Rh-Ir alaşım katalizörlerin DBYP anodu olarak etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %20'lik Rh-Ir/C katalizör katotta Pt/C kullanıldığında 270 mW/cm^2 güç yoğunluğu vermiştir. Yapılan DFT çalışmalarında da Rh-Ir/C katalizörün Rh/C ve Ir/C katalizörlerden daha yüksek BOR katalitik aktivitesi gösterdiği görülmüştür (Kiran ve diğ., 2010).

Lam ve Gyenge 2008 yılında yaptıkları çalışmada karbon destekli Os katalizörün BOR aktivitesini incelemişlerdir. Pt ve Pt-Ru katalizörlere kıyasla Os daha kararlı olup daha iyi bir kinetik vermektedir. 25 ºC'de yapılan tek hücre testlerinde 0,6 V'ta elde edilen akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 olmaktadır (Lam ve Gyenge, 2008).

Literatürdeki son yıllarda Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Hücresi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, anot elektrokatalizörlerinin genellikle "çekirdek – kabuk" yapısında hazırlandığı görülmektedir. Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yaklaşık

15 nm çapında Au@Co-B katalizör hazırlamışlar ve Au kristallerinin Co-B tabakası ile kaplandığını göstermişlerdir. İyon değişim membranı kullanmadan yaptıkları tek hücre testlerinde 25 °C'de 85 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Elde edilen amorf Co-B yapısı sayesinde Au katalizörün maliyetini azalmış ve BOR kinetiğini iyileştirmiştir. Ayrıca, yapılan performans testlerinde 80 saat sonucunda katalizörün aktifliğinde bir azalma gerçekleşmemiştir (Li ve diğ., 2016). Cheng ve arkadaşları, kimyasal buhar çöktürme metodu ile hazırladıkları eş eksenli C@TiC nanokablo dizisine çöktürülmüş grafen oksite, (r-GO-C@TiC) Pd nanoparçacıkları 3D akım toplayıcı olan elektro çöktürme metoduyla yüklemişlerdir. Oluşan 3D elektrotun Pd çapı 5,32 nm olacak şekilde mantar şeklinde bir yapı olduğu görülmüş ve Pd-rGO-C@TiC katalizörün borhidrür elektro oksidasyonu için yüksek aktivite gösterdiği kanıtlanmıştır. 0,6 V'da erişilen akım yoğunluğu 1,35 A/cm^2 ve Pd/karbon fiber kumaş katot kullanılarak oluşturulan hücrenin tek hücre testleri sonucunda 68,5 mW/cm^2'lik bir güç yoğunluğu elde edilmiştir. Oluşturulan 3D yapı hem Pd çökmesi için daha çok yüzey oluşturmuş hem de elektrokimyasal aktif alanı arttırmıştır (Cheng ve diğ., 2017). Anot katalizörlerinin geliştirilmesi üzerine yapılan başka bir çalışma, Duan ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Karbon destekli Ni@Ag çekirdek - kabuk nanopartiküller hazırlanmış ve elde edilen katalizör DBYP' de anot katalizörü olarak kullanılmıştır. Katalizörün partikül çapı yaklaşık olarak 13 nm bulunmuştur. Ayrıca Ag/C ve Ni@Ag/C katalizörlerin yüzeyinde olan borhidrür oksidasyon kinetiklerine ait veriler elde edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonunun Ni@Ag/C üzerinde Ag/C'a göre daha hızlı olduğu görülmüş ve açığa çıkan en fazla elektron sayısı ve en düşük aktivasyon enerjisine (4,8 ve 20,23 kJ/mol) $Ni_1@Ag_1$/C katalizörde ulaşılmıştır. Pt ağ katot ile yapılan tek hücre testlerinde, maksimum güç yoğunluğunun 25 °C'de 8,42 mA/cm^2 akım yoğunluğunun ise 8,54 mW/cm^2 olduğu görülmüştür (Duan ve diğ., 2016). Hosseini ve Mahmoodi'nin yaptıkları çalışmada hazırladıkları nano boyuttaki Ni@Pt/C anot katalizörünü (ağırlıkça %20 metal içeriği ve Pt:Ni = 1:1) ve Pt/C katot katalizörünü membrana ve gaz difüzyon tabakasına çöktürme metotlarını kullanarak hazırladıkları MEÜ'larda denemişlerdir. Hazırlanan anot katalizörünün yüksek borhidrür elektro oksidasyon aktifliği (8825.38 mA mg Pt) gösterdiği görülmüştür. En yüksek güç yoğunluğunun 60 °C çalışma koşulunda 1M $NaBH_4$ ve 2M H_2O_2 ile membrana kaplanan katalizör ile hazırlanan MEÜ'da elde edildiği (68,84 mW/cm^2) gösterilmiştir. Empedans sonuçlarına göre ise sıcaklık ve akım boşalımının artması ile

toplam anodik ve katodik yük geçiş direncinin azaldığı görülmüştür (Hosseini ve Mahmoodi, 2017).

1.3. Yakıt Pillerinde Kullanılan Pd-Co Bimetalik Alaşım Katalizörler

Literatürde Pd-Co bimetalik alaşım katalizörler DBYP'de çalışılmamış olmakla birlikte yakıt pillerinde çeşitli reaksiyonlar için denenmiş ve bu reaksiyonlar üzerindeki aktiflikleri incelenmiştir. Pd-Co alaşım katalizörlerin genellikle yakıt pillerinde formik asit oksidasyonu ve oksijen indirgenme reaksiyonunda gösterdikleri aktiflikler ve katalizörlerin yapıları incelenmiştir.

Morales-Acosta ve arkadaşları emdirme metoduyla Pd-Co/çoklu duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katalizörleri Pd:Co oranı ağırlıkça 1:1 ve 1:2 olarak hazırlamışlar ve katalizörler üzerindeki formik asit oksidasyonunu incelemişlerdir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri hazırlanan Pd_1Co_1/MWCNT katalizörün çapının 4,2 nm olduğunu göstermiştir. Pd:Co oranı 1:1 olan numunenin elektrokimyasal alanı ise 57,8 m^2/g bulunmuştur (Morales-Acosta ve diğ., 2010, 2011). Hosseini ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada Pd-Co/polipropilenimin katkılı grafen katalizörü formik asit yakıt pilinde anotta kullanmak üzere hazırlamışlardır. Katalizör desteği Hummer metodu ile hazırlanmış, alaşım ise metallerin klor tuzlarının $NaBH_4$ ile indirgenip destek üzerine çöktürülmesiyle hazırlanmıştır (Hosseini ve diğ., 2014). Aynı metodla Wang ve arkadaşları karbon destekli Pd-Co alaşımı hazırlamışlardır (Wang ve diğ., 2008). Bu iki çalışma karşılaştırıldığında, grafen destekli katalizörün çapı 2,6 nm iken karbon destekli katalizörün çapı 5,1 nm saptanmıştır. Matin ve arkadaşlarının çalışmasında ise Pd-Co/C katalizörler formik asit oksidasyonu için sonokimyasal reaksiyon ile hazırlanmıştır. Partikül büyüklüğü 7,1 nm elektrokimyasal alan ise hidrojen desorpsiyonu miktarından hesaplanarak 0,823 cm^2 bulunmuştur. (Matin ve diğ., 2014). Tang ve arkadaşları 2010 yılında formik asit oksidasyonu için delikli Pd-Co nano-küreler hazırlamışlardır. İndirgen olarak $NaBH_4$ kullanılmıştır. Elde ettikleri katalizörün Pd kürelere göre daha aktif ve kararlı olduğunu ve gözenekli yapısından Pd'a göre daha fazla aktif alana sahip olduğunu kaydetmişlerdir (Tang ve diğ., 2010).

Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı metal oranlarıyla hazırlanan Pd-Co alaşımları H_3BO_3 tamponu eşliğinde $NaBH_4$ ile indirgenme reaksiyonu metodu ile

hazırlanmış ve oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için denenmiştir. Ağırlıkça Pd:Co oranı 2:1 olan numunenin kristal büyüklüğü 2,6 nm elektrokimyasal alanı ise 5,6 m^2/g bulunmuştur (Li ve diğ., 2008). Başka bir çalışmada ise hazırlanan Pd-Co/MWCNT katalizör pasif haldeki doğrudan metanol yakıt pilinin ORR'da kullanılmıştır. Nano partiküllerin boyutu 0,3913 nm olup etilen glikol ile indirgenen metaller emdirme metodu ile MWCNT üzerine yüklenmiştir (Gharibi ve diğ., 2013). Tarasevich ve arkadaşları ise ağırlıkça %20'lik ticari Pd/C katalizöre argon atmosferinde 850 ºC'de ısıl işlem uygulayarak Pd:Co oranı ağırlıkça 2:1 olan Pd-Co/C katalizörü elde etmişlerdir. Hazırlanan katalizördeki alaşım boyutunu 18 nm hesaplanmışlardır. Listeledikleri sonuçlara göre Pd-Co/C'un ticari Pd/C'a göre korozyona daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir (Tarasevich ve diğ., 2010). Rahul ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada Pd-Co/C katalizör kullanılarak gerçekleştirilen ORR'da katalizör hazırlanma parametresi olarak oksidatif ısıl işlemin etkisini incelemişlerdir. Katalizör borhidrür indirgenme metodu ile hazırlanmış ve 400 ºC'de oksijenli argon atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. XRD sonuçları ısıl işlem sonrasında oksit piklerini şiddetlerinin azaldığını göstermiştir. Isıl işlem sonucu elde edilen katalizörün ORR için daha aktif olduğu kaydedilmiştir (Rahul ve diğ., 2014). Singh ve Sharma yaptıkları çalışmada DMYP katotu için Pd-Co/Grafen katalizörü Etilen Glikol indirgeme metodu ile hazırlamışlardır. Reaksiyon yaklaşık pH 10 değerinde 800 watt güç veren bir mikrodalga fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Pd-Co alaşımının Pd'a göre metanol toleransının yüksek olduğunu ve ORR için daha iyi aktivite gösterdiği görülmüştür (Singh ve Sharma, 2012).

Yapılan literatür çalışması sonucunda nano boyuttaki Pd-Co bimetalik alaşım katalizörlerin daha önce doğrudan borhidrürlü yakıt pilinde anot katalizörü olarak kullanılmadığı görülmüştür. Ayrıca, Pd-Co/C katalizörlerin poliol metodu ile hazırlandıkları bir çalışmaya da rastlanmamıştır.

2. YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİ HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Katı katalizörlerin özellikleri hazırlama yönteminden, hazırlama koşullarından oldukça fazla etkilenirler. Bu nedenle üretim yöntemindeki her adımı oldukça dikkatli kontrol etmek gerekir. Bu nedenle, genelde akışlı sistemler yerine kesikli sistemler ile katalizör üretimi yapılır (Deutschmann ve diğ., 2009). Yakıt pili çalışmalarında en iyi aktiviteyi nano boyuttaki katalizörler gösterdiği için nano boyutta tanecik üretebilecek her katalizör hazırlama metodu yakıt pili katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılabilir. Bu bölümde literatürde en çok karşılaşılan yakıt pili katalizörleri hazırlama yöntemleri hakkında bilgiler derlenmiştir.

2.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Katalizör hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Destekli ve desteksiz katalizörlerin hazırlanmasına olanak verdiği gibi birden fazla metal içeren katalizörlerin de hazırlanmasına olanak verir. Bu yöntem yüksek hacimlerde ve metal tuzu içeriği fazla olan üretimlerde de kullanılabilir. Kullanılan metal tuzları genelde sülfat, nitrat ve klorürlerdir. Genel çöktürücü ajanlar ise potasyum, sodyum ve amonyumun hidroksitleri, karbonatları ve hidroksikarbonatlarıdır. Katalizör hazırlama reaksiyonu sonucu alkali metallerin nitrat ve sülfatları yan ürün olarak çıkabilirler.

Hazırlanacak katalizördeki metallerin hidroksitli tuzlarını kullanarak iki ya da daha fazla metal katyonunun homojen olarak karışmasını sağlayan yöntemdir.

Çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemi ile kesikli ve sürekli akışlı sistemler ile katalizör üretilebilir. İki çeşit çöktürme yöntemi vardır. Sabit pH çöktürme yöntemi mevcuttur. Eğer, metal tuzları ve çöktürücü ajan katalizör üretim ortamına aynı anda koyulursa pH düzenli olarak değişir. Bu nedenle sabit pH için metal tuzlarının ve pH ayarlayıcı ajanların ortama belirli bir hıza sahip akışla gönderilmesi gerekmektedir.

Bu yöntemlerle üretilen katalizörlerin özelliklerini pH dışında sıcaklık, karıştırma hızı ve başlangıç tuzu çözeltilerinin derişimleri, seçilen tuzların türü de etkiler.

Genel olarak, yüksek derişimli başlangıç tuzu çözeltileri, düşük sıcaklıklar ve kısa yaşlandırma süreleri yıkaması ve filtrasyonu zor kristal yapıda ya da amorf yapıda katalizörlerin üretilmesine neden olur.

2.2. Sol-jel Prosesi

Bu proses temel olarak bir solun (katı tanecikleri 1μm'den küçük olan sıvı süspansiyon) oluşumu ve bu solun hidroliz veya inorganik metal tuzu ya da metal alkoksidin kısmi buharlaşma ile jel oluşumundan oluşur. Jelin gözenekliliği ve dayanıklılığı hazırlama prosesi koşullarına oldukça bağlıdır. Örneğin, yavaş koagülasyon, yüksek sıcaklık veya hidrotermal işlemler jel içerisindeki kristal yapı miktarını arttırır. Bu yöntemle hazırlanan kristallerin boyutları 2 nm ile 4 nm arasında değişmektedir. Alümina, silika, titanya ve zirkonya gibi destek malzemeleri bu yöntemle hazırlanabilir.

Sol-jel yöntemi tek veya iki adımda olmak üzere iki şekilde uygulanabilir. Tek adımlı sol-jel prosesinde desteğin hazırlanması ile metal iyonlarının indirgenmesi aynı ortamda meydana gelir. Bu şekilde metal, destek yüzeyine homojen bir şekilde dağılmakla beraber metal iyonu veya iyonlarının gittikçe büyüyen destek jel ağına ulaşmasını kolaylaştırmasıdır. İki adımlı sol-jel prosesinde ise desteğin hazırlanması ve metalin destek yüzeyine indirgenmesi iki ayrı adımda gerçekleşir. Sol-jel prosesi ile hazırlanan desteğin üzerine metal farklı katalizör hazırlama yöntemleri ile (emdirme, iyon değişimi vs.) çöktürülür. Bu yöntemin avantajı tek adımlı yöntem ile homojen şekilde hazırlanamayan katalizörlerin homojen şekilde elde edilebilmesidir (Heinrichs ve diğ., 2007).

2.3. İndirgeme – Emdirme Yöntemi

Genellikle değerli metal içeren katalizörlere uygulanan üretim yöntemidir. Metal tuzları (çoğunlukla klorür ve nitrat) çözelti içerisine alınıp iyonlaştırıldıktan sonra aşırı bazik ortamda, metal iyonları hidrojen, sodyum borhidrür, etilen glikol, formaldehit ya da hidrazin gibi indirgeyicilerle metalik hale getirilir ve destek üzerinde yer alırlar. Bu yöntem genellikle iki metalli ya da iki metalli alaşım katalizörlerin üretiminde kullanılır.

Bu yöntem, yüksek metal yüklemeli katalizörlerin hazırlanmasına olanak sağlar. Katalizöre uygulanan ısıl işlem ise katalizördeki aktif alanların destek üzerinde dağılmasını kolaylaştırır. Bu yöntemle hazırlanan katalizörlerin çapları 1 nm ile 20 nm arasında, hazırlama koşullarına bağlı olarak değişmektedir. En önemli hazırlama koşullarından biri ise ortamın pH değeridir (Louis, 2007).

2.4. Sprey Yöntemler

Birbirinden uzaktaki damlacıkların aerosol formunda oluşumunu ısıl parçalanmayı ve faz değişimini içerirler. Sıvı haldeki başlangıç tuzu çözeltileri gazla inert bir gazla birlikte aerosol oluşturmak için bir atomizöre beslenirler. Daha sonra aerosole ısı verilerek kimyasal dönüşümün olduğu gaz faz prosesi başlar. Katalizör bu proses ile üretilir. Oluşan katalizörün gazdan ayrılması ise klasik toz toplama yöntemleri ile gerçekleştirilir.

Sprey yöntemlerle hazırlanan katalizörler hazırlama koşullarına ve seçilen yönteme bağlı olarak gözenekli, delikli ve nano boyutlu (<100 nm) hazırlanabilir. Ayrıca bu yöntemler katalizörün kimyasal saflığının ve homojenliğinin yüksek olmasını sağlarken sentez sırasında delikli parçacıkların ve yüzeyi kırık yapıların oluşmasına neden olur. Sprey yöntemler ile katalizörler dışında diğer organik ve inorganik tozlar üretilebilir. Bu nedenle, son yıllarda endüstride oldukça kullanılmaktadırlar (Behmenyar, 2015).

2.5. Elektrokimyasal Kaplama

Katalizörü oluşturan metal iyonlarının çözelti ortamında elektrik akımı yardımıyla elektrokimyasal yöntemle indirgenip iletken destek üzerine çöktürülmesi işlemidir. Çözeltiye koyulan başlangıç tuzu derişimi ile katalizör kaplamasının miktarı kontrol edilebilmektedir.

Bu yöntemde katalizör içerisindeki metallerin türleri, stabilizatör kullanılıp kullanılmadığı, stabilizatör türü, sıcaklık, basınç, indirgenme reaksiyonun dönüşümü ve süresi parçacık çapını en çok etkileyen parametrelerdir. Pd katalizörlerde parçacık çapı 0,55 nm ile 4,5 nm arasında değişirken Pd-Ni katalizörün parçacık çapı 1 nm ile 6 nm arasında değişebilmektedir (D'Souza ve Richards, 2007).

2.6. Ultrasonifikasyon Yöntemi

20 kHz'ten daha düşük frekansa sahip ses dalgaları kullanılarak katalizör çözeltisi içerisinde hızlı basınç değişimleri yaratılan yöntemdir. Basıncın düştüğü anlarda yüksek frekanslı ses dalgaları çözelti içerisinde baloncuklar ve boşluklar oluşturur. Oluşan baloncuklar şiddetli bir şekilde içe doğru yıkılarak yerel sıcaklık artışına neden olurlar. Oluşan sıcaklık ile iyonlar indirgenerek metalik forma dönüşür.

2.7. Su ve Yağla Yapılan Mikroemülsiyon Yöntemi (Ters Miselle Yöntemi)

Su ve yağın birbiri içerisinde çözünmeyip iki faz halinde bulunmasını temel alan bu yöntemde hidrofilik (su seven) ya da lipofilik (yağ seven) kimyasallar kullanılır. Bu yüzey aktif maddeler mekanik karıştırma altında yağ ve su fazları arasında oluşan yüzey basıncını yenebilirler. Kullanılan yüzey aktif maddenin hidrofilik ya da lipofilik olmasına bağlı olarak yağın veya suyun parçacıklar halinde bulunup yüzey aktif madde tarafından kaplanması sağlanır. Oluşan bu emülsiyonlar sürekli olan diğer faz içerisinde dağılırlar.

Yüzey aktif madde olarak lipofilik bir madde kullandığında lipofilik malzemenin su damlacıklarını kaplayarak yağ içerisinde dağılması sağlanır. Böylelikle, sulu çözelti içerisinde bulunan katalizör tuzları ve indirgen madde mikroemülsiyon içerisinde kalır ve indirgenme reaksiyonu buralarda gerçekleşir. Bu yöntemle 5 nm ile 50 nm arasında parçacıklar hazırlanabilir (D'Souza ve Richards, 2007).

2.8. Bönnemann Yöntemi

Bu yöntem kararlı yapıda koloidin inert ve kuru bir ortamda üretilmesini sağlar. Yöntemde istenilen katalizör metallerinin hidratsız klorür tuzları ve çözücüler kullanılır. Metal iyonları tetraoktilamonyumun trietilboratı tarafından indirgenirler. İndirgenme sırasında oluşan metal tetraoktilamonyum ile kaplanarak kolloit oluşturulur. Daha sonra destek malzemesi hidratsız tetrahidrofuran içersinde çözülüp koloit karışımı damla damla bu çözeltiye eklenerek metallerin destek üzerine çökmesi sağlanır. Hazırlanan katalizörlerin çapları genellikle 1 nm ile 7 nm arasında değişmektedir. (Bönnemann ve diğ., 2000).

2.9. Poliol Yöntemi

Poliol yöntemi, metal tuzlarının etilen glikol ya da başka bir poli alkol içerisinde çözülerek katalizör elde etme yöntemidir. Etilen glikol (EG) ya da kullanılan diğer poli alkol bu yöntem de aynı zamanda indirgen olarak görev yapar (Oyama ve diğ., 2011).

Kullanılan poli alkol içerisinde çözünen metal iyonlarının indirgendikten sonra destek üzerine çökmesi iki adımda gerçekleşir. Bu adımlardan ilki çekirdekleşme ikincisi ise oluşan çekirdekçiğin büyümesi yani partikül büyümesidir. Bu iki adımın uzunluğu oluşan katalizör kristallerinin şeklini, büyüklüğünü ve destek üzerindeki dağılımlarını etkiler. Bu adımların hızları ancak reaksiyonun koşulları ayarlanarak kontrol edilebilir. Kullanılan poliolün türü, kullanılan başlangıç tuzları ve çözelti pH'ı ile ısıtma koşulları (ısıtma hızı, sıcaklık artış hızı ve son sıcaklık), reaksiyon süresi katalizör karakteristiğini etkileyen başlıca parametrelerdir. Katalizör desteği üzerine çöken metal ya da alaşım parçacıklarının belirli alanlara yığılımını EG engellese de bazı durumlarda poli-vinilprolidon (PVP) gibi ajanlar bu yığılmaları engellemede oldukça etkilidirler.

Poliol yönteminde, metal iyonlarının muhtemel indirgenme mekanizması aşağıda verilmiştir:

$$2HOCH_2\text{-}CH_2OH \rightarrow 2CH_3CHO + 2H_2O \quad (2.1)$$

$$2nCH_3CHO + M^{2n+} \rightarrow nCH_3CO\text{-}COCH_3 + M^0 + nH^+ \quad (2.2)$$

Ferromanyetik metaller (Fe, Co, Ni ve bu metallerin alaşımları) içeren katalizörlerin üretimi poliol yöntemi ile mümkündür. Bu metallerin asetat tuzları poliol içerisinde çözüldüğünde bahsedilen metallerin hidroksi asetat veya alkoksitleri yüksek sıcaklıklarda ara ürün olarak oluşur. Ortama eklenen sodyum hidroksit ise bu ara ürünlerin oluşumunu hızlandırıcı etki gösterir.

Soy metallerin (Au, Pd, Ag vb. gibi) poliol metodu ile indirgenmesi ara ürün oluşturmadıklarından poliolün kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşir fakat parçacıkların birbirlerine yapışmasını engelleyerek destek üzerinde homojenlik elde etmek için PVP gibi ayrıştırıcılar gerekir.

Poliol yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları;

- Basit ve maliyeti düşük bir yöntem olması,
- Kullanılan çözücünün çevreyi kirletmemesi ve aynı zamanda indirgeme ajanı olması sebebiyle ayırma işlemini kolaylaştırması,
- Büyük miktarlarda katalizör üretimine olanak sağlaması,
- Yüzeye adsorbe olmuş poliollerin katalizör oksidasyonunu engellemesi,
- Elde edilen katalizörlerin homojen yapıda olması, metal yada alaşım şeklinin küresel, çaplarının nano boyutlarda olması,
- Stabilizatöre ihtiyaç duyulmamasıdır.

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasalların listesi.

Kimyasal / Malzeme	Marka	Kullanım Amacı
Karbon	Cabot Vulcan XC - 72	Katalizör destek maddesi
$PdII(OAc)_2$	Merck, 99,0 %	Katalizör başlangıç tuzu
$CoII(OAc)_2$	Sigma – Aldrich, 99,995 %	Katalizör başlangıç tuzu
1, 4 Dioksan	Merck, EMPLURA®, 99,0 %	Solvent
Etilen Glikol	Merck, EMPLURA®, 99,0 %	Solvent, indirgen
NaOH	Riedel-deHaën, 99-100,5%	pH ayarı
Aseton	Merck, EMSURE®, 99,8 %	Yıkama
Etanol	Merck, EMSURE®, 99,5 %	Katalizör mürekkebi hazırlama
$NaBH_4$	Merck, 98,0 %	Döngüsel voltametri analizinde elektrolit
Tiyoüre	Merck, 99,0 %	Döngüsel voltametri analizinde elektrolit
Nafyon Çözeltisi	Alfa Aesar, 5 wt%	Katalizör mürekkebi hazırlama
Azot Gazı	Linde, %99 saflıkta	Katalizör hazırlanmasında inert ortam
Alümina Süspansiyonu	Gamry, 0,05 μm çaplı alümina parçacıkları içerir.	Elektrot parlatma ajanı
Ticari Pd/C	ETEK, Ağırlıkça %20 Pd içeriği	Ticari, karşılaştırma katalizörü

3.2. Deneysel Sistem

3.2.1. Katalizör hazırlama deneysel sistemleri

Katalizör hazırlamasında kullanılan sistemlerden biri Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Sistem, 500 mL'lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, WiseTherm marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı sepet, T yağ – gaz verici bağlantı elemanı ve T tipi termometreden (Hanna HI 935007) oluşmaktadır. Üç boyunlu balon katalizör hazırlama reaksiyonun gerçekleştiği reaktör olarak kullanılmıştır. Isıtıcı sepet ise reaktöre ısı vererek ortamın istenilen sıcaklığa ulaşmasını sağlayan ve bir balık yardımıyla manyetik karıştırmayı sağlayan ekipmandır. Geri soğutucu üç boyunlu balona bağlanarak reaksiyon sırasında yüksek sıcaklık nedeniyle buharlaşan solventin reaksiyon ortamına yoğuşarak geri dönmesini sağlar. Bu amaçla, geri soğutucunun içinden sürekli belirli bir debide soğuk su geçirilir ve geri soğutucu içerisindeki spirale buharlaşan solventler ısı geçişi ile suyu ısıtarak yoğuşup reaksiyon ortamına geri dönerler. T yağ – gaz verici bağlantı elemanı reaksiyon başlamadan önce reaksiyon ortamındaki havanın ortamdan uzaklaştırılmasında havanın çıkışını gözlemlemek ve reaksiyon süresince de ortamın içeriye verilen gaz ile dolu kalmasını sağlamak için kullanılır. U şeklindeki kısmına doldurulan yağ gaz çıkışı ile baloncuk oluşturur ve bu şekilde sistemden çıkan gazın çıkış hızı kontrol edilebilir. T tipi termometre ise reaksiyon öncesinde istenilen sıcaklığa gelindiğinin anlaşılmasında ve reaksiyon süresince de ortam sıcaklığının kontrolünde kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Poliol metodu ile katalizör hazırlama sistemi

Yüksek sıcaklıklarda (150 °C ve üzeri) gerçekleşen katalizör hazırlama reaksiyonları cam sistem ile yüksek sıcaklıklara çıkılamadığından Şekil 3.2'de gösterilen PARR marka 452JEZ basınçlı reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sistem, reaktör ve sıcaklık, basınç kontrol ve motor ünitesinden oluşmaktadır. Reaktör kısmı içerisinde ısıtmayı sağlayan bir ceket, ceketin içerisine oturtulan metal bir dış parça ve bu parçanın içerisine giren ve reaksiyon ortamı olan cam kap, reaktör ortamını dış ortamdan ayırmak için kullanılan ve içerisinde mekanik karıştırıcı, sıcaklığı kontrol etmek için kullanılan ısıl çift ve gaz giriş bölümünün olduğu kapak kısmından oluşmaktadır. Reaktör kısmının üst kısmında ise mekanik karıştırmayı sağlayan motor bulunmaktadır. Metal dış parça ve kapağı birleştirmek için yüksek basınca dayanıklı ve reaktörün dağılmasını önleyecek ek üniteler de bulunmaktadır. Reaktör basınçlandırılması ve reaksiyon ortamının havadan arındırılması dışarıdan ortama azot gazı gönderilerek yapılır. Bu işlem, reaktör kapağı üzerindeki muslukların açılıp kapanarak uygun pozisyonlara getirilip ortama azot gazı ilavesi ile yapılır. Kontrol ünitesi ise mekanik karıştırmanın hızının ayarlandığı, reaksiyon ortamının basıncının dijital olarak görülebileceği ve ortamın sıcaklığının istenilen değere ayarlanmasını sağlayan bölümlerden oluşmaktadır. Aynı zamanda, kontrol ünitesindeki PID kontrol ile reaksiyon ortamının istenilen sıcaklıkta kalması da sağlanmaktadır.



Şekil 3.2. PARR/USA Model 4525 basınçlı reaktör sistemi

3.2.2. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel karakterizasyonlarında kullanılan cihazlar

X ışını difraktometri (XRD) metodu ile katalizörlerin kristal yapıları belirlenebilir. Çünkü her kristalin kendine özgü bir yapısı vardır ve bu yapılar XRD metodunda X-ışınlarını belirli açılarda yansıtmalarından dolayı yapısal bir kırınım dokusu oluşturur. XRD analizleri Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Arraştırma ve Geliştirme Merkezi (AYARGEM) laboratuvarlarında bulunan Şekil 3.3'teki Rigaku marka Miniflex II model cihaz ile yapılmıştır. Cihazın içerisinde X ışını üreten bir ünite ve katalizör örneğinin belirlenen iki açı değeri arasında dönmesini sağlayan hareketli bir sistemi vardır. Cihaza bağlanan soğutucu ekipman ise içerisindeki soğuk su yardımıyla X ışını üretiminden dolayı ısınan XRD'nın soğutulmasını sağlar.



Şekil 3.3. Rigaku XRD cihazı

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES) analizi katalizör içerisindeki metallerin ağırlıkça yüzdelerinin bulunmasında kullanılmıştır. İndüktif eşleşmiş plazma katalizör içerisindeki atom ve iyonların uyarılmasında kullanılır. Uyarılan atom ve iyonlar her elementin kendine has karakteristiği olan farklı dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyonu yayarlar. Bu radyasyonların dalga boylarının belirlenmesiyle katalizör içerisindeki metallerin miktarları belirlenmiş olur. ICP-OES analizleri Şekil 3.4.'te gösterilen Perkin Elmer Optima 4300DV cihazla yapılmıştır.



Şekil 3.4. Perkin Elmer Optima 4300DV

X – ışını fotoelektron spektrometri (XPS) belirli bir malzeme içerisindeki elementlerin miktarlarını, bu atomların değerliklerini ve kimyasal durumlarını ölçen bir cihazdır. Malzemenin yüzeyinden gönderilen X – ışınlarının verdiği kinetik enerji sayesinde kaçan elektronların analizi ile spektrumlar elde edilir. XPS analizleri genelde vakum

ortamında gerçekleştirilir. Katalizörlerde, XPS analizi katalizör yüzeyindeki metal atomlarının değerliklerini (oksit formları) ve bu metallerin miktarlarını tayin etmede kullanılır. XPS analizleri Şekil 3.5'te gösterilen Thermo Scientific K – Alpha X – Ray Photoelectron Spectrometer ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Thermo Scientific XPS

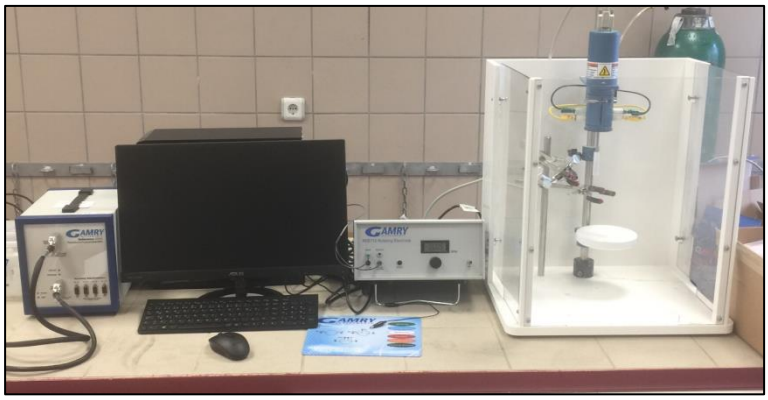
TEM, katalizörün fotoğrafının çekilmesinde kullanılır. Numuneye gönderilen elektron demeti fotoğrafın çekiminde kullanılır. Görüntü, numuneden geçen elektronların numune ile etkileşimleri sonucu oluşur. Aynı elektronların bir elektron probu ile analiz edilmesiyle numune yüzeyi de haritalanmış olur. Çünkü her element belirli bir frekanstaki enerjiye sahip elektronu yansıtır. Oluşturulan görüntü daha sonra büyütülür ve odak ayarı yapılır. TEM analizleri Şekil 3.6'da gösterilen Hitachi 5100N cihaz ile gerçekleştilimiştir.



Şekil 3.6. Hitachi 5100N

3.2.3. Hazırlanan katalizörlerin elektrokarakterizasyonlarında kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal karakterizasyonlar Şekil 3.7'de gösterilmiş olan Gamry 3000 Potansiyostat – Galvanostat, Gamry RDE360 döner disk elektrot (RDE) ve 3 elektrodlu standart Dr. Bob's Cell kullanılarak yapılmıştır. Potansiyostat – galvanostat elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı ünite iken RDE bir motor ucundaki şaft ile çalışma elektrodunun dönmesini sağlayan ekipmandır. Bu açısal dönüş ile elektrolit ortamı karıştırılır ve difüzyon hızlarının reaksiyon kinetiğinde yavaşlatıcı etmen olması engellenir. Dr. Bob's Cell ise elektrokimyasal reaksiyon çalışmalarının yapıldığı standart ekipmandır. Cam reaktör alt kısmına doğru daralan bir şekildedir. Bu şekil, reaksiyon ortamında ölçüm alan elektrotların birbirine yakın olmasını sağlayarak hassaslığı arttırıcı özellik gösterir. Reaksiyon ortamında ölçüm alan üç elektrot vardır. Bunlardan ilki çalışma elektrodu (working electrode) olarak adlandırılan ve katalizörün üzerinde kaplı bulunduğu RDE'dir İkinci elektrot ise devreyi tamamlamak amacıyla kullanılan karşıt elektrottur (counter electrode). Referans elektrodu ise reaksiyon ortamındaki gerilimi ölçerek potansiyostatın doğru gerilimi reaksiyon ortamına verdiğini kontrol eden elektrottur.



Şekil 3.7. Gamry potansiyostat ve RDE

Yapılan elektrokarakterizasyon çalışmalarında çalışma elektrodu olarak camsı karbon RDE (5 mm çap), karşıt elektrot olarak grafit çubuk, referans elektrodu olarak ise doygun KCl çözeltisi içerisindeki Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Bu elektrotlar ile Dr. Bob's Cell hücresi Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platinin kullanılmama sebebi ise platinin katalizör görevi göreceği ve sağlıklı verilen alınmasını engelleyeceğidir.



Şekil 3.8. Elektrokarakterizasyon çalışmalarında kullanılan elektrotlar ve Dr. Bob's Cell.

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Poliol metodu ile katalizör hazırlanması

Pd-Co/C bimetalik alaşım katalizörler poliol metodunun modifiye edilmesi ile oluşturulan reçete ile hazırlanmıştır. Reçetede Pd ve Co metallerinin asetat tuzları başlangıç tuzu, karbon destek malzemesi, etilen glikol Co asetat çözücüsü ve metal iyonlarının indirgenme ajanı, 1, 4 Dioksan ise paladyum asetat çözücüsü olarak kullanılmıştır.

Poliol yöntemiyle hazırlanan Pd-Co/C katalizörler ile incelenen parametreler aşağıda listelenmiştir:

- Sıcaklık: 130 ºC, 150 ºC, 180 ºC, 210 ºC, 240 ºC, 260 ºC,
- Reaksiyon süresi: 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat
- Reaksiyon ortamının pH değeri: 9, 10, 11
- Alaşımdaki kütlece Pd:Co oranı: 1:1, 2:1, 3:1

Deneme katalizörleri Şekil 3.1'de gösterilen cam sistem ile hazırlanmıştır. Bu sistem ile solvent karışımının kaynama noktası düşük olduğundan yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır. Deneme katalizörlerinin hazırlanma reçetesi aşağıda anlatılmıştır:

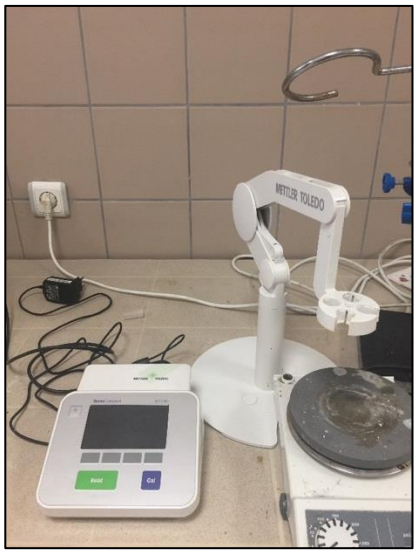
- 0,105 g paladyum asetat tuzu 50 mL'lik balon joje içerisinde 1, 4 Dioksan ile çözelti ortamına alınmıştır.
- 0, 150 g kobalt asetat tuzu 100 mL'lik balon joje içerisinde etilen glikol ile çözelti ortamına alınmıştır.
- Bu çözeltiler 15 dakika boyunca Şekil 3.9'da gösterilen BLULAB ultrasonik banyoda bekletilerek iyi bir çözünme sağlanmıştır.
- 400 mg karbon ile 50 mL etilen glikol karıştırılmış, bu karışıma asetat tuzu çözeltileri eklenmiştir.
- pH ayarı Şekil 3.10'da gösterilen Mettler Toledo SevenCompact^{TM} S220 pH metre ile yapılmıştır. pH ayarı 1M NaOH çözeltisinin manyetik karıştırma ile karışan karışıma damlatılması ve pH metreden pH değişiminin gözlenmesi ile yapılmıştır.
- Reaksiyon sisteminde bulunan hava üç boyunlu balonun boyunlarından birine bağlanan azot gazı hortumu ile uzaklaştırılmıştır. Basınçlı azot gazı ile yukarı itilen hava geri soğutucudan geçmiş bir ucu pastör puarı ile kapatılmış T bağlantı

elemanının açık ucundan çıkmıştır. Çıkış yağ içerisinde oluşan baloncuklardan gözlenmiştir. Bu işlem 15 dakika sürmüştür.

- Üç boyunlu balonun azot ile iletişimi kesilmiş boynun ağzı kapatıldıktan sonra T bağlantı elemanında pastör puarı çıkartılarak bu uca azot gazı bağlanmıştır. Böylelikle içeride kalan azot gazı dışarı çıkamaz hale gelmiştir. Azot gazının hızı saniyede 2 baloncuk çıkaracak şekilde ayarlanmıştır.
- Üç boyunlu balon cam yünü ile izole edilmiş, ısı kaybı olabildiğince engellenmiştir.
- Geri soğutucuya su beslemesi yapılmaya başlanmış, ortam karıştırılmaya ve ısıtılmaya başlanmıştır. Sıcaklık 130 ºC'ye geldiğinde reaksion süresi başlatılmıştır.
- Reaksiyon bittikten sonra üç boyunlu balon buz banyosuna koyulmuş ve bir gece banyo içerisinde beklemiştir.
- Katalizör karışımı mikropipet yardımıyla 2 mL'lik ependorfların içerisine koyulmuş ve Şekil 3.11'de verilen Hettich Mikro 220R Santrifüjde 14000 rpm de 5 dakika santrifüj yapılmıştır. Çökelek, ependorf dibinden kazınmıştır.
- Çökelek hacimce 1:1 olan aseton – su karışımı ile yarım saat yıkanmıştır.
- Yıkama suyunun katalizörden ayrılması için Şekil 3.12'de gösterilen Heidolph Laborata 4000 döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Buharlaştırma işlemi 65 ºC'de 2 saat sürmüştür.
- Buharlaştırma ardından Şekil 3.13'te verilen Nüve EV018 vakumlu etüvde 0,5 bar vakum altında 105 °C'de 24 saat kurutma yapılmıştır.



Şekil 3.9. BLULAB ultrasonik banyo



Şekil 3.10. Mettler Toledo pH metre



Şekil 3.11. Hettich santrifüj



Şekil 3.12. Heidolph Laborata 4000 döner buharlaştırıcı



Şekil 3.13. Nüve vakumlu etüv

130 ºC üzeri sıcaklıkta hazırlanan katalizörler Şekil 3.2'de gösterilen basınçlı reaktör ile aşağıda anlatılan şekilde hazırlanmıştır:

- Hesaplanan miktardaki paladyum asetat tuzu 50 mL'lik balon jojede 1, 4 Dioksan içerisinde çözülmüştür.
- Hesaplanan miktardaki kobalt asetat tuzu 100 mL'lik balon jojede etilen glikol içerisinde çözülmüştür.
- Çözeltiler Şekil 3.12'deki ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırılmıştır.

- Basınçlı reaktörün cam kabı içerisine 400 mg karbon ve 50 mL etilen glikol koyulmuştur.
- Ultrasonik banyodaki çözeltiler cam kap içerisine dökülmüş ve manyetik karıştırma eşliğinde 1M NaOH çözeltisi ile pH ayarı yapılmıştır. pH, Şekil 3.6'daki pH metre ile gözlenmiştir.
- Cam kap, metal cekete yerleştirilmiş, üzerine metal kapak kapatılarak metal bağlantı parçaları kullanılarak mühürlenmiş, böylelikle reaktör içerisindeki sızdırmazlık sağlanmıştır.
- Reaktör kısmı yerine oturtulup sabitlendikten sonra metal kapak üzerindeki musluklar açık konuma getirilmiş ve reaktör içerisine azot gönderilerek hava dışarıya süpürülmüştür. Bu işlem 15 dakika sürmüştür.
- Reaktör kapağındaki gaz çıkış musluğu kapatılarak reaktörün içerisindeki basınç 5 bar olacak şekilde reaktörü azot gazı ile doldurulmuştur.
- Reaktör kapağındaki gaz giriş musluğu kapatılmış, istenilen sıcaklık kontrol ünitesi üzerinden ayarlanmıştır. Isıtıcı ceket reaktörün etrafına gelecek şekilde yerleştirilmiş ve ısıtma işlemi mekanik karıştırma işlemi ile birlikte başlatılmıştır.
- Reaktör sıcaklığı istenilen değere geldiğinde reaksiyon süresi başlatılmıştır.
- Reaksiyon sonrasında reaktör sıcaklığı 80 ºC'ye getirilmiştir. İçerisindeki basınç reaktör kapağındaki gaz çıkış musluğu açılarak alınmış, daha sonra reaktör açılmıştır.
- Cam kap metal ceket içerisinden çıkartılıp buz banyosuna koyulmuş ve 1 gece burada bekletilmiştir.
- Katalizörü, solventten ayırma amacıyla 50 µm'lik filtre ile filtrasyon yapılmıştır.
- Filtre üzerinde kalan katalizör keki kazınmış hacimce 1:1 oranındaki aseton – su karışımında yarım saat yıkanmıştır.
- Yıkama sıvısından katalizörü ayırmak için 50 µm'lik filtre ile filtrasyon yapılmıştır.
- Katalizör keki filtre üzerinden kazınmış Şekil 3.9'da gösterilen vakumlu etüv içerisinde 105 ºC'de 24 saat kurutulmuştur.

3.3.2. Yapısal ve fiziksel karakterizasyon yöntemleri

Hazırlanan katalizörlerin X-ışını kırınımları Cu Kα (1,54056 A) radyasyon üreten Şekil 3.3'teki XRD ile belirlenmiştir. Çekimler 1 º/dakika hızda adım aralığı 0,02º olacak şekilde 10º ile 80º arasında yapılmıştır. Cihaz ve cihazın soğutucusu (chiller) çalıştırıldıktan sonra katalizör tozu cihazın özel aparatı üzerine bastırılarak sabitlendikten sonra aparat cihaz içine yerleştirilmiştir. Bilgisayar üzerindeki programdan yukarıda belirtilen analiz şartları girilmiş ve analiz gerçekleştirilmiştir.

ICP-OES hizmet alımı olarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarı'ndaki Kimyasal Analiz Laboratuarı'nda yaptırılmıştır.

XPS analizi için Al Kα X – ışını kullanılmıştır. Ölçümler 1,0 eV adım aralığında, standart bir lensle 1361 enerji adımı ile gerçekleştirilmiştir. Aynı numuneye 10 kez XPS analizi uygulanmıştır. XPS analizleri hizmet alımı olarak Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler AR-GE Merkezi'nde yaptırılmıştır.

TEM analizleri, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden (DAYTAM) hizmet alımı olarak yaptırılmıştır.

3.3.3. Elektrokarakterizasyon yöntemleri

Elektrokarakterizasyon metodları yakıt pilleri için hazırlanan katalizörlerin aktifliklerini, anot ve katot reaksiyonlarında gerçekleşen reaksiyonlara karşı seçiciliklerini anlamak için yapılır. Bu analizler döngüsel voltametri (cyclic voltammetry, CV), lineer süpürümlü voltametri (linear sweep voltammetry, LSV) ve kronoamperometridir.

CV ve LSV hazırlanan katalizörlerin bir eloktrolit ortamı içerisinde gireceği reaksiyonları ve katalizörün bu reaksiyona karşı göstereceği seçiciliği belirlemede kullanılır. Her bir reaksiyon belirli bir voltaj ya da voltaj aralığında karakteristik pikler vermektedir. Bu piklerin büyüklükleri katalizörün seçiciliği hakkında bilgi verir. CV ve LSV arasındaki temel fark CV'nin belirli iki voltaj değeri arasında ileri ve geri çekimler yaparken LSV'nin sadece ileri çekim yapmasıdır. CV'de yapılan ileri çekim sonucu çıkan piklere anodik pikler, geri çekim sırasında görülen piklere ise katodik pikler denmektedir.

CV ile belirlenebilen başka bir özellik ise katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanıdır (electrochemical surface area, ECSA). ECSA, farklı parametrelerde hazırlanan aynı tür katalizörler için ayırıcı bir özelliktir ve katalizör yüzeyindeki aktif alanın cm^2/mg cinsinden sayısal bir değeri olmasını sağlar. ECSA ölçümü paladyum temelli katalizörler için paladyum metalinin alkali ortam içerisinde tek katmanlı oksitlenmesini ölçerek hesaplanan bir değerdir ve Denklem (3.1)'de gösterilen formül ile hesaplanır. ECSA çalışmalarında Ag/AgCl referans elektrot kullanıldığında geri dönüşte yaklaşık -0,3 V'da çıkan pik Pd metalinin oksitlenmesini gösterir.

$$\text{ECSA} = \frac{\text{indirgenme piki alanı}}{\text{mürekkepteki katalizör kütlesi x } 0{,}0420} \quad (3.1)$$

Kronoamperometri belirli bir voltaj değerinden başka bir voltaj değerine ani bir düşüş ya da çıkış yaparak katalizörün kararlılığı hakkında bilgi verir. Belirli bir süre belirli voltaj altında kalan katalizörde ani voltaj değişimi nedeniyle zaman içerisinde akım kaybı gözlenmektedir.

RDE üzerine katalizör kaplanması için toz halinde bulunan katalizör sıvı süspansiyon haline getirilir. Bu süspansiyona katalizör mürekkebi adı verilir. Mürekkep içerisinde katalizör, çözücü olarak kullanılan belirli bir alkol ve katalizörün iletkenliğini sağlayan Nafion çözeltisi bulunur. Çözücünün bir alkol olmasının temel nedeni mikropipet yardımıyla RDE üzerine damlatılan mürekkebin hızlı bir şekilde kaplanmasını sağlamaktır. Kaplamanın olabilmesi için çözücünün buharlaşarak uzaklaşması gerekmektedir. Mürekkep hazırlama ve RDE üzerine kaplama reçetesinin katalizöre uygun olması gerekmektedir. Aksi takdirde istenilen miktarda katalizör RDE üzerine kaplanamaz ya da kaplanan RDE üzerindeki katalizör yüzeye homojen halde dağılamaz.

CV analizleri için bir çok katalizör mürekkebi ve RDE üzerine kaplama reçetesi denenmiş ve aşağıdaki reçete analizler için kullanılmıştır:

- 10 mg katalizör numunesi 1 mL etanol ile 2 mL'lik ependorf içerisinde karıştırılmıştır.
- Ependorf 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

- Mikropipet yardımıyla 10 µL katalizör mürekkebi ependorf içerisinden alınmış RDE üzerine damlatılmıştır. Mürekkebin üzerine 5 µL Nafion çözeltisi damlatılmıştır.
- RDE, Şekil 3.14'te gösterilen Memmert marka etüvde 80 ºC'de 30 dakika kurutulmuştur.



Şekil 3.14. Memmert etüv

Elektrokimyasal analizlerde kullanılan Dr. Bob's Cell'in potansiyostat ile bağlantısının yapılması ise şu şekildedir:

- Dr. Bob's Cell, RDE sistemi içerisine oturtulmuştur.
- RDE, şafta takılmıştır. Şafta potansiyostatın yeşil (working) ve mavi (workng sense) kabloları bağlanmıştır.
- Karşıt elektrot Dr. Bob's Cell içerisine yerleştirilmiş ve ucuna potansiyostatın kırmızı (counter) ve turuncu (counter sense) kabloları krokodil yardımıyla tutturulmuştur.
- Referans elektrodu Dr. Bob's Cell içerisine yerleştirilmiş potansiyostatın beyaz (reference) kablosu elektroda bağlanmıştır.

- Dr. Bob's Cell içerisine belirlenen derişimdeki elektrolit çözeltisinden 200 mL koyulmuştur. Çözelti içerisinden 15 dakika boyunca N_2 geçirilerek çözelti içerisindeki O_2 ortamdan uzaklaştırılmıştır.

CV analizleri 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s çekim hızında 1 mV adım sıkılığında -1V ile 0,5V arasında yapılmıştır. CV analizlerinde RDE dönüş hızı 850 rpm'e ayarlanmıştır. Çekimden önce 15 dakika boyunca elektrolit içerisine azot gazı gönderilerek elektrolit içerisindeki oksijen ortamdan uzaklaştırılmıştır.

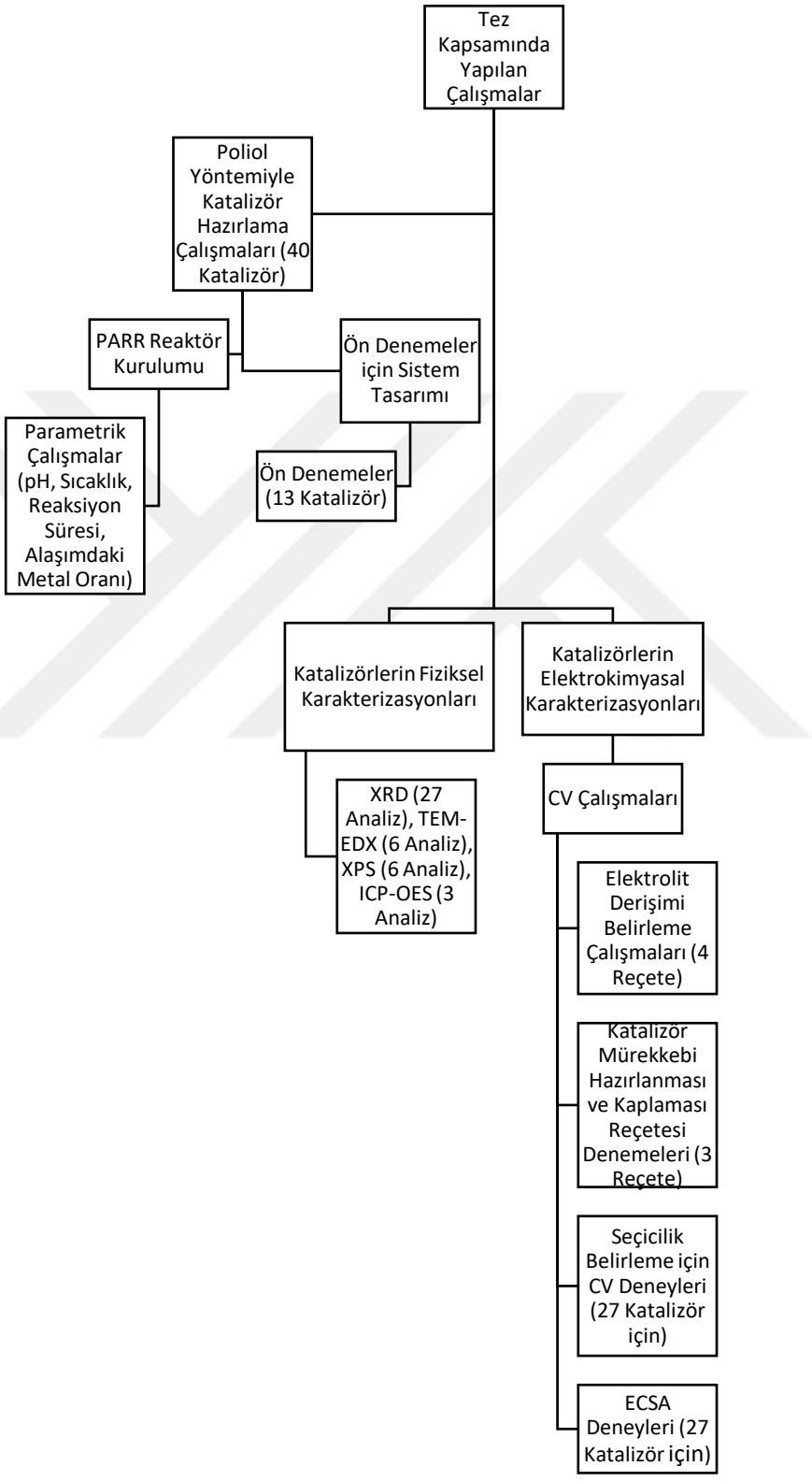
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında karbon destekli nano boyuttaki Pd/C ve farklı metal oranlarında Pd-Co/C katalizörler poliol yöntemiyle hazırlanmıştır. Literatürde ilk kez bu tez kapsamında poliol yöntemi ile hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin hazırlanma reçeteleri oluşturulmuştur. Bu kapsamda katalizör yapısına sıcaklık, pH ve katalizör hazırlama reaksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca, farklı metal oranlarında hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.

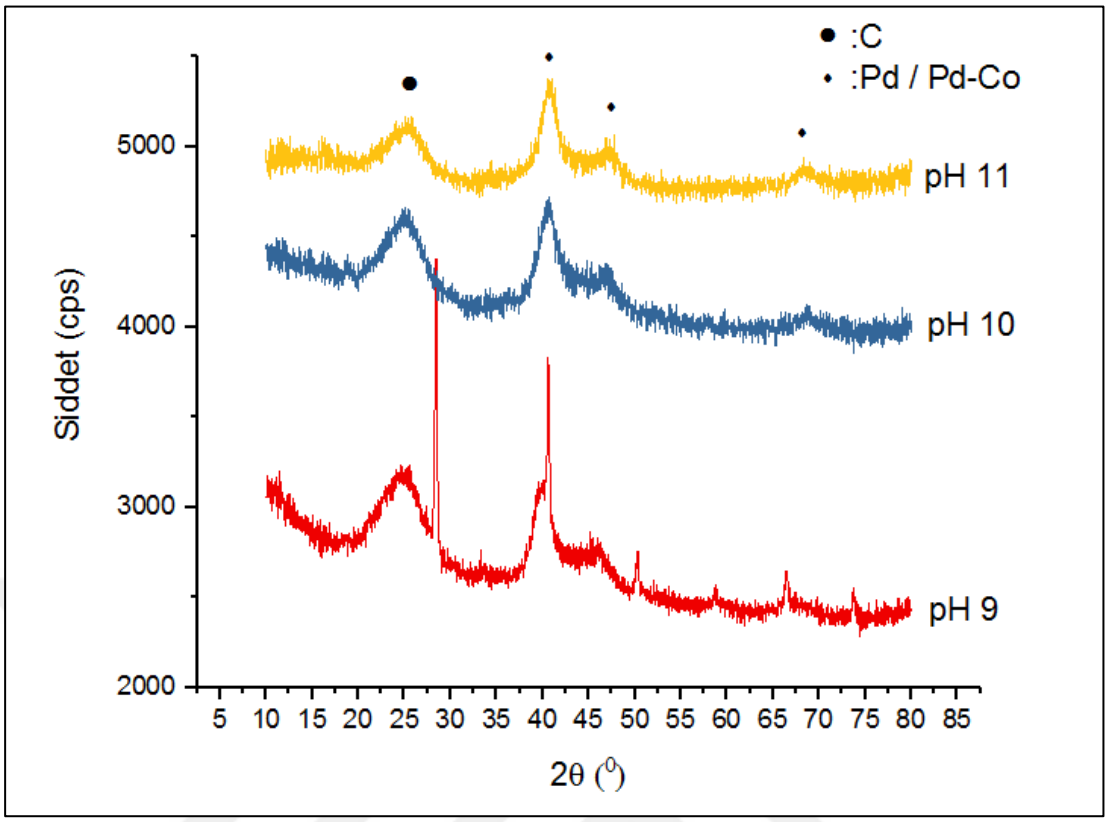
4.1. Hazırlama Parametrelerinin Pd-Co Alaşımı Oluşumuna Etkisi

Tez kapsamında hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin yapısal karakterizasyonlarında temel olarak XRD kullanılarak katalizörlerin kristal yapısı ve Pd-Co alaşımının poliol yöntemiyle elde edilmesi incelenmiştir. XRD desenlerinde Pd metaline ait pikler Subramanian ve Viswanathan'ın (2009) çalışmasında 40,07º, 46,54º ve 68,09º'de, Co metaline ait pikler ise 51, 83 º ve 60,62 º'de (CAS 7440-48-4) görülmektedir. Fakat, Pd-Co alaşımı söz konusu olduğunda, bütün alaşımlarda olduğu gibi, Pd ve Co için pikler gözlenmez. Bunun yerine Pd pikinde bulunan sağ tarafa, Co piklerinin yakınlarına kaymalar (daha yüksek 2θ değerlerine olan kaymalar) alaşım yapısının varlığını göstermektedir.

İncelenen ilk parametre ortam pH'dır. Poliol prosesinde pH parçacık boyutunu etkilediğinden önemli bir parametredir. Tez kapsamında pH 9, 10 ve 11 ortamları incelenmiştir. Hazırlanan ilk set katalizörler 180 °C'de 3 saatte Pd:Co metal oranı 1:1 olacak şekilde farklı pH ortamlarında hazırlanmıştır. Bu katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.2'de verilmiştir



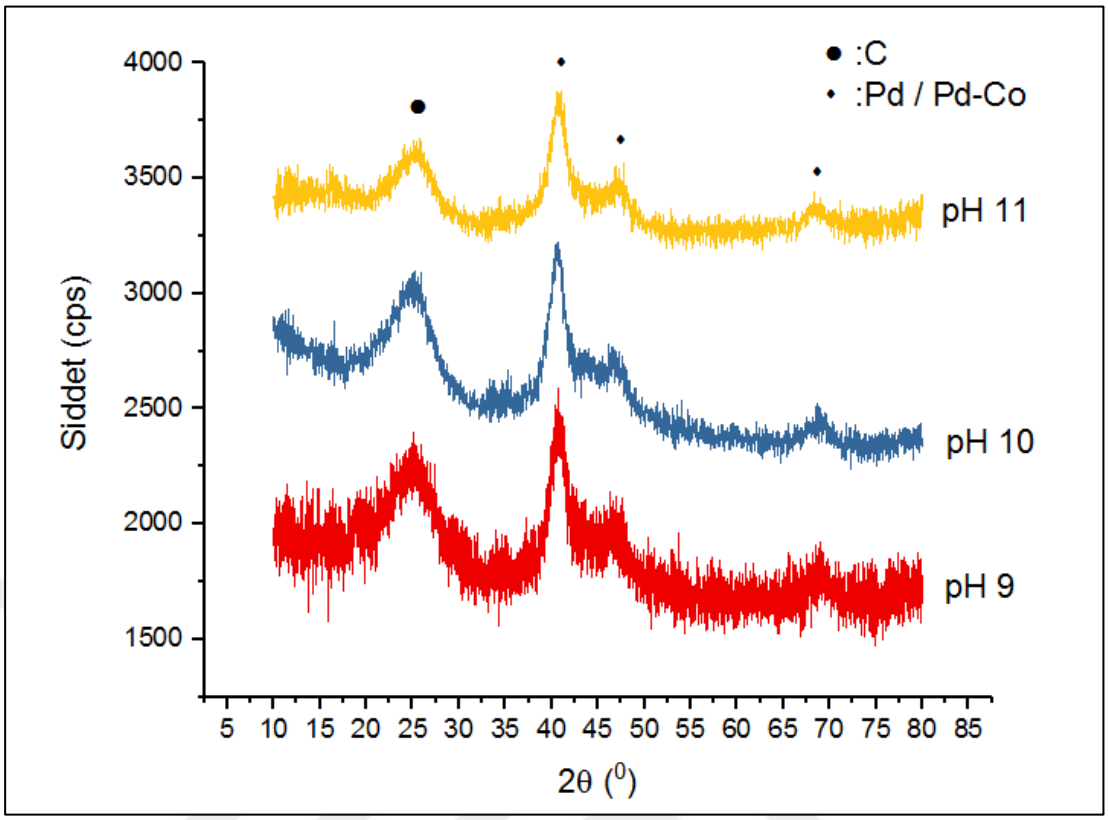
Şekil 4.1. Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi.



Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde 180 ºC'de 3 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri

XRD desenleri literatürdeki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Liu ve diğ., 2014). Pd-Co alaşımına ait pikler ortalama olarak 40,6º, 46,8º ve 68,5º değerlerinde çıkmıştır. pH 9 ortamında hazırlanan katalizörde pH değeri yetersiz geldiğinden alaşım yapısı tam olarak oluşamamıştır. Bunun sonucunda 40,6º'de çıkan ilk Pd-Co pikinin şekli bozuktur. Ancak genel olarak amorf yapının daha baskın olduğu piklerin gürültülü görüntüsünden anlaşılmaktadır.

Katalizör yapısına pH'ın etkisini incelemek için hazırlanan diğer set katalizörler ise 210 °C'de 2 saatte Pd:Co metal oranı 1:1 olacak şekilde farklı pH ortamlarında hazırlanmıştır. Bu katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.3'te verilmiştir



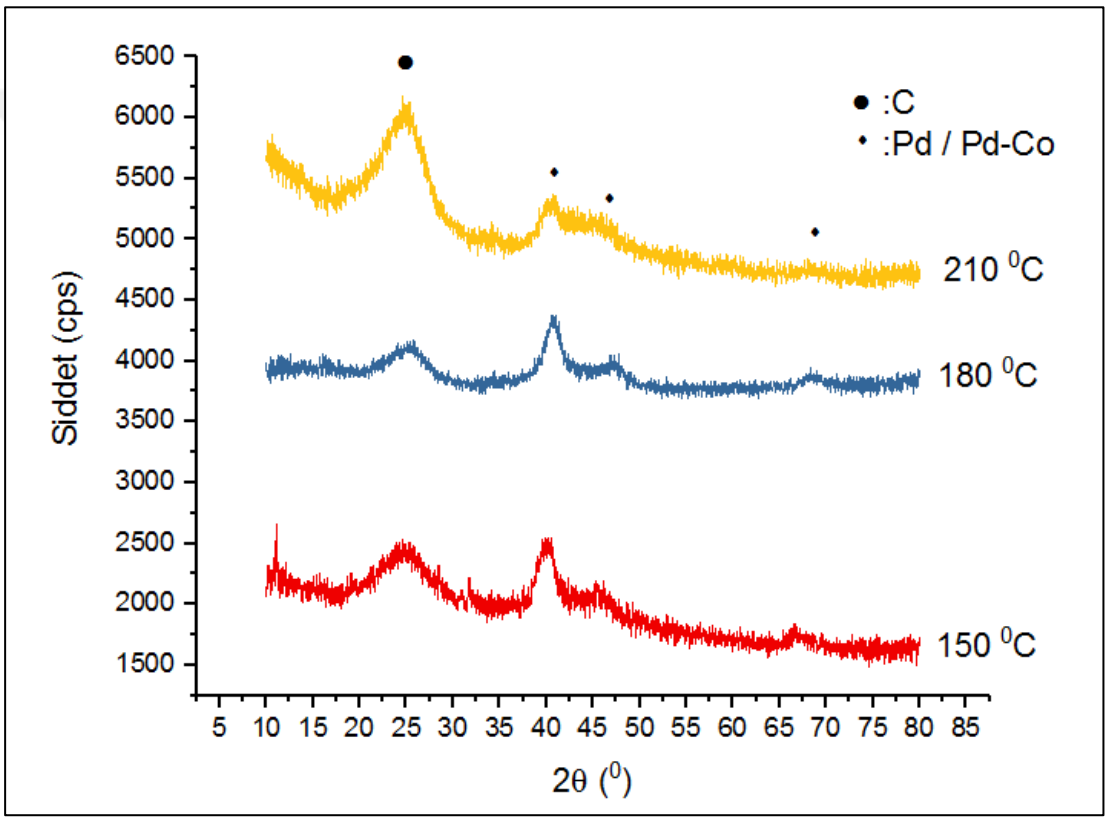
Şekil 4.3. Farklı pH değerlerinde 210 ºC'de 2 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere incelenen tüm pH değerlerinde Pd-Co alaşım yapısı 210 ºC'de hazırlanan katalizörlerde 180 ºC'de hazırlanan katalizörlere göre daha kısa sürede oluşmuştur. Bunun temel sebebi sıcaklık artımından dolayı poliol reaksiyonunun hızlanarak dönüşümün artmasıdır. Şekil 4.3'te görülen pikler pH 11 ortamında hazırlanan katalizörlerden elde edilen XRD deseni pikleri (Şekil 4.2) ile karşılaştırıldığında daha sivridirler ve şiddetleri daha fazladır. Bu durum pH 10 ortamında daha kristalin yapıların oluştuğunu göstermektedir. Fakat, desenlerdeki gürültüden tam olarak kristalin yapıların oluşmadığı görülmektedir.

Poliol yöntemiyle hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin yapısına ortam pH'ının etkisi göz önüne alındığında pH 9 ortamının görece olarak düşük sıcaklıklarda alaşım kristallerinin oluşmasına olanak sağlamadığı görülmüş, Pd-Co alaşım yapıları amorf kalmıştır. Bu nedenle çalışmaların devamında pH 10 ve 11 ortamları kullanılmıştır.

Katalizör yapısını etkileyen bir diğer parametre ise poliol reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklıktır. Ön deneme katalizörlerinin hazırlanması harici tez kapsamında 4 sıcaklık

denenmiştir. Bu sıcaklıklar 180 ºC, 210 ºC, 240 ºC ve 260 ºC 'dir. Şekil 4.4.'te pH 11 ortamında, 3 saatte Pd:Co metal oranı 1:1 olan, farklı sıcaklıklarda hazırlanmış Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri verilmiştir. Ön deneme katalizörleri ise 130 ºC'de pH 11 ortamında 3 saatte hazırlanmışlardır. Fakat bu katalizörlerde alaşım yapısının oluşmadığı görülmüştür. bu katalizörlerin hazırlandığı sistem ile daha yüksek sıcaklıklara çıkılamadığı için sistem değiştirilmiş ve 130 ºC'den yüksekteki sıcaklıklardaki katalizör hazırlama reaksiyonları PARR basınçlı reaktör (Şekil 3.2) içerisinde gerçekleştirilmiştir.

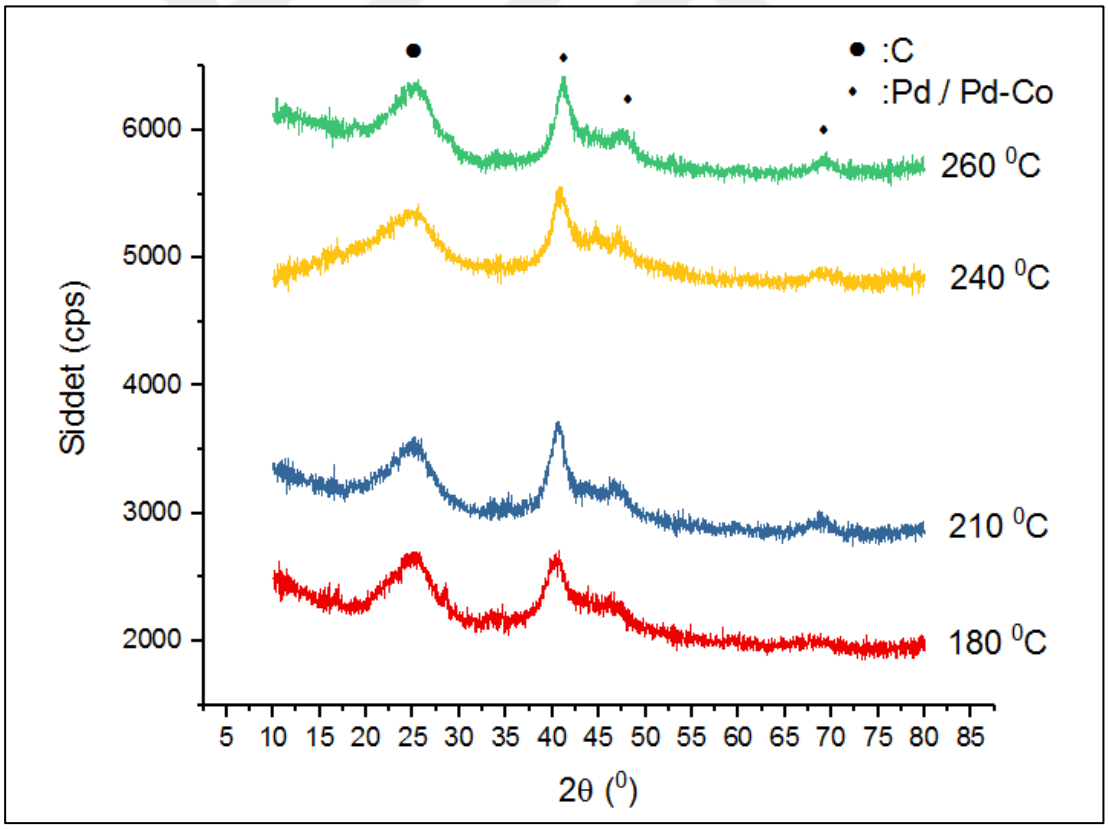


Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda pH 11 değerinde 3 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri

pH 11 değerinde 3 saatte Pd:Co metal oranı 1:1 parametrelerinde hazırlanan katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde 150 ºC'de Pd piklerinde daha yüksek 2θ değerlerine (2θ = 40,07°, 45,7° ve 66,7°) kaymanın diğer katalizörlere göre daha az olduğu görülmüştür. Bu durum Pd poliol reaksiyonuna girdiğini Co iyonlarının tam verimle reaksiyone girmediğini göstermektedir. Böylelikle oluşan Pd-Co alaşım yapısında istenilen metal oranı olan 1:1'e ulaşılamamış, alaşım içerisindeki Pd miktarı fazla kalmıştır. Desende Co metali yada oksit yapısına ait herhangi bir pike

rastlanmaması ise 150 ºC'nin Co iyonlarının poliol reaksiyonuna girmesi için düşük bir sıcaklık kaldığını göstermektedir. 180 ºC'de (2θ = 40,6°, 46,82° ve 68,8°) ve 210 ºC'de (2θ = 40,6°, 46,82° ve 68,52°) Pd piklerindeki kaymadan Pd-Co kristalinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.4'teki desenlerdeki piklerin şekillerinin sivri olmaması pH 11 ortamının krstalin yapının oluşabilmesi için iyi bir ortam olmadığını göstermektedir.

pH 11 ortamının alaşım yapısını kristalin oluşturmada yetersiz kalmasından dolayı pH 10 ortamında, 2 saatte, Pd:Co metal oranı 1:1 olan katalizörler hazırlanmıştır. Bu parametrelerde 150 ºC'nin yapı üzerindeki etkisi istenilen metal oranlarına pH 11 ortamında ulaşılamadığı için incelenmemiş onun yerine daha yüksek sıcaklıklar olan 240 ºC ve 260 ºC'nin yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri

180 ºC'de hazırlanan katalizörün yaklaşık 40,6º'de çıkan piki incelendiğinde diğer sıcaklıklarda hazırlanan katalizörlere ait pikler kadar sivri olmadığı görülmektedir. Bu durumun nedeni, hazırlama sıcaklığı olan 180 ºC'de Pd-Co alaşımının oluşmasına rağmen amorf yapının kristalin yapıya göre daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile kristal yapıları daha belirgin hale gelmektedir.

Şekil 4.4'te XRD desenleri verilen katalizörlerde istenilen metal oranlarına ulaşılamadığı için bu katalizörlere içerdikleri metallerin ağırlıkça yüzdelerini öğrenmek için ICP-OES analizi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda 3 saatte 11 pH ortamında hazırlanan, Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörlerin ICP-OES sonuçları.

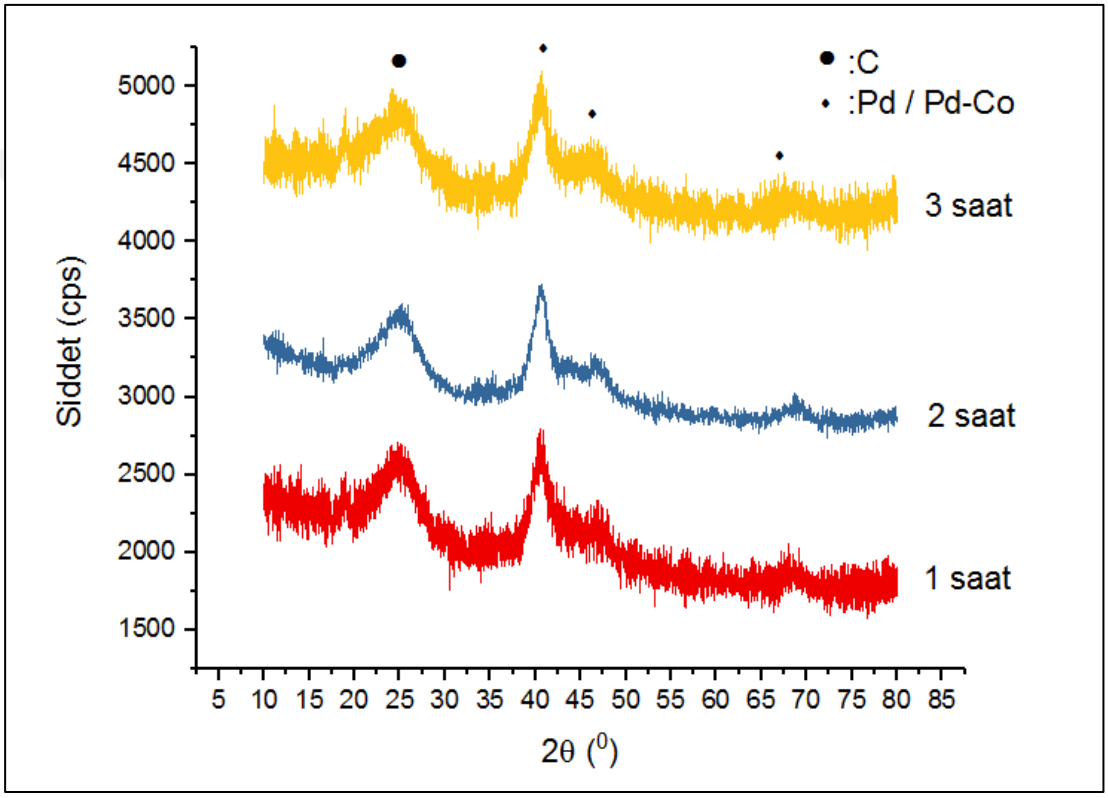
Sıcaklık (ºC)	% Kütlece Pd	%Kütlece Co
150	10,0	4,1
180	6,9	5,3
210	6,0	6,2

Tablo 4.1'de görülen ICP-OES sonuçları Şekil 4.4.'teki XRD desenleri ile uyum içerisindedir. Bütün katalizörlerde ulaşılan Pd poliol reaksiyon verimi aynı olmasına rağmen Co poliol reaksiyon veriminin sıcaklıkla arttığı için kütlece Pd yüzdeleri düşmüştür. Sıcaklığın artışı ise Co iyonlarının reaksiyon verimini arttırmıştır. 150 ºC'de düşük sıcaklıktan dolayı Co iyonları poliol reaksiyonuna tam verimle girmemiş, Pd:Co metal oranı 1:1 olan bir katalizör elde edilememiştir. İstenilen metal oranına ise 210 ºC'de hazırlanan katalizörde ulaşılabilmiştir. Fakat, poliol reaksiyonunun veriminin düşük olmasından dolayı hedeflenen ağırlıkça %20'lik metal yüklemesine hiçbir katalizörde ulaşılamamıştır.

Sonuç olarak metal oranları ve kristalin yapıların oluşması göz önüne alındığında en iyi sonuçlar Pd:Co metal oranı 1:1 olan Pd-Co/C yapısının 210 ºC ve pH 10 ortamında

oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle ileriki çalışmalar için katalizör hazırlamaya 210 ºC'de devam edilmiştir.

Reaksiyon süresi katalizör yapısını etkileyen bir diğer parametredir. Reaksiyon süresinin yapı üzerindeki etkisini incelemek için 210 ºC'de pH 10 ortamında Pd:Co metal oranı 1:1 olan katalizörler 1 saat, 2 saat ve 3 saat süren poliol reaksiyonları ile hazırlanmış ve bu katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir.

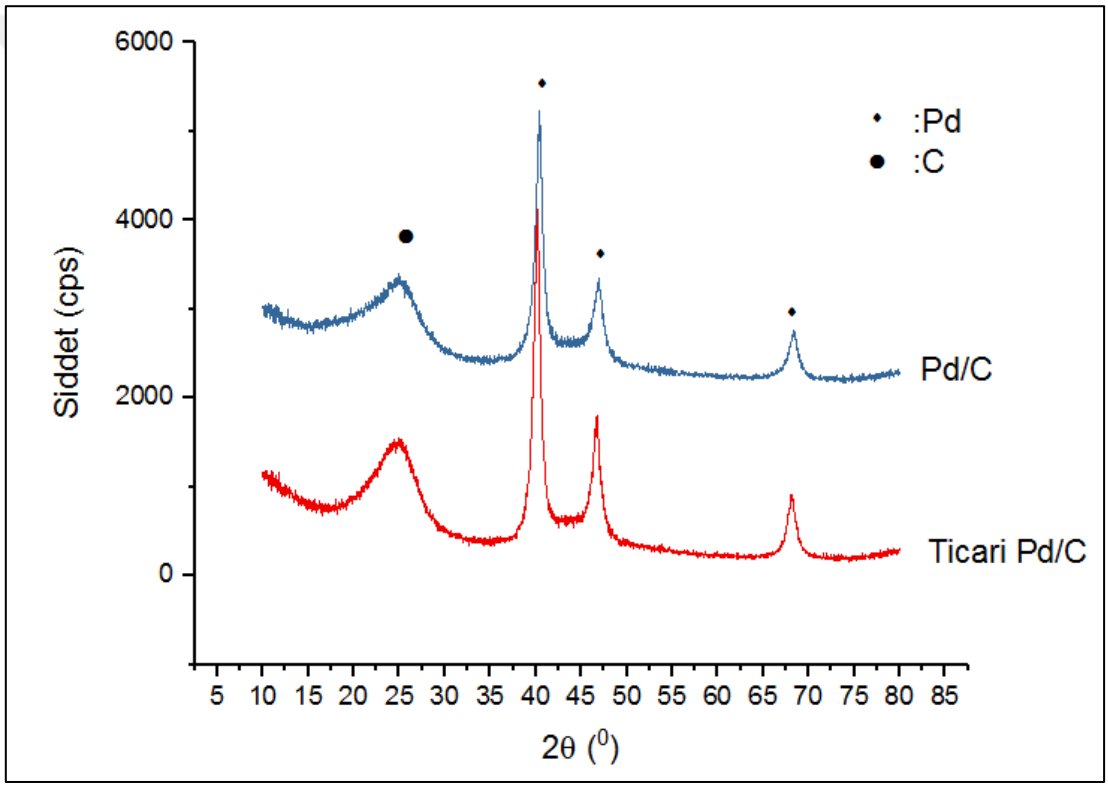


Şekil 4.6. 210 ºC'de pH 10 ortamında, Pd:Co metal oranı 1:1 olan ve farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri

210 ºC'de pH 10 ortamında hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde tüm katalizörlerde krsitalin yapıda Pd-Co alaşımının elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, katalizörlere ait XRD desenlerinin birbirlerine çok benzemesi reaksiyon süresinin katalizör yapısını çok etkilemediğini göstermektedir. Ancak, 2 saat reaksiyon süresi ile elde edilen katalizörün XRD deseninde daha az amorf yapının görülmesi nedeniyle ileriki çalışmalarda hazırlanan katalizörler 2 saat boyunca reaksiyon ortamında bekletilmiştir.

Alaşım katalizörler söz konusu olduğunda alaşım içerisindeki metallerin miktarları reaksiyon mekanizmasını doğrudan etkilediğinden oldukça önemlidir. Bu tez kapsamında hazırlanan Pd-Co alaşım katalizörler içerisindeki Pd ve Co metallerinin miktarları (Pd:Co oranları) ağırlıkça 1:0 (Ağırlıkça %20 Pd içeren Pd/C), 1:1, 2:1 ve 3:1 oranlarda değiştirilmiş ve bu oranların katalizör yapısına etkisi incelenmiştir. Katalizörler daha önceden yapılan parametrik çalışmalarda en ideal sonuçları veren pH 10 ortamında 210 ºC'de 2 saat süren poliol reaksiyonuyla hazırlanmıştır.

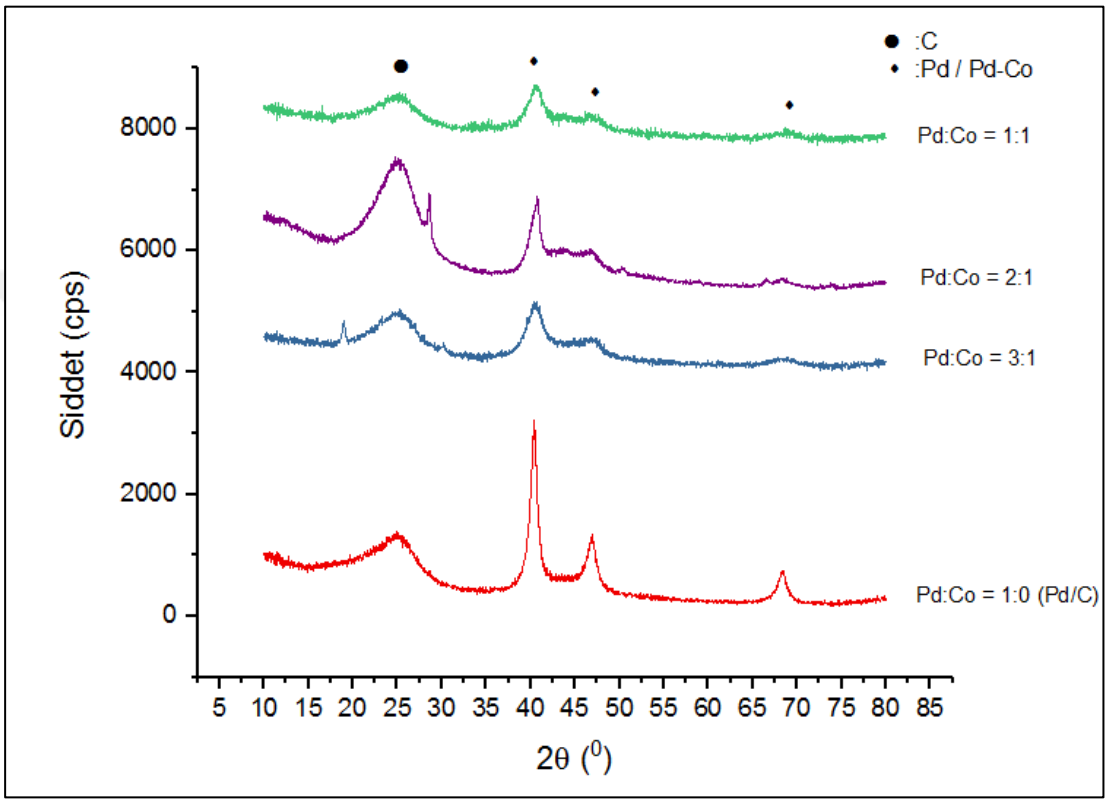
Poliol metoduyla hazırlanan Pd/C katalizörü ticari bir katalizörle karşılaştırmak için iki katalizöre de XRD analizi yapılmış ve elde edilen desenler Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Ticari Pd/C ile poliol metoduyla pH 10 ortamında 210 ºC'de 2 saatte hazırlanan Pd/C'un XRD desenleri

İki katalizör numunesinde de Pd'a ait pikler 40,07º, 46,54º ve 68,09º'de çıkmıştır. Bu pikler Subramanian ve Viswanathan'ın (2009) pikleriyle uyumludur. XRD desenlerinden görüldüğü üzere poliol ile hazırlanan Pd/C katalizör aynı yöntemle hazırlanan Pd-Co/C katalizörlere göre daha kristalin yapıda elde edilmiştir.

Önceden de belirtildiği gibi alaşım katalizörlerde alaşımdaki metallerin ağırlıkça ya da molce oranları alaşımın yapısını değiştireceğinden önemlidir. Bu değişimler katalizörün reaksiyona karşı göstereceği aktifliği de değiştirmektedir. Şekil 4.8'de farklı ağırlıkça Pd:Co metal oranlarında 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanmış katalizörlerin XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 4.8. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte farklı Pd:Co metal oranlarıyla hazırlanmış Pd-Co/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanmış Pd/C katalizörlerin XRD desenleri

Farklı metal oranlarıyla hazırlanan alaşım katalizörlerin XRD desenlerinin incelenmesinde en önemli nokta alaşım piklerindeki kaymalardır. Örneğin Şekil 4.8'de Pd/C katalizördeki Pd için çıkan ilk pik yaklaşık 40º'de görülmüştür. Alaşım içerisindeki Co yüzdesi arttıkça bu pikin daha büyük 2θ değerlerine kayması beklenmektedir. Şekil 4.8.'de bulunan XRD desenlerinden Pd ve Pd-Co alaşımlarına ait ilk piklerin 2θ değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

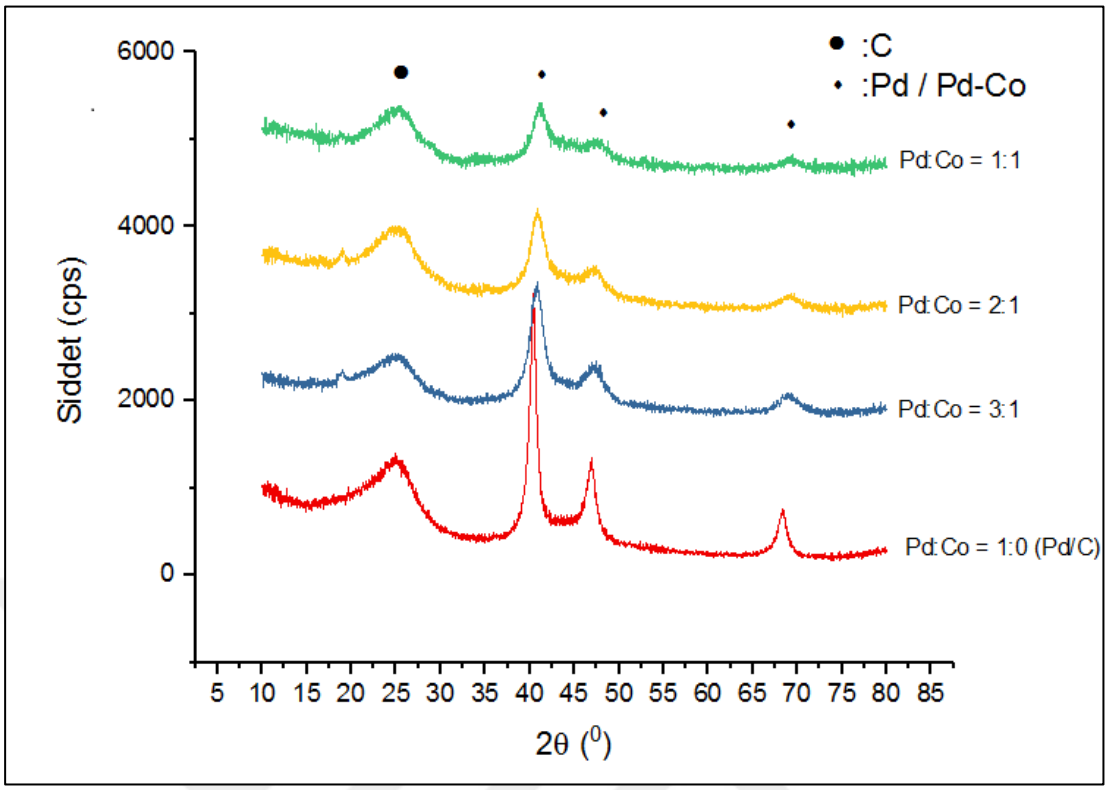
Tablo 4.2. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C ve Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenlerinde ilk metal piklerinin 2θ değerleri

Katalizör	2θ değeri (º)
Pd/C	40,0 - 46,5 - 68,0
Pd_3-Co_1/C	40,4 - 46,6 - 68,2
Pd_2-Co_1/C	40,0 - 46,5 - 68,0
Pd_1-Co_1/C	40,6 - 46,9 - 68,5

Tablo 4.2. incelendiğinde Pd pikinde görülmesi beklenen kaymalar Pd_2-Co_1/C dışındaki katalizörlerde görülmüştür. Bu katalizörde Pd pikinde herhangi bir kaymanın görülmemesi yapıda Co metalinin olmadığını, yani alaşım yapısının oluşturulamadığını göstermektedir. Bunun nedeni deneysel hatalardan kaynaklanmaktadır. Reaksiyon başlangıcında reaktör içerisine koyulan kobalt tuzundan gelen kobalt iyonlarının ise metalik hale indirgenemediği, yapıya katılmadığı ve süzme, buharlaştırma işlemleri sırasında ortamdan ayrıldığı düşünülmektedir.

Şekil 4.8. incelendiğinde ise, elde edilen metal piklerinin sivri şekillerde olması kristalin yapıların oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, Pd_2-Co_1/C katalizöre ait XRD deseninde yaklaşık 28,7º'de ve Pd_3-Co_1/C katalizöre ait XRD deseninde yaklaşık 19,0º'de görülen piklerin gürültü olduğu düşünülmektedir. Literatüre bakıldığında bu iki pik için uygun bir yapı bulunmamıştır. Oksit yapılar bu 2θ değerlerinde pik verseler de bu oksit yapılara ait diğer piklerin çıkması gereken 2θ açılarında piklere rastlanılmamıştır. DSD'den hesaplanan kristal çapları 2,5 nm ile 3,0 nm arasındadır.

260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan farklı metal oranlarındaki Pd-Co/C katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.9.'da verilmiştir. Şekil 4.9.'da bulunan XRD desenlerinden Pd ve Pd-Co alaşımlarına ait ilk piklerin 2θ değerleri Tablo 4.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.9. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte farklı Pd:Co metal oranlarıyla hazırlanmış Pd-Co/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanmış Pd/C katalizörlerin XRD desenleri

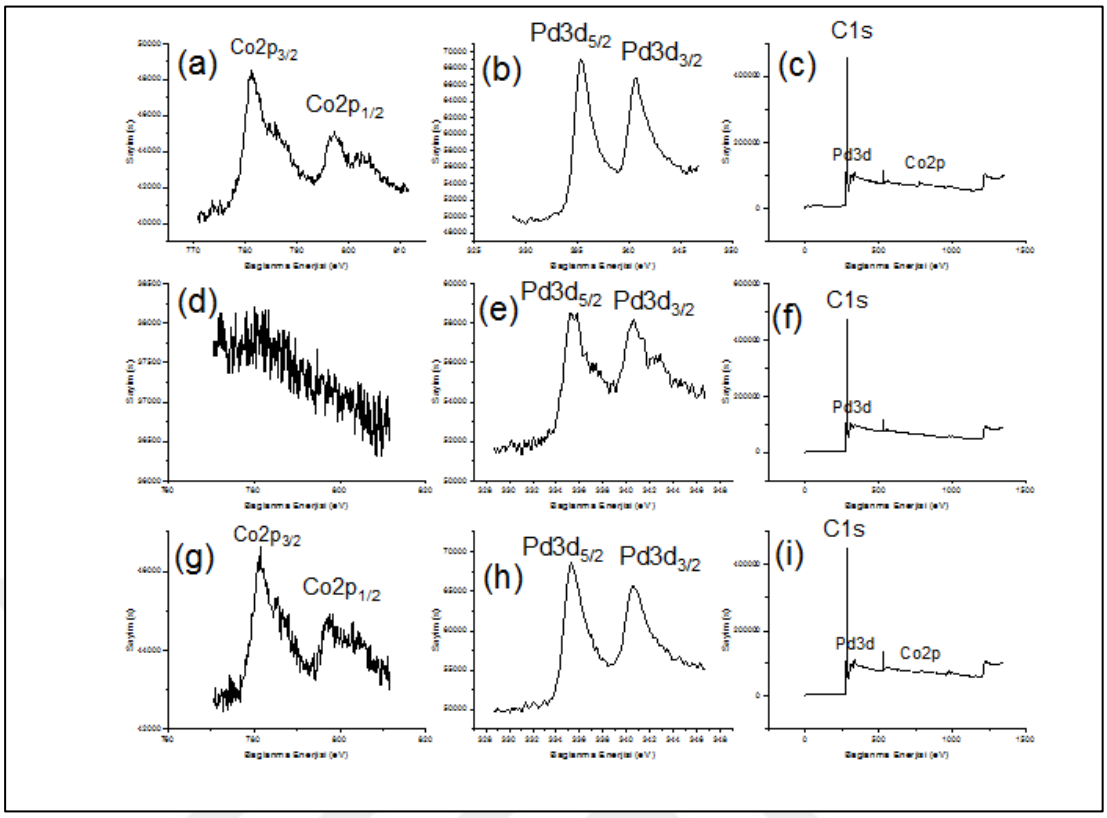
Tablo 4.3. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C ve 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd-Co/C katalizörlerin XRD desenlerinde ilk metal piklerinin 2θ değerleri

Katalizör	2θ değeri (º)
Pd/C	40,0 - 46,5 - 68,0
Pd_3-Co_1/C	40,5- 46,6 - 68,3
Pd_2-Co_1/C	40,5- 46,6 - 68,3
Pd_1-Co_1/C	40,6 - 46,9 - 68,5

Şekil 4.9. incelendiğinde Pd_3-Co_1/C katalizöre ait desendeki piklerin pik yüksekliği, pik genişliği ve pik sivriliği diğer katalizörlere göre daha iyi kristalinite elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 4.3.'te verilen 2θ değerlerinden de anlaşılacağı üzere 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanmış Pd_1-Co_1/C katalizörün istenilen metal oranlarıyla hazırlanabildiği görülmektedir. Pd_2-Co_1/C ve Pd_3-Co_1/C'a ait desenlerde ilk Pd-Co piki 40,5º'de görülmüştür. Bu durum, iki katalizörde Pd:Co oranının aynı olduğunu düşündürür. 2θ değerleri göz önüne alındığında bu alaşımın Pd:Co oranının 2:1 olduğu speküle edilebilmektedir. 210 ºC'de Pd_3-Co_1/C katalizör istenilen oranlarda hazırlanabilirken 260 ºC'de Pd:Co oranının düşmesi yükselen sıcaklıktan dolayı Co iyonlarının indirgenme hızının artması ile açıklanabilir.

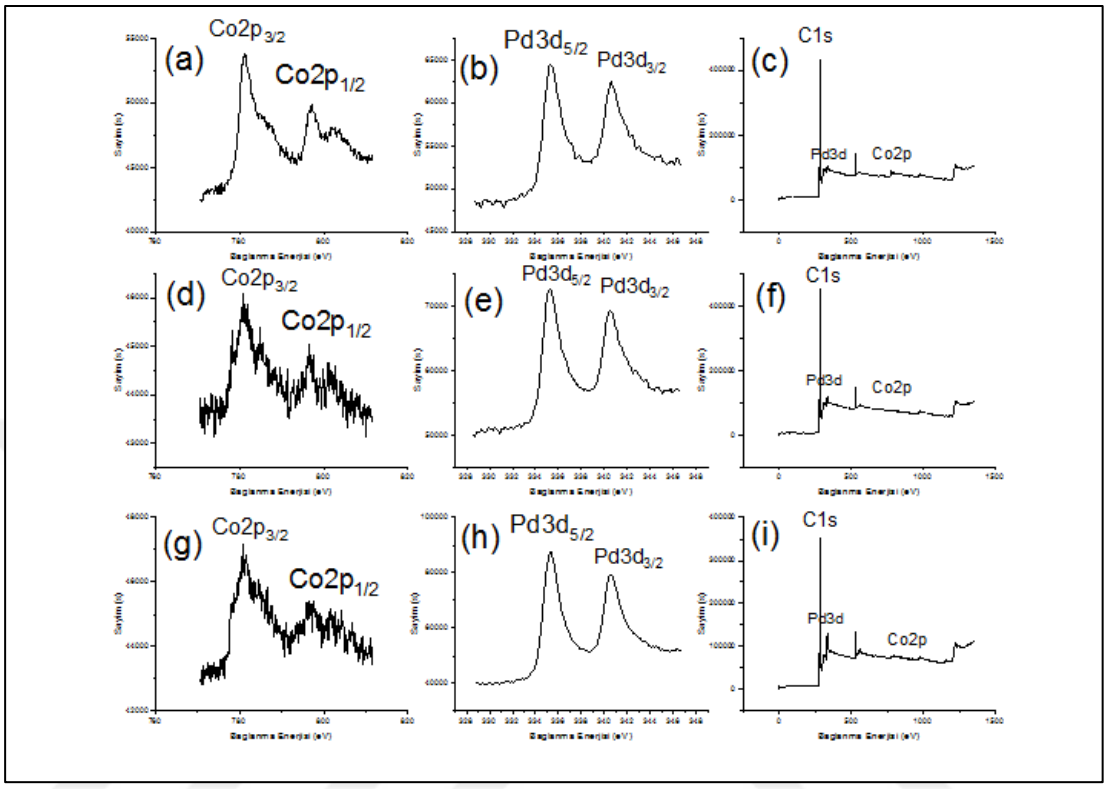
Farklı metal oranlarıyla hazırlanan katalizörlere ait XRD desenlerinde metal yada alaşım piklerindeki kaymaların çok net görülememesi nedeniyle katalizör yapısının daha iyi anlaşılması için bu katalizörlere XPS analizi uygulanmıştır. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1, 2:1 ve 3:1 olan katalizörlere ait XPS desenleri Şekil 4.10.'da, 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1, 2:1 ve 3:1 olan katalizörlere ait XPS desenleri ise Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.10. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün (a) Co deseni (b) Pd deseni (c) Genel deseni, 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün (d) Co deseni (e) Pd deseni (f) Genel deseni, 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün (g) Co deseni, (h) Pd deseni, (i) Genel deseni

210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd-Co/C katalizörlere ait Şekil 4.10'daki XPS desenleri incelendiğinde elde edilen piklerin Xue ve arkadaşlarının elde ettikleri piklerle uyumlu oldukları görülmüştür (Xue ve diğ., 2016). Ayrıca sonuçlar Şekil 4.8'deki XRD desenleri ile de uyumludur. Pd ve Co desenlerindeki kaymalar iki metalin atomları arasındaki kimyasal etkileşimden dolayı olmaktadır. Bu durum alaşım oluşumunu göstermektedir. Bu durum metal oranı 1:1 ve 3:1 olan katalizörde gözlenmiştir. Şekil 4.10'da Pd:Co oranı 2:1 olan Pd-Co/C katalizör için gösterilen Co deseninde hiçbir pike rastlanmamıştır. Bu durum, metal oranı 2:1 olan katalizörde herhangi bir Co yüklemesinin olmadığını göstermektedir. Genel çekim ile elde edilen desenlerdeki oksijen pikleri katalizörün çekim sırasında ortamdan kaptığı oksijeni göstermektedir. Bu oksijen atomları yapı dahilinde değildir. XPS desenleri genel olarak incelendiğinde, Pd:Co oranı 2:1 ve 3:1 olan katalizörlerin Co desenlerinde çok fazla gürültü ile karşılaşılmıştır. Bu durum katalizör yapısındaki Co metalinin yüzeyde

olmaması bu nedenle de XPS desenlerinde Co şiddetlerinin az olmasından dolayı gürültü görülmesi şeklinde açıklanabilir.

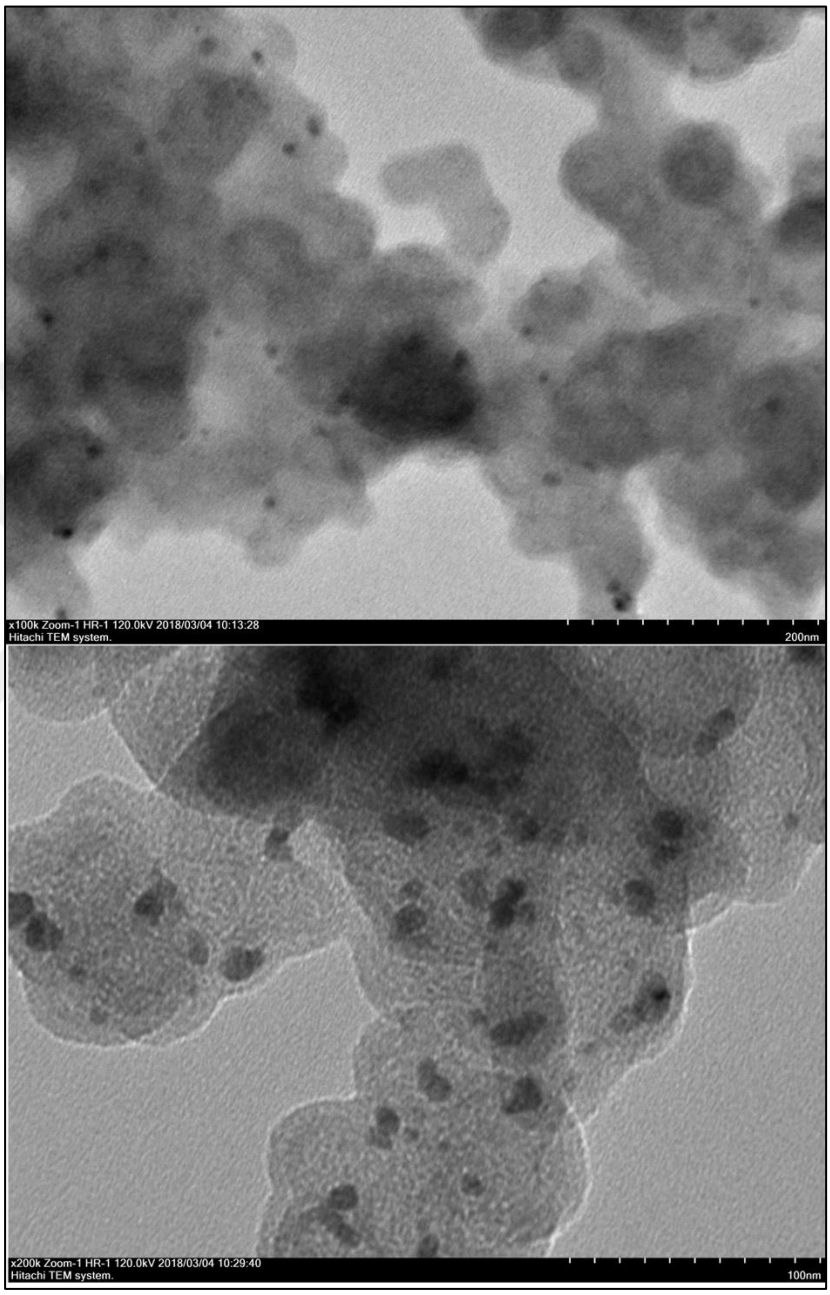


Şekil 4.11. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün (a) Co deseni (b) Pd deseni (c) Genel deseni, 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün (d) Co deseni (e) Pd deseni (f) Genel deseni, 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün (g) Co deseni, (h) Pd deseni, (i) Genel deseni

Şekil 4.11'de verilen XPS desenleri incelendiğinde 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan katalizörlerde piklerdeki kaymalardan alaşım yapısının oluştuğu ve pik şekillerinden ise Pd ve Co atomlarının 0 değerlikli oldukları görülmektedir.

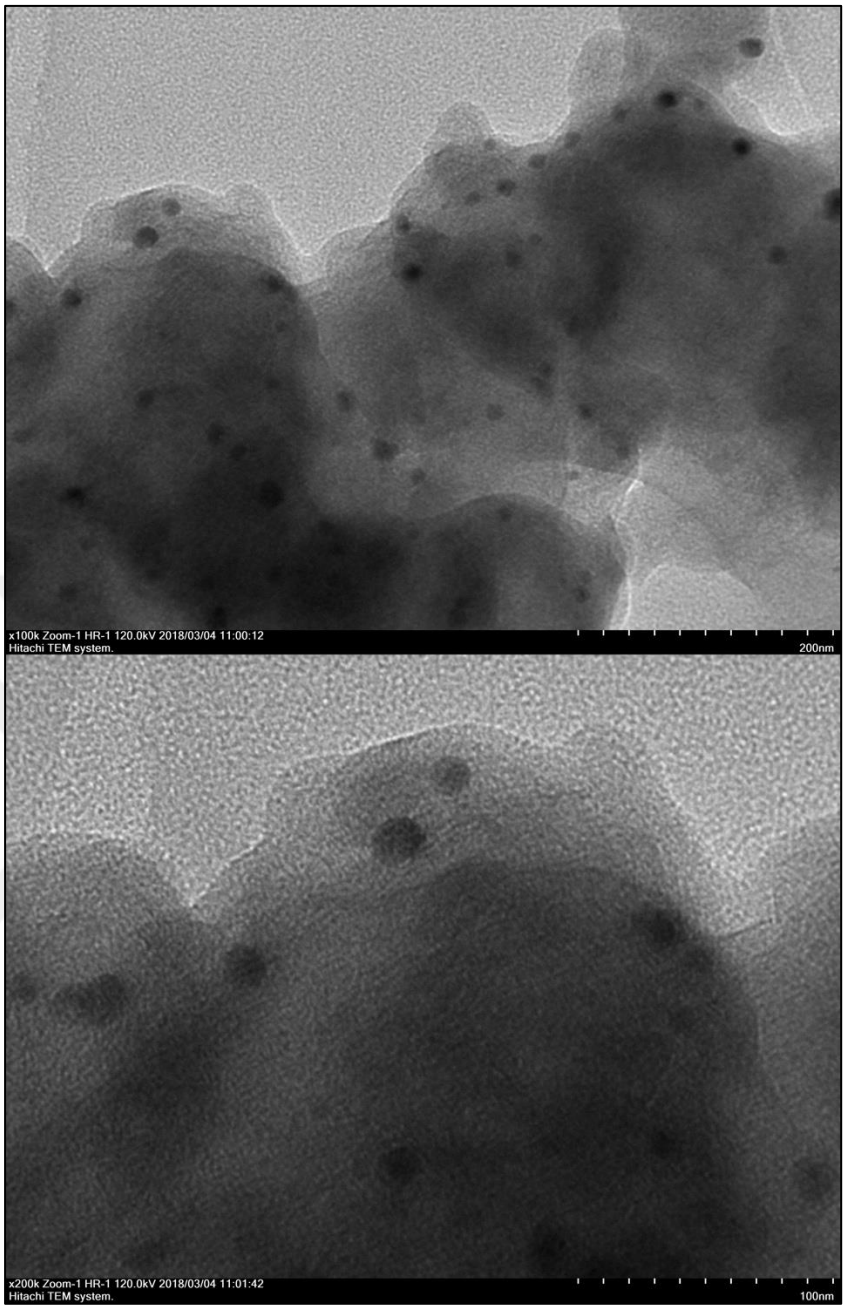
Katalizörlerin yapısı hakkında XRD ve XPS yöntemlerinden elde eldilen bilgilerin ışığında katalizörlerin kristalinitelerinin düşük olmasından dolayı TEM ile katalizör yapısındaki Pd-Co kristallerini gerçek kristal çapları ölçülmüş ve katalizör yüzeyinde bu kristallerin nasıl dağıldıkları belirlenmiştir.

Şekil 4.12'de gösterilen TEM görüntüleri 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizöre aittir. Pd-Co alaşım yapılarında kümeleşme görülmüştür ve ölçülen tanecik çapı yaklaşık 4,9 nm'dir.



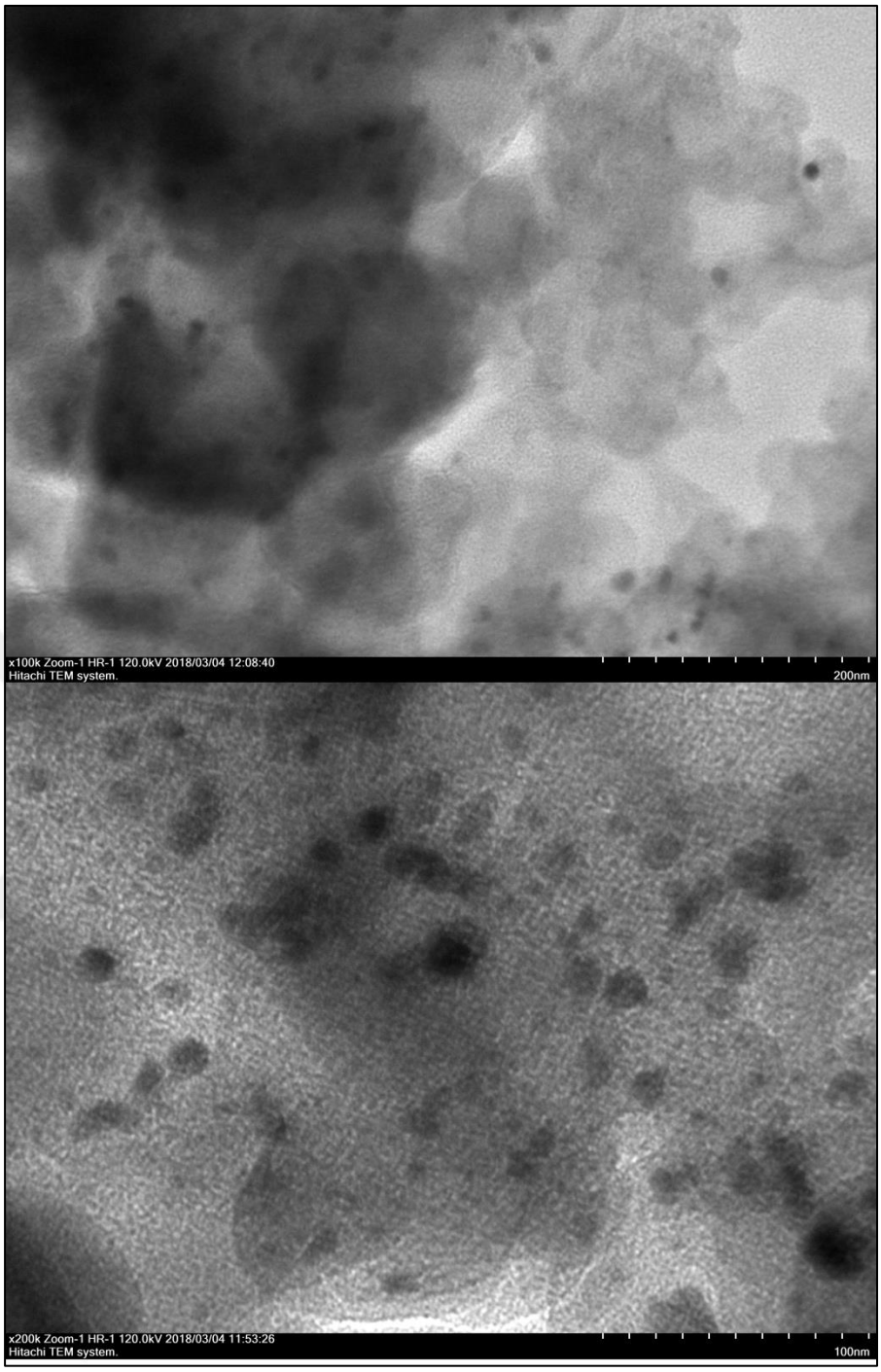
Şekil 4.12. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün TEM görüntüleri.

Şekil 4.13'te 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün TEM görüntüleri verilmiştir. Tanecikler yüzeyde homojen şekilde dağılmıştır ve ölçülen tanecik boyutu yaklaşık 8,1 nm'dir.



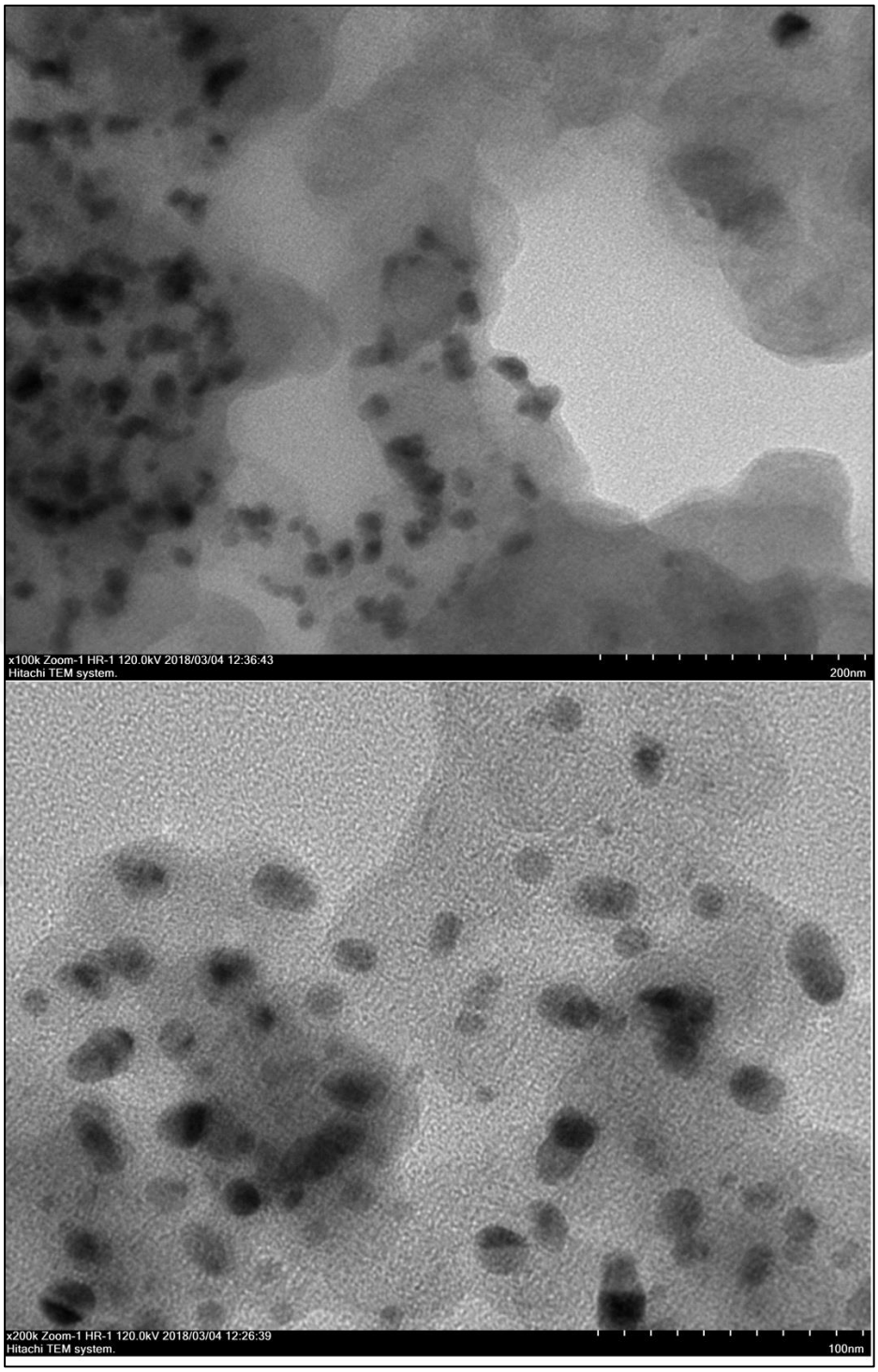
Şekil 4.13. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün TEM görüntüleri.

Şekil 4.14'te 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün TEM görüntüleri verilmiştir. Katalizör yapısı içerisindeki alaşımlarda kümeleşmeler mevcuttur ve ölçülen tanecik çapı yaklaşık 9,7 nm'dir.



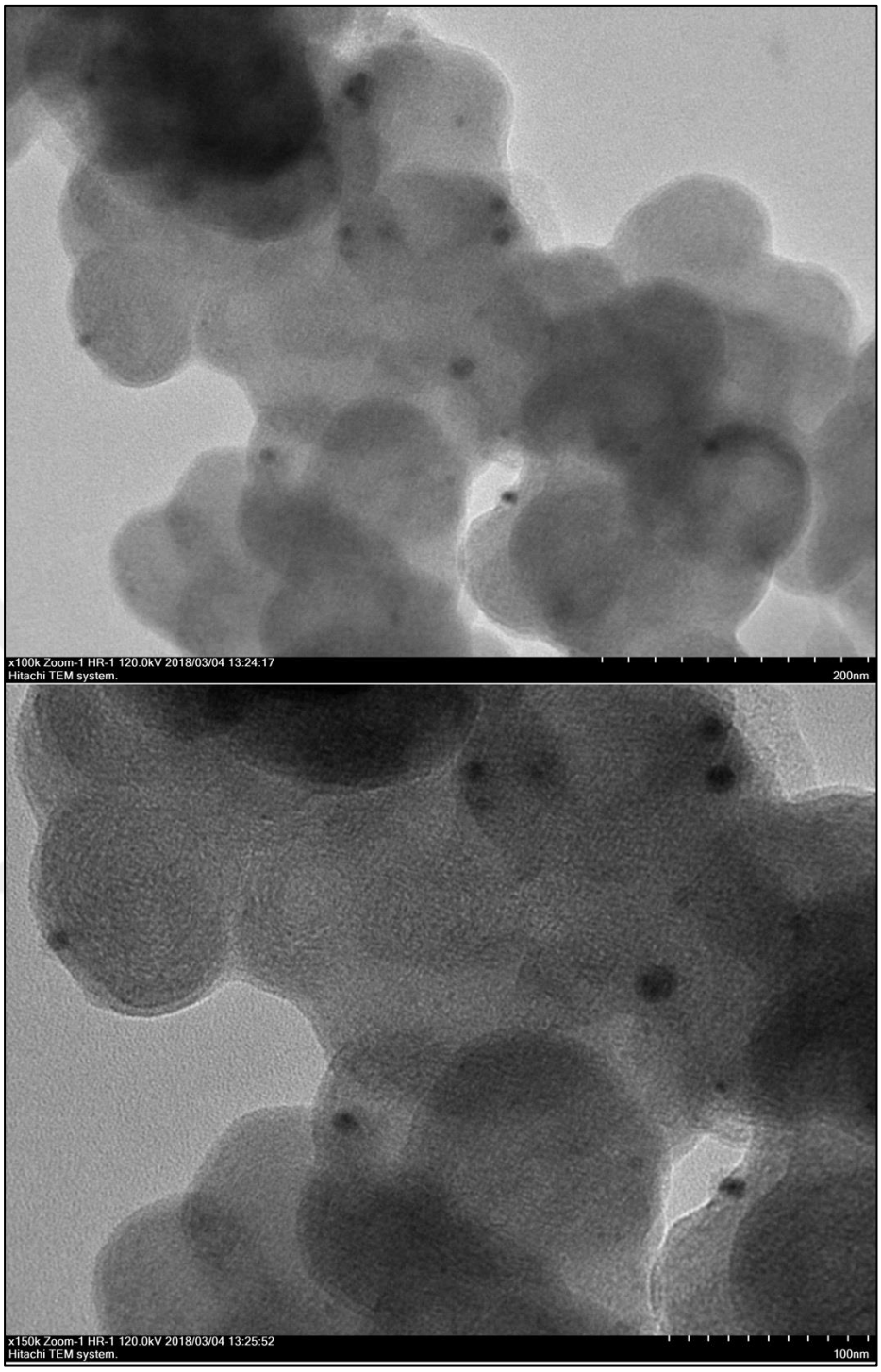
Şekil 4.14. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün TEM görüntüleri.

Şekil 4.15'te gösterilen TEM görüntüleri 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizöre aittir. Katalizör yüzeyindeki alaşım dağılımında kümeleşmeler görülmüştür ve ölçülen tanecik çapı yaklaşık 8,1 nm'dir.



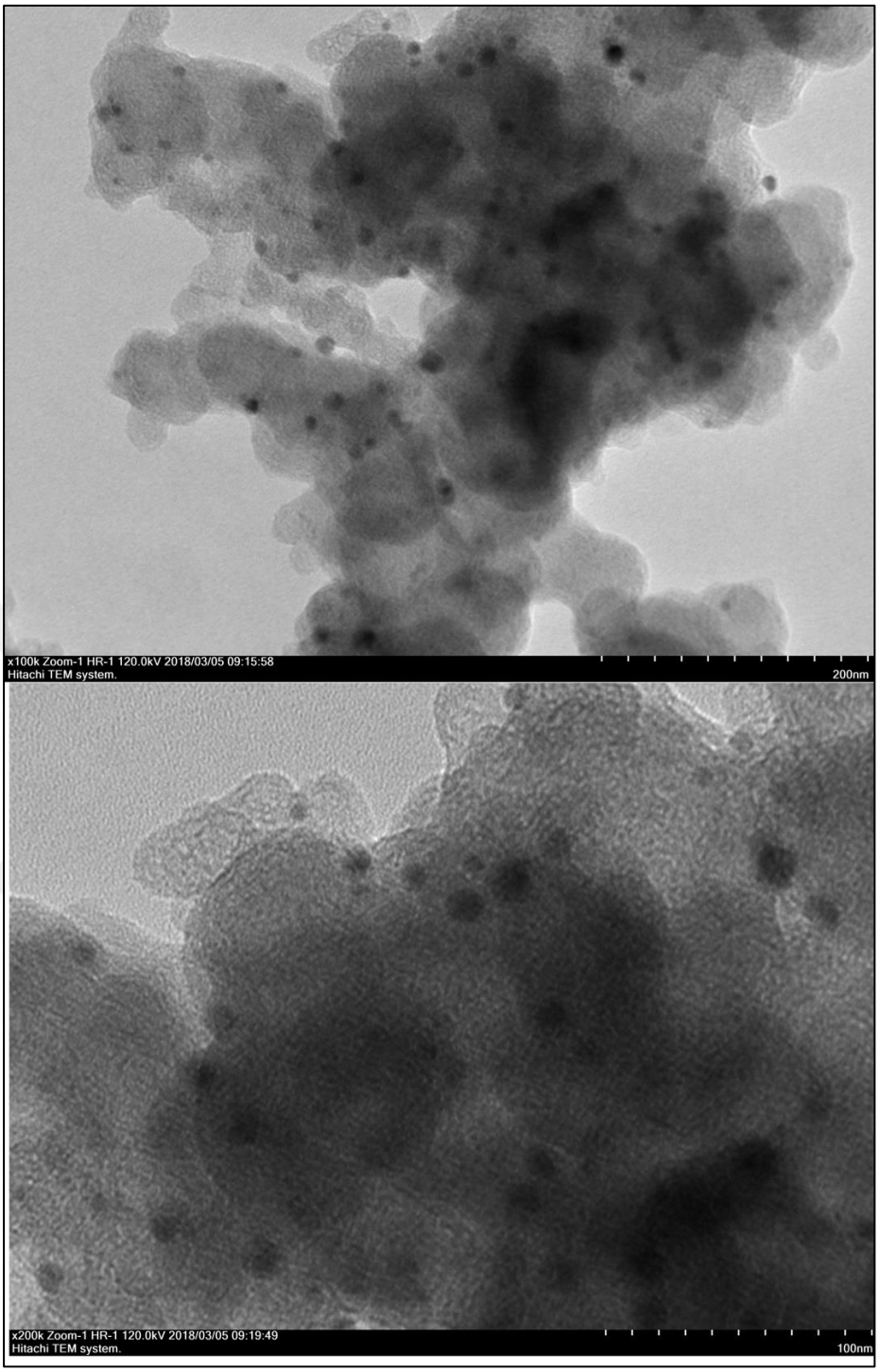
Şekil 4.15. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 1:1 olan katalizörün TEM görüntüleri.

Şekil 4.16'da 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün TEM görüntüleri verilmiştir. Katalizör homojen yapıda olup ölçülen tanecik çapı 9,9 nm'dir.



Şekil 4.16. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 2:1 olan katalizörün TEM görüntüleri.

Şekil 4.17'de 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan Pd-Co/C katalizörün TEM görüntüleri gösterilmiştir. Katalizör yüzeyinde alaşım yapısı kümeleşmiştir ve ölçülen tanecik boyutu yaklaşık 7,3 nm'dir.



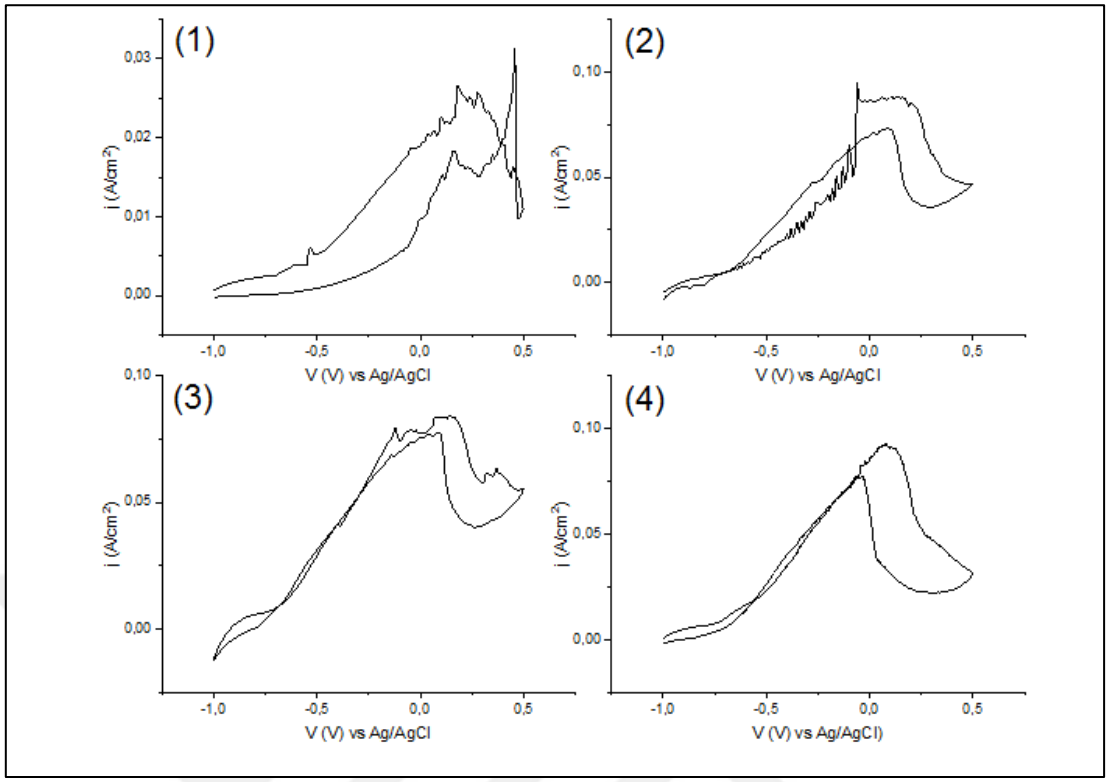
Şekil 4.17. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan ve Pd:Co oranı 3:1 olan katalizörün TEM görüntüleri.

4.2. Pd-Co/C Katalizörlerin Elektrokarakterizasyonları

Bu tez kapsamında CV yöntemi ile katalizörün anot reaksiyonlarına (BOR ve borhidrür hidrolizi) karşı gösterdiği seçicilik ve katalizörlerin ECSA değerleri belirlenmiştir.

Alaşım katalizörlerde katalizörün seçiciliği, ECSA değeri ve reaksiyon mekanizmasını sadece alaşım içerisindeki metal oranları etkilediğinden elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları farklı sıcaklıklarda pH 10 değerinde 2 saatte hazırlanmış farklı metal oranlarına sahip Pd_x-Co_1/C (x = 1, 2, 3) katalizörler ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C katalizör üzerinden yürütülmüştür.

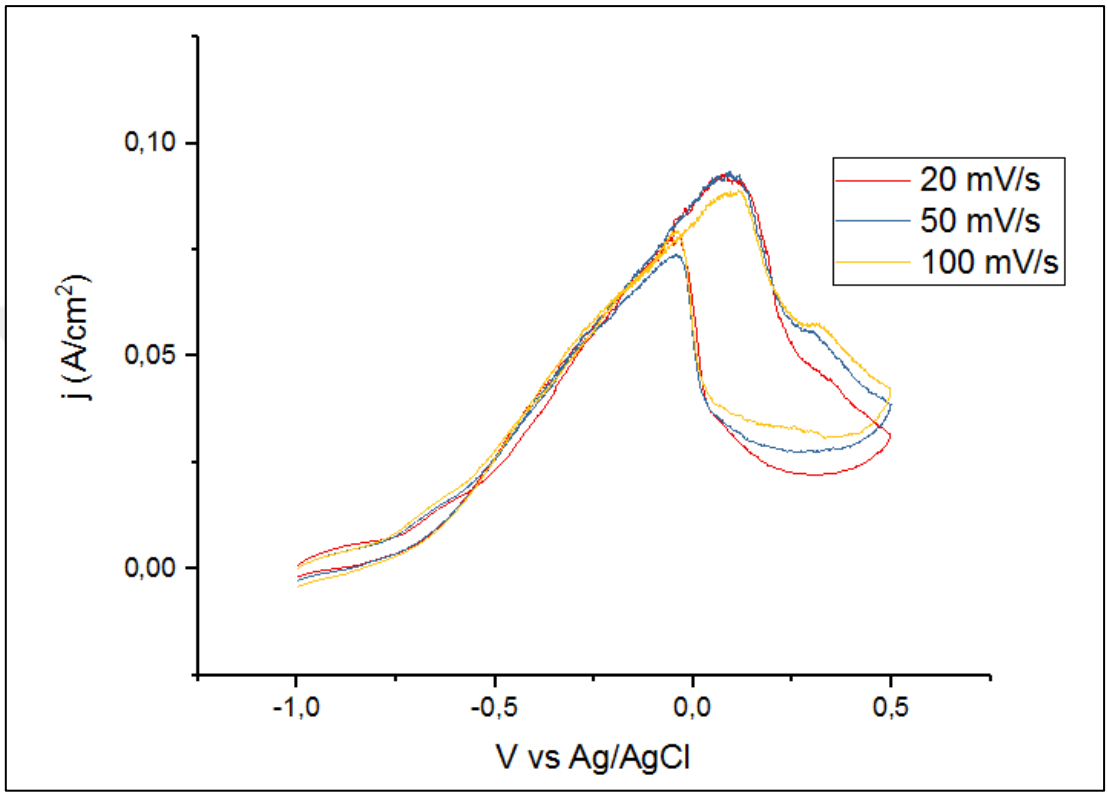
Pd-Co/C katalizörün elektrokarakterizasyonu için en önemli parametrelerden biri kullanılan elektrolit ortamıdır. Pd-Co/C katalizörlerin BOR aktivitesini incelemek için farklı $NaBH_4$ ve NaOH derişimlerinde 4 elektrolit hazırlanmış ve 2 saatte pH 10 ortamında 210 ºC'de hazırlanan Pd:Co oranı 1:1 olan katalizör ile CV çekimleri yapılmış, bulunan en uygun derişim kronoamperometri çalışmalarında da kullanılmıştır. Seçilen elektrolit derişimleri CV çalışmalarında literatürde kullanılan derişimler ve deneme amaçlı literatürde genellikle kullanılan tek hücre testi derişiminden seçilmiştir. Bu denemelerin sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Hazırlanan farklı elektrolitlerle 210 ºC'de 10 pH ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizöre ait CV voltamogramları. (1) Ağırlıkça %20 NaOH + 1M $NaBH_4$ (2) 3M NaOH + 0,2M $NaBH_4$ (3) 3M NaOH + 0,1M $NaBH_4$ (4) 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$ (Çekim hızı: 20 mV/s)

Voltamogramlar incelendiğinde ağırlıkça %20 NaOH ve 1M $NaBH_4$ içeren elektrolit ile elde edilen voltamogramın yorumlanamaz derecede düzensiz olduğu görülmüştür. Bunun nedeni yüksek $NaBH_4$ derişimlerine karşılık BH_4^- hidrolizini baskılayamayacak kadar düşük NaOH miktarından dolayı çıkan H_2 gazının RDE yüzeyinde baloncuk halinde birikerek sağlıklı okuma alınmasını engellemesidir. Aynı durum 3M NaOH + 0,2M $NaBH_4$ ile yapılan çekimlerde de görülmektedir. 3M NaOH + 0,1M $NaBH_4$ ile yapılan çekimde elde edilen voltamogram daha yüksek $NaBH_4$ derişimine sahip elektrolitlerle yapılan çekimlerden daha düzenli olsa da çekim sırasında RDE ucunda H_2 gaz baloncukları gözlenmiştir. 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$ kullanılarak yapılan çekimlerde bütün hızlarda çıkan voltamogramlar yorumlanabilir şekildedirler. Ayrıca, farklı hızlarda elde edilen voltamogramlar şekil itibari ile de benzerdir. Bu nedenle 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$ elektrolit ortamı Pd-Co/C katalizörlerin BOR aktivitesini incelemek için uygun bir elektrolit ortamıdır.

Farklı çekim hızlarının voltamogram şekline etkilerini incelemek adına 210 ºC'de 10 pH ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizör kullanılarak yapılan CV çekimlerinin voltamogramları Şekil 4.19'da verilmiştir. Bu hızlar literatürde kullanılan çekim hızları arasından seçilmiştir.

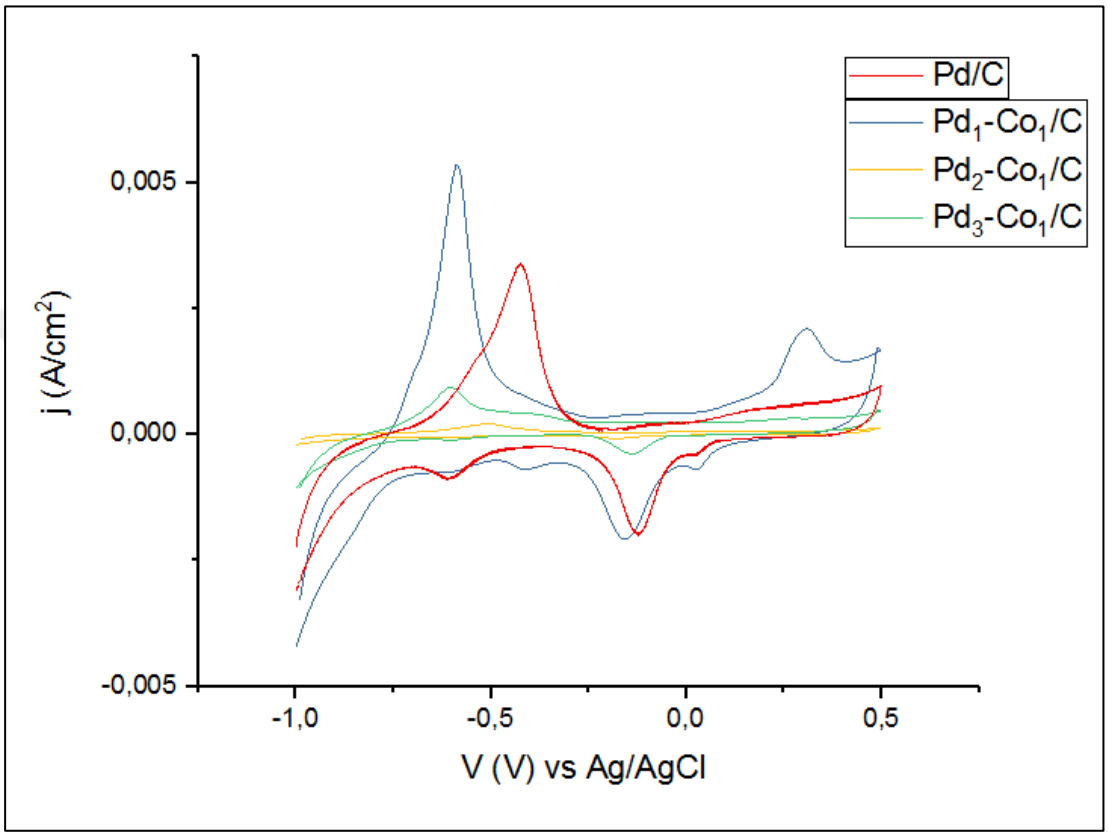


Şekil 4.19. Farklı çekim hızlarıyla çekilen 210 ºC'de 10 pH ortamında 2 saatte hazırlanan Pd:Co oranı 1:1 olan Pd-Co/C katalizöre ait CV voltamogramları (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$).

Yapılan çekimlerde, voltamogramın şekline çekim hızının bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Fakat, düşük çekim hızlarında voltamogramın yapısı bozulmaktadır. Bu bozulmanın temel sebebi düşük çekim hızlarında hassasiyetin artmasıdır. Bu nedenle denenen çekim hızları arasında 20 mV/s en hassas sonuçları vereceğinden CV çekimlerinde kullanılması en uygun çekim hızıdır.

CV çekimleri için en uygun elektrolit derişimi ve çekim hızı belirlendikten sonra poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C ve farklı metal oranları içeren Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerlerini belirlemek için CV çekimleri yapılmıştır.

Şekil 4.20'de poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C ile farklı metal oranlarında 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerlerinin belirlenmesi için kullanılan voltamogramlar verilmiştir. Hesaplanan ECSA değerleri ise Tablo 4.4.'te verilmiştir.



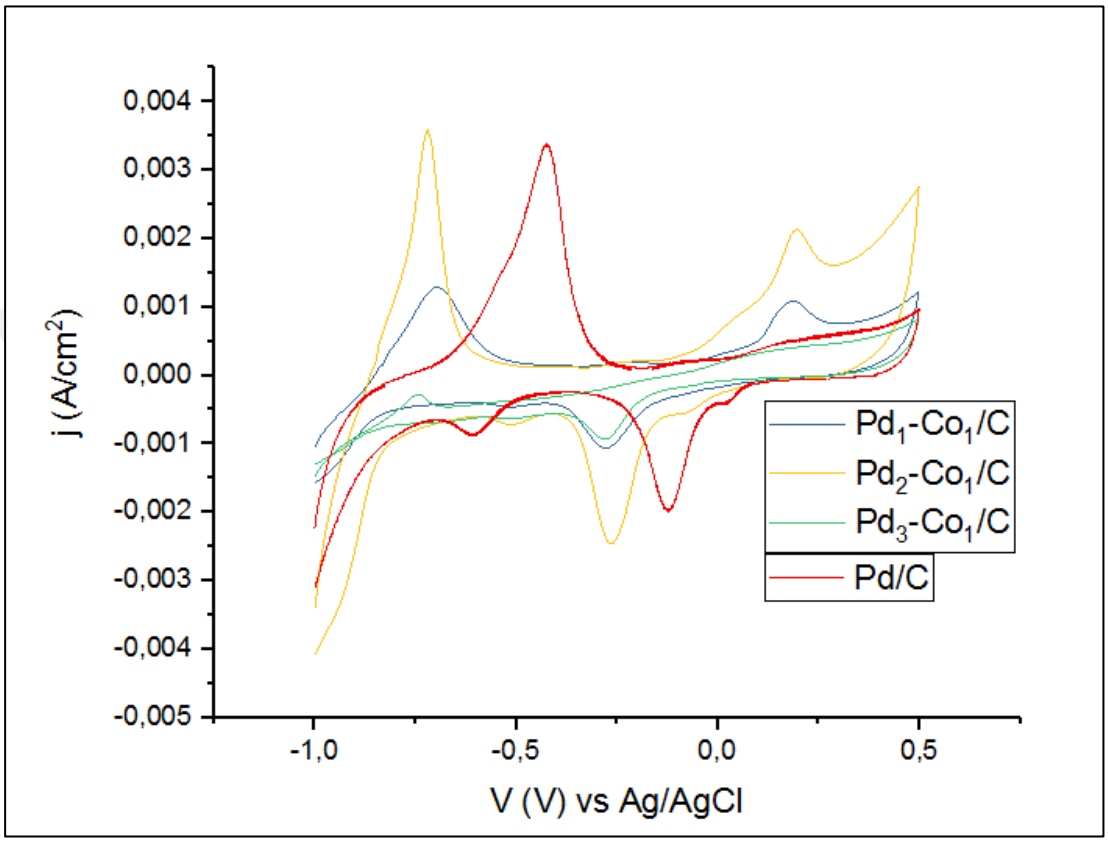
Şekil 4.20. Pd/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA hesaplamalarında kullanılan voltamogramlar. (Elektrolit: 3M NaOH, çekim hızı: 20 mV/s)

Tablo 4.4. Pd/C ve 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerleri

Katalizör	ECSA (cm^2/mg)
Pd/C	55,1
Pd_1-Co_1/C	71,0
Pd_2-Co_1/C	2,3
Pd_3-Co_1/C	9,8

ECSA değerleri alkali ortamda Pd metalinin tek katmanlı oksidasyonu üzerinden hesaplandığından katalizör içerisindeki Pd miktarı ile doğrudan alakalıdır. Şekil 4.20'de geri dönüş yönünde yaklaşık -0,2V değerinde aşağıya doğru uzanan pikler Pd metalinin PdO'e dönüşmesi sonucu oluşan piklerdir ve Behmenyar ve Akın (2014) tarafından da aynı voltaj değerinde görülmüşlerdir. Tablo 4.4'te verilmiş olan ECSA değerleri incelendiğinde bütün ECSA değerlerinin literatürde bulunmuş olan ECSA değerlerinden düşük olduğu görülmektedir. Kendi içlerinde karşılaştırıldıklarında, Pd_1-Co_1/C katalizörün Pd/C katalizörden daha yüksek ECSA değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum Pd içerisine Co ilavesinin ECSA değerini arttırdığını göstermektedir. Pd_2-Co_1/C ve Pd_3-Co_1/C katalizörlerin ise ECSA değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Pd_2-Co_1/C katalizörün ECSA değerinin düşük olmasının temel sebebi Pd_2-Co_1/C için Şekil 4.8'de gösterilen XRD deseninden ve Şekil 4.10'da gösterilen XPS deseninden anlaşılacağı üzere katalizörde alaşım yapısının oluşmamasından ve Şekil 4.13'te verilen TEM görüntülerinden ölçülen kristal çapının büyük olmasından dolayı ECSA değerinin düşmesidir. Pd_3-Co_1/C katalizörün ECSA değerinin düşük olması ise Şekil 4.14'te gösterilen TEM görüntülerinden ölçülen kristal çapının Pd_1-Co_1/C'un Şekil 4.12'de gösterilen TEM görüntülerinden ölçülen kristal çapından daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Pd_2-Co_1/C ve Pd_3-Co_1/C aynı kristal çapına sahiptir ve bu nedenle hesaplanan ECSA değerleri birbirine yakındır.

Şekil 4.21'de poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C ile farklı metal oranlarında 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerlerinin belirlenmesi için kullanılan voltamogramlar verilmiştir. Hesaplanan ECSA değerleri ise Tablo 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.21. Pd/C ve 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA hesaplamalarında kullanılan voltamogramlar. (Elektrolit: 3M NaOH, çekim hızı: 20 mV/s)

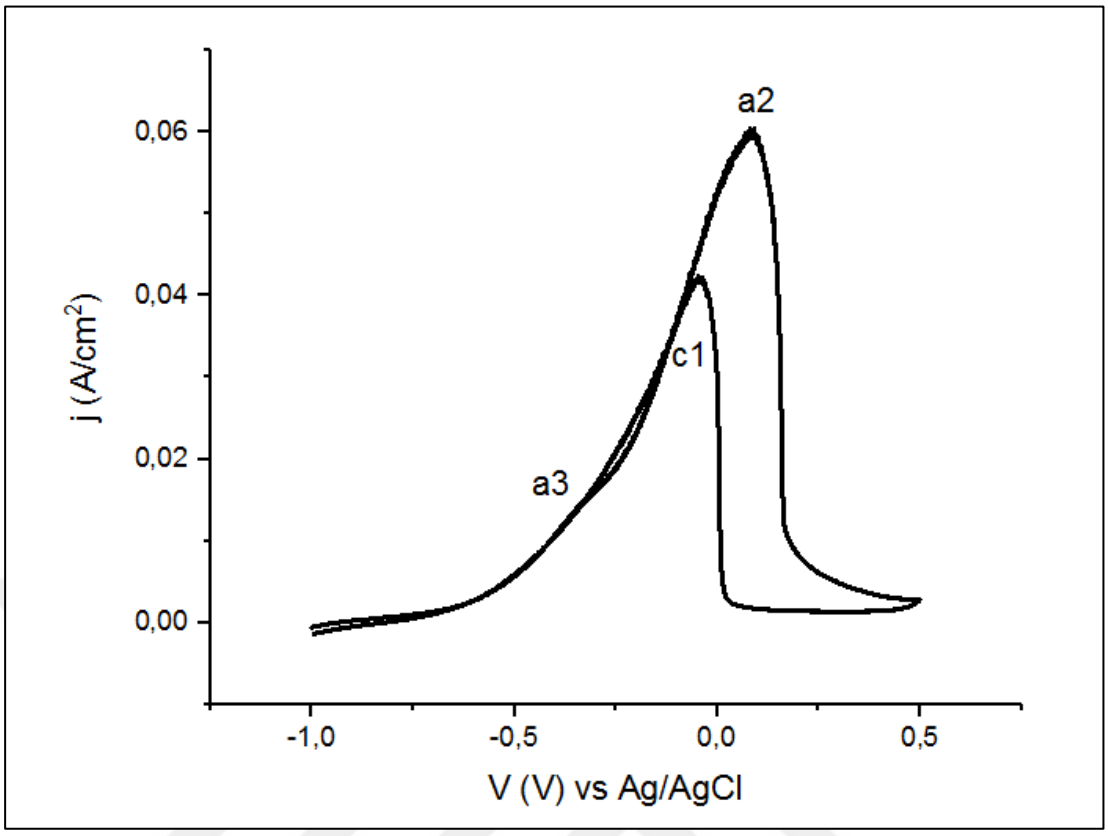
Tablo 4.5. Pd/C ve 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörlerin ECSA değerleri

Katalizör	ECSA (cm^2/mg)
Pd/C	55,1
Pd_1-Co_1/C	40,57
Pd_2-Co_1/C	78,33
Pd_3-Co_1/C	40,07

Tablo 4.5'te verilen ECSA değerleri incelendiğinde 260 ºC'de hazırlanan katalizörler içerisinde Pd_2-Co_1/C en yüksek ECSA değerini vermiştir. Pd_1-Co_1/C ile Pd_3-Co_1/C birbirlerine yakın ECSA sonuçları vermiş fakat 210 ºC'de hazırlanmış olan Pd/C katalizörün ECSA değerinden daha düşük ECSA değerlerinde kalmışlardır. Tablo 4.4'te ECSA değerleri verilmiş olan 210 ºC'de hazırlanmış Pd_1-Co_1/C katalizörde bu durum ile karşılaşılmaması 260 ºC'nin alaşım yapısını oluşturmada 210 ºC kadar etkili olmadığını göstermektedir. 210 ºC'de hazırlanan katalizörler ile 260 ºC'de hazırlanan katalizörler arasındaki sıralamalar bir fark olmasının temel nedeni 210 ºC'de hazırlanan Pd_2-Co_1/C katalizörde alaşım yapısının oluşmamış olması ve 260 ºC'de hazırlanan Pd_3-Co_1/C katalizörlerde Şekil 4.8'de verilmiş olan XRD desenlerinden de anlaşılacağı gibi istenilen metal oranlarına ulaşılamamış olmasıdır.

ECSA değerlerinin belirlenmesinden sonra aynı katalizörlere seçiciliklerinin belirlenmesi için CV analizi yapılmış ve elde edilen voltamogramlar literatür ile karşılaştırılarak voltamogramlardan elde edilen pikler tanımlanmıştır.

Poliol metoduyla 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C katalizöre ait CV voltamogramı Şekil 4.22'de verilmiştir.

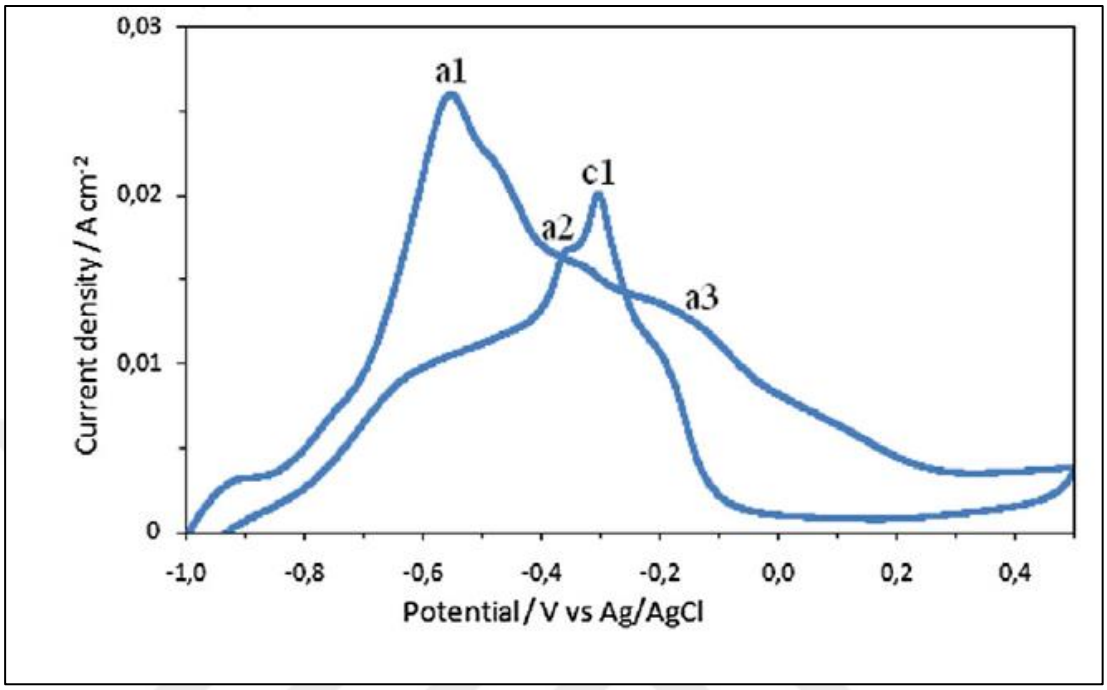


Şekil 4.22. Pd/C'a ait voltamogram. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

Şekil 4.22'de verilen poliol yöntemiyle hazırlanmış Pd/C'a ait olan voltamogramda ileri yönde yaklaşık -0,4V ile -0,25V arasında omuz şeklinde çıkan a3 piki BH_4^- hidrolizi sonucu oluşan BH_3OH^- iyonunun oksidasyonuna ait iken yaklaşık 0,085V'da çıkan sivri a2 piki BH_4^- iyonunun doğrudan oksidasyon pikidir. Geri yönde -0,04V'da çıkan sivri c1 piki ise katalizör yüzeyinde adsorblanan BH_3OH^- iyonunun oksidasyonuna aittir.

Behmenyar (2015), yaptığı doktora tez çalışmasında poliol yöntemiyle hazırladığı Pd/C katalizörün BOR aktivitesini incelemek adına 20 mV/s hızla 3M NaOH + 0,03M $NaBH_4$ elektrolit ortamında CV çekimi yapmıştır. Elde ettiği voltamogramda ileri yöndeki -0,6V'da aldığı a1 olarak tanımladığı keskin pikin H_2 oksidasyonuna ait olduğunu, -0,25V ile 0,05V arasında elde ettiği omuz şeklindeki a2 pikin ise BH_4^- doğrudan oksidasyon piki olduğunu, -0,4V ile -0,25V arasındaki a3 pikin ise BH_3OH^- doğrudan oksidasyon piki olduğunu kaydetmiştir. Geri yönde yaklaşık -0,3V'da elde ettiği c1 piki ise katalizör yüzeyinde adsorblanmış olan BH_3OH^- oksidasyonuna ait pik

olduğunu söylemiştir. Bu çalışmadan elde edilen voltamogram Şekil 4.23'te verilmiştir.

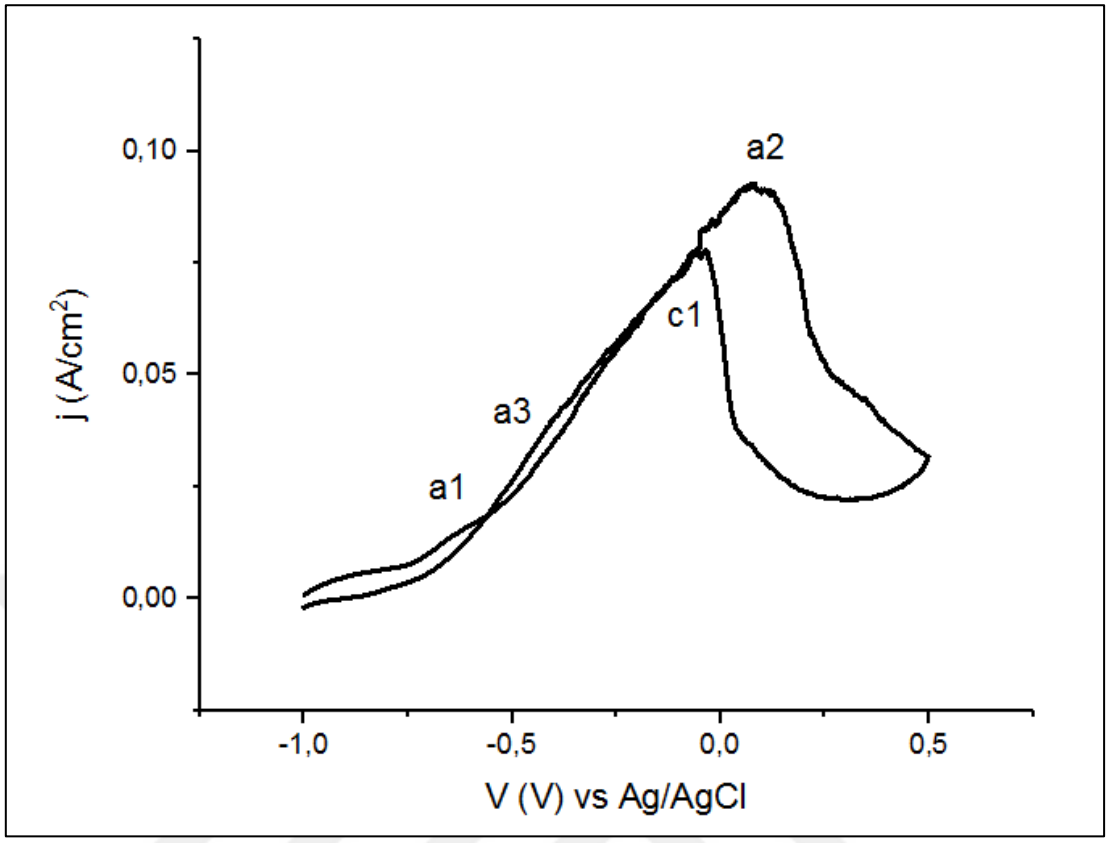


Şekil 4.23. Poliol yöntemiyle hazırlanan Pd/C katalizöre ait voltamogram (Behmenyar, 2015).

Liu ve arkadaşları (2015) $NaBH_4$ indirgeme metoduyla hazırladıkları Pd/C katalizör ile çektikleri CV sonucu oluşan voltamogramın ileri yönünde -0,65V'da çıkan a1 piki H_2 oksidasyon piki, -0,15V'da çıkan ve H_2 oksidasyon piki ile bağlantılı olan a2 pikinin ise BH_4^- doğrudan oksidasyon piki olduğunu söylemişlerdir. Geri yönde -0,3V'da çıkan c1 piki ise BH_3OH^- doğrudan oksidasyon piki olarak tanımlanmıştır.

Şekil 4.22'de gösterilen voltamogram yukarıda anlatılmış olan ve literatürden alınmış olan Pd/C voltamogramlarına ait bilgiler ile uyum içerisindedir. Fakat, BH_4^- hidrolizi sonucu oluşan H_2 oksidasyonuna ait a1 piki ile karşılaşılmamıştır. Bunun temel poliol yöntemiyle hazırlanmış olan Pd/C katalizörün ECSA değerinin literatürdeki diğer Pd/C katalizörlerin ECSA değerlerinden düşük olması nedeniyle a1 pikinin görülemeyecek kadar küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

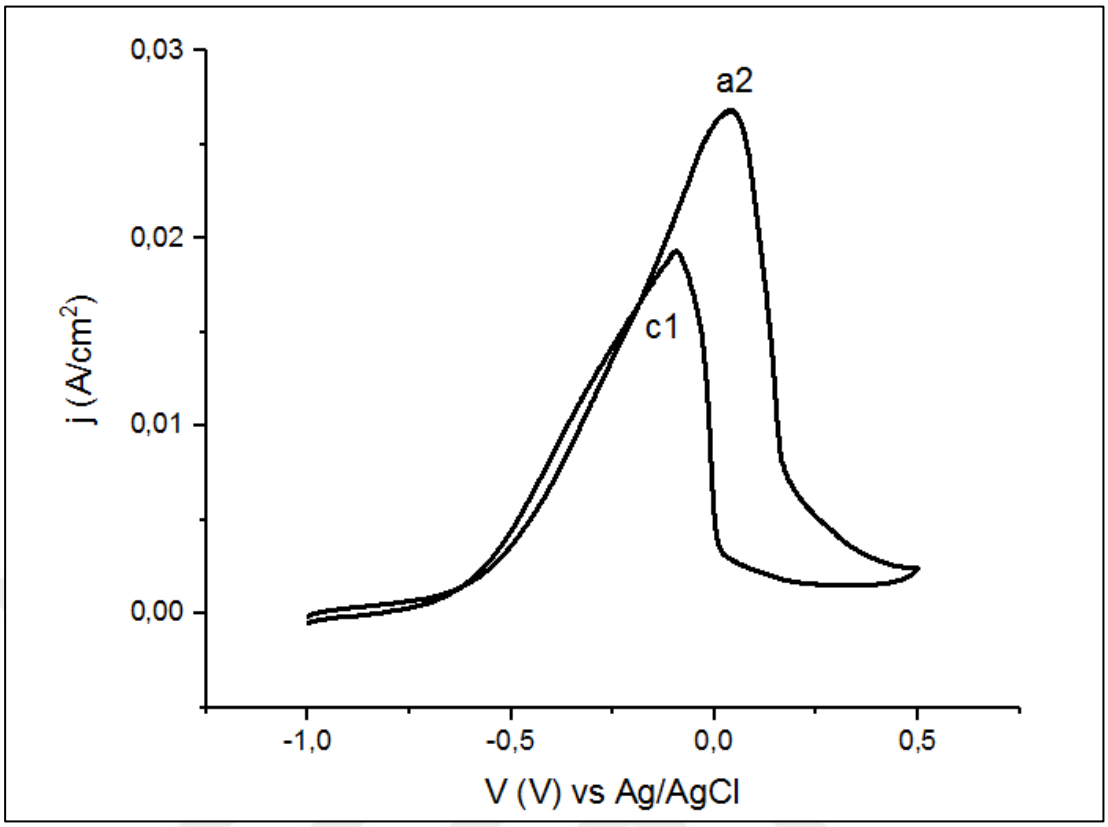
210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte Pd:Co oranı ağırlıkça 1:1 olan katalizöre ait CV voltamogramları Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C'a ait voltamogram. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

Şekil 4.24'te gösterilen voltamogramda ileri yönde çıkan ilk pik (a1) omuz şeklindedir ve -0,73V ile -0,55V arası çıkan H_2 oksidasyon pikidir. BH_4^- doğrudan oksidasyonuna ait olan a2 piki ise yaklaşık 0,09V'da çıkmıştır. Bu iki pik arasında omuz şeklinde -0,35V ile -0,25V arasında çıkan a3 piki ise BH_4^- hidrolizi sonucu oluşan BH_3OH^- iyonunun oksidasyon pikidir. Geri yönde 0,045 V'da çıkan c1 piki ise katalizör yüzeyine adsorplanmış BH_3OH^- iyonunun oksidasyon pikidir.

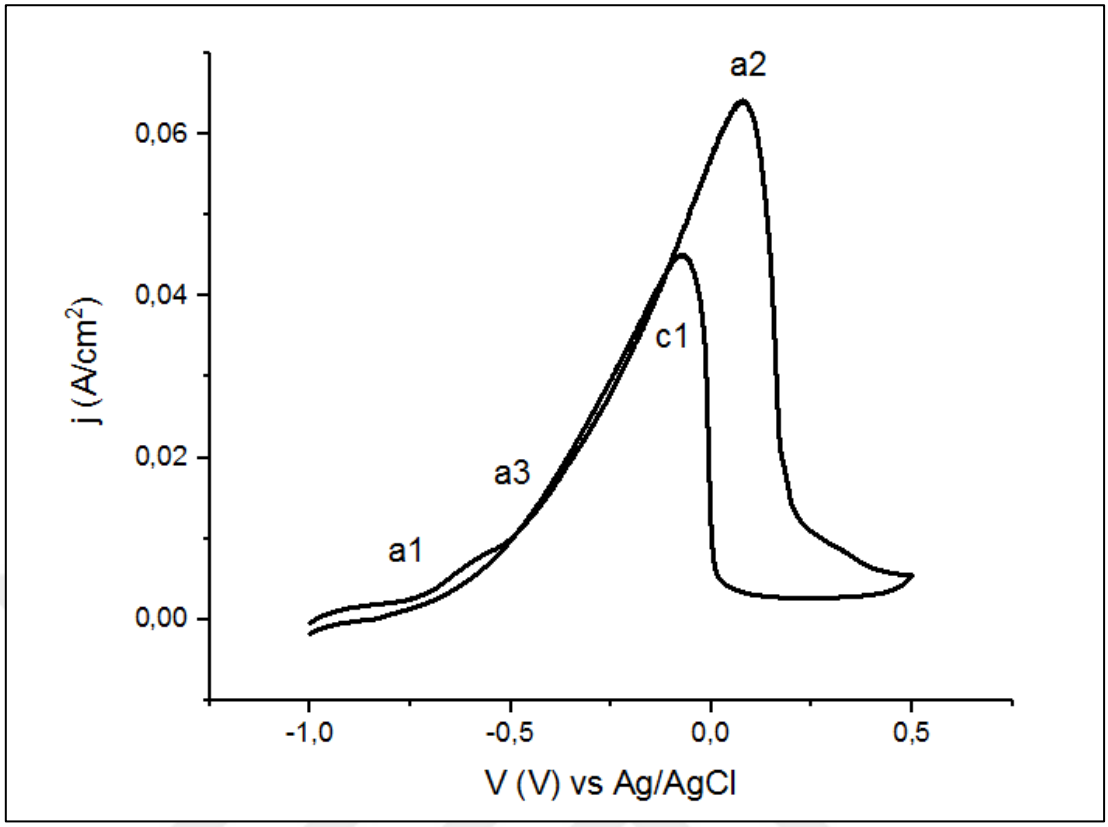
210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte Pd:Co oranı ağırlıkça 2:1 olan katalizöre ait CV voltamogramları Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_2-Co_1/C'a ait voltamogram. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

İleri yönde 0,065V'da çıkan a2 piki BH_4^-'ün direkt oksidasyonuna aittir. Yaklaşık -0,75V ile -0,45 V arasında kalan alanda çıkması gereken H_2 gazı elektrooksidasyonuna ait a1 piki ve yaklaşık -0,4V ile -0,25V arasında çıkması gereken ve BH_3OH^-iyonunun oksidasyonuna ait olan a3 piki ise katalizörün ECSA değerinin çok düşük olması ve alaşım yapısının oluşturulamamasından dolayı gözlemlenememiştir. Geri yönde yaklaşık -0,08V'da çıkan c1 piki ise katalizör yüzeyine adsorplanmış BH_3OH^- oksidasyonuna aittir.

210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte Pd:Co oranı ağırlıkça 3:1 olan katalizöre ait CV voltamogramları Şekil 4.26'da verilmiştir.



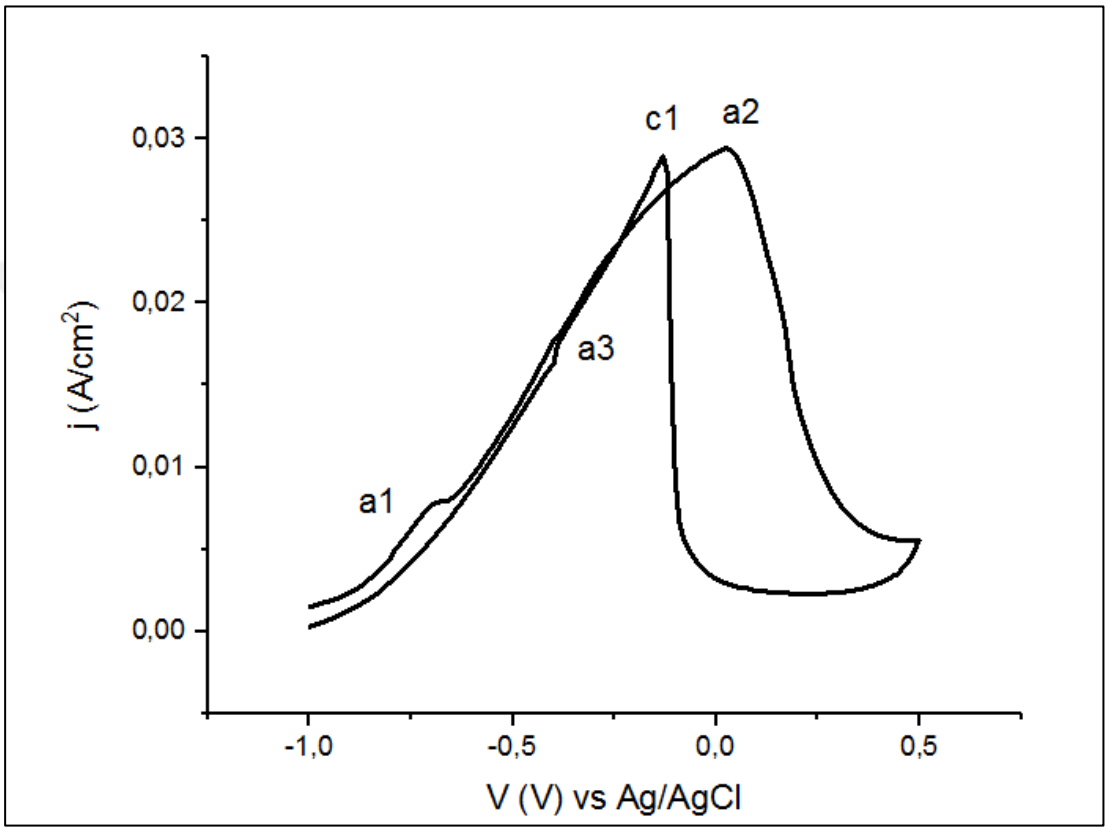
Şekil 4.26. 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_3-Co_1/C'a ait voltamogramlar. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

İleri yönde yaklaşık -0,7V ve -0,5V arası omuz şeklinde çıkan a1 piki H_2 oksidasyonuna aittir. 0,09V'da çıkan a2 piki BH_4^- direkt oksidasyonuna aittir. -0,4V ile -0,25V arasında çıkan ve görülmesi zor olan a3 piki ise BH_3OH^- oksidasyonuna aittir. Geri yöndeki pik olan c1 ise katalizör yüzeyindeki BH_3OH^- oksidasyonunu gösterir ve yaklaşık -0,05V'tadır.

210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C ve Pd_x-Co_1/C katalizörlerden elde edilen voltamogramlar içerisinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerini Pd_1-Co_1/C vermiştir. Bu durum bu katalizörün diğerlerinden daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Fakat, Pd_2-Co_1/C katalizörde alaşım yapısının oluşmamış olmasından dolayı katalizörden elde edilen voltamogramın verdiği akım yoğunlukları çok düşük kalmıştır. Pd_3-Co_1/C ise Pd/C'dan daha düşük ECSA değerine sahip olmasına rağmen Pd_3-Co_1/C katalizörden elde edilen voltamogramın verdiği akım yoğunlukları ile Pd/C'dan elde edilen voltamogramın verdiği akım yoğunlukları

birbirlerine çok yakındır. Bu durum daha yüksek ECSA değerine sahip Pd_3-Co_1/C katalizörün Pd/C'dan daha yüksek aktivite göstereceğini göstermektedir.

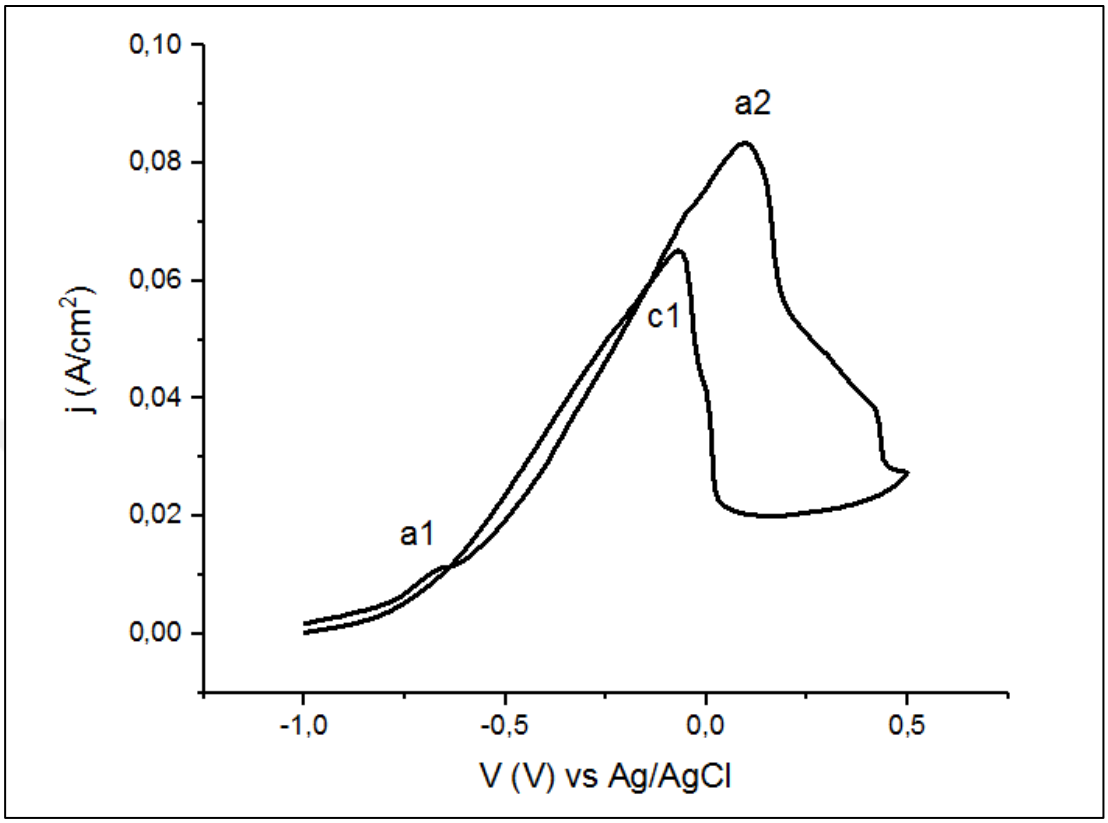
260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C'a ait CV voltamogramı Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C'a ait CV voltamogramı. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

Şekil 4.27'de verilen voltamogramda ileri yönde yaklaşık -0,8V ile 0,65V arasında omuz şeklinde çıkan a1 piki 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C katalizörde olduğu gibi H_2 oksidasyonuna aittir. BH_3OH^- oksidasyonuna ait pik net olarak gözlemlenememiş doğrudan BH_4^- oksidasyonuna ait olan a2 piki ise yaklaşık 0,04V'da oldukça yaygın biçimde görülmüştür. Aynı pik 210 ºC'de hazırlanan katalizörde de aynı yerde çıkmıştır. Geri yönde ise yaklaşık -0,14V'da çıkan c1 piki katalizör yüzeyinde adsorplanmış BH_3OH^- oksidasyonuna aittir ve 210 ºC'de hazırlanan katalizörde çıkan c1 piki 0,045V'dayken bu katalizörde -0,14V'da aynı karakteristikteki pikle karşılaşılmıştır.

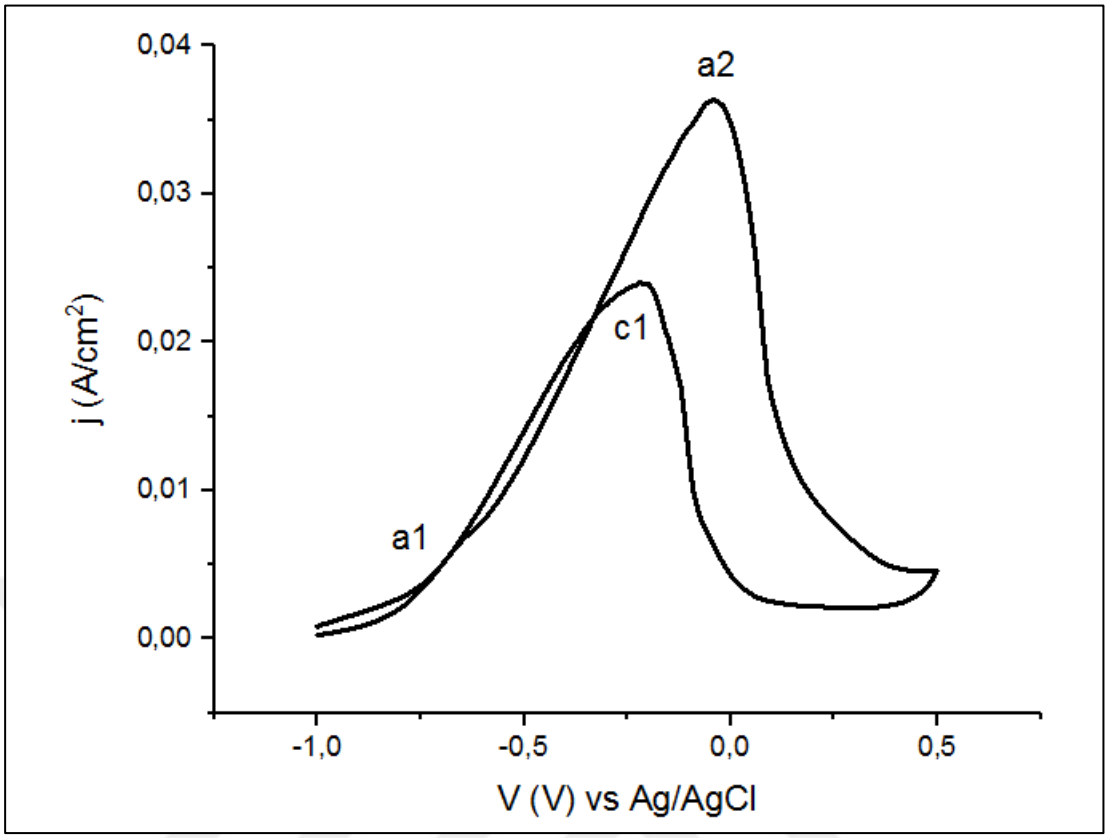
260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_2-Co_1/C'a ait CV voltamogramı Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_2-Co_1/C'a ait CV voltamogramı. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

Voltamogram incelendiğinde ileri yönde yaklaşık -0,7V ile -0,6V arasında çıkan a1 piki 210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_2-Co_1/C katalizörde görülmemesine rağmen bu katalizörde görülmüştür ve H_2 oksidasyonuna aittir. 210 ºC'de hazırlanan katalizörde olduğu gibi BH_3OH^- oksidasyonunu gösteren bir pikle karşılaşılmamıştır. Doğrudan BH_4^- oksidasyonunu gösteren a2 piki ise yaklaşık 0,09V'da çıkmıştır. Bu pik 210 ºC'de hazırlanan katalizör ile uyumludur. Geri yönde ise yaklaşık -0,08V'da çıkan c1 pikinin katalizör yüzeyinde adsorplanmış BH_3OH^- oksidasyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_3-Co_1/C'a ait CV voltamogramı Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_3-Co_1/C'a ait CV voltamogramı. (Elektrolit: 3M NaOH + 0,05M $NaBH_4$, çekim hızı: 20 mV/s)

Şekil 4.29.'daki voltamogram incelendiğince H_2 oksidasyonunu gösteren a1 piki -0,7V ile -0,5 V arasında çıkmıştır. BH_3OH^- oksidasyonunu gösteren a3 piki net olarak görülmemektedir. Doğrudan BH_4^- oksidasyonunu gösteren a2 piki ise yaklaşık -0,02V'da pik vermiştir. Bu pik 210 ºC'de hazırlanan katalizörün piki ile yaklaşık olarak aynı yerdedir. Geri dönüşteki c1 piki katalizör yüzeyine adsorplanan BH_3OH^- oksidasyonunu gösterir ve 210 ºC'de hazırlanan katalizörde -0,05V'ta çıkarken bu katalizörde -0,2V'ta çıkmıştır.

210 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd/C ile 260 ºC'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_x-Co_1/C katalizörler arasında Pd/C'a ait voltamogramda en yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. 210 ºC'de hazırlanan katalizörler arasındaki karşılaştırmada ise Pd/C'ın Pd_1-Co_1/C'dan daha düşük akım yoğunluğu vermesi 210 ºC'de hazırlanan katalizörlerin 260 ºC'de hazırlanan katalizörlere göre daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. 260 ºC'de hazırlanan katalizörlerden elde edilen voltamogramlar içerisinde Pd_2-Co_1/C ve Pd_3-Co_1/C benzer

akım yoğunlukları vermiştir. Pd_3-Co_1/C'un ECSA değerinin Pd_2-Co_1/C ECSA değerinden düşük olması ve iki katalizörün voltamogramlarının da aynı akım yoğunluklarını vermesi aynı ECSA değerlerine sahip iki katalizör içerisinde Pd_3-Co_1/C'un daha iyi performans vereceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yakıt pilleri komponentleri içerisinde katalizör maliyeti en yüksek olan komponenttir. Bu nedenle katalitik aktivitesi yüksek, ömrü uzun bir katalizörün geliştirilmesi yakıt pillerinin ticarileşmesi için oldukça önemlidir. DBYP söz konusu olduğunda, karşılaşılan en büyük sorunlardan biri anotta gerçekleşen borhidrür hidroliz reaksiyonunun yakıt pili verimini düşürmesidir. Bu nedenle hidroliz reaksiyonuna karşı aktivite göstermeyen bir katalizörün geliştirilmesi DBYP'nin ticarileşmesi için oldukça önemlidir. Bu kapsamda, literatür taraması yapılmış ve literatürde daha önce DBYP'de anot katalizörü olarak kullanılmamış Pd-Co/C bimetalik alaşım katalizörün modifiye poliol yöntemiyle hazırlanmasına karar verilmiştir. Katalizör hazırlamama parametrelerinin katalizör üzerine etkisi incelenmiş ve bu etkilerin neler olduğu fiziksel karakterizasyon yöntemleriyle belirlenmiştir. İncelenen parametreler pH, sıcaklık, reaksiyon süresi ve alaşım içerisindeki Pd:Co metal oranıdır. Daha sonra, katalizörlerin DBYP anotundaki performanslarının belirlenmesi için elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Bu yöntemlerden elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

1. Poliol yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yapısına katalizör hazırlama reaksiyonunun ortam pH'ı incelenen ilk parametredir. XRD sonuçları pH 9 ortamının poliol yöntemiyle Pd-Co/C hazırlanmasında uygun olmadığını göstermiştir.

2. Daha sonra, sıcaklığın etkisi incelenmiş ve XRD desenleri ile ICP-OES sonuçları 150 °C'nin alaşım yapısını oluşturmak için düşük kaldığı görülmüş fakat 180 °C ve üzeri sıcaklıklarda alaşım yapısı oluşmuştur. Bu sıcaklıklar içerisinde en optimum değerin 210 °C olduğu görülmüştür.

3. Reaksiyon süresinin etkisi incelendiğinde sürenin çok önemli bir parametre olmadığı görülmüştür. XRD desenlerinden DSD kullanılarak hesaplanan kristal çapları içerisinde en uygun çapın 2 saatlik reaksiyon ile elde edildiği görülmüştür.

4. Optimum pH (10), sıcaklık (210 °C ve 260 °C) ve reaksiyon süresi (2 saat) kullanılarak modifiye poliol metoduyla Pd/C ve Pd_x-Co_1/C (x=1, 2, 3) katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere XRD analizi uygulanarak kristal yapılarına, XPS analizi ile katalizör içerisindeki metallerin elektronik yüklerine (değerliklerine) ve TEM analizi ile görüntülerine bakılmıştır. Elde edilen bilgilerden, Pd/C ve Pd_1-Co_1/C katalizörlerin üretilebildiği görülmüş farklı metal oranları değiştiğinde katalizörlerin tam olarak istenilen özelliklerde hazırlanamadığı görülmüştür.

5. Optimum pH, sıcaklık ve reaksiyon süresi kullanılarak modifiye poliol metoduyla Pd/C ve Pd_x-Co_1/C (x=1, 2, 3) katalizörlerin ECSA değerleri CV analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen değerler literatürden elde edilen değerlerden düşük olup 210 °C'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C katalizör en yüksek ECSA değerine sahiptir. Ayrıca, istenilen metal oranlarıyla hazırlanamayan katalizörlerde ECSA değerlerinin düşük olduğu görülmüştür.

6. Aynı katalizörlere BOR seçiliklerinin ve performanslarının belirlenmesi için CV analizi uygulanmıştır. Bu analizler sonucunda ECSA değeri en yüksek olan 210 °C'de pH 10 ortamında 2 saatte hazırlanan Pd_1-Co_1/C katalizörden elde edilen voltamogramın en yüksek akım yoğunluklarını vererek en iyi performansa sahip olduğu görülmüştür.

7. Optimum pH, sıcaklık ve reaksiyon süresi kullanılarak modifiye poliol metoduyla Pd/C ve Pd_x-Co_1/C (x=1, 2, 3) katalizörlere kronoamperometri analizi uygulanmıştır. Analiz sonucunda Co katkısının Pd katalizörün ömrünü arttırdığı görülmüştür. Bu katalizörler içerisinde Pd_2-Co_1/C katalizörün en uzun ömürlü katalizör olduğu görülmüştür.

5.2. Öneriler

Bu çalışmadan elde edilen bilgiler ışığında daha etkin ve kararlı Pd-Co/C katalizörlerin DBYP'de anot olarak kullanılmasının geliştirilmesi için aşağıdaki öneriler sıralanmıştır:

1. Pd-Co /C katalizörlerin modifiye poliol yöntemi ile hazırlanma reçetesinde deneysel zorluklar nedeniyle bu tez kapsamında incelenemeyen 260 °C üzeri sıcaklıklar incelenebilir. Ayrıca buna alternatif olarak mikrodalga ısıtma tekniği de katalizör hazırlanmasında kullanılabilir.

2. Pd-Co DBYP için umut vadeden bir katalizör olduğundan yüzey alanı karbondan yüksek MWCNT, mezogözenekli karbon, grafen, ve hekzagonal bornitrür destekler ile de performansı incelenebilir.

3. En iyi elektrokimyasal sonuçları veren katalizörler kullanılarak ticari komponentler ile MEÜ oluşturulup bu MEÜ'lerin tek hücre testinde denenmesi gerekmektedir. Böylelikle gerçek bir pil ortamında katalizörün performansı hakkında daha gerçekçi bilgiler elde edilecektir.

4. Literatürde Pd ve Pd temelli katalizörlerin BOR kinetikleri hakkında çok az çalışma vardır. Bu nedenle Pd-Co katalizörün kinetik çalışmasının yapılması literatürü zenginleştirecektir.

KAYNAKLAR

Amendola S. C., Onnerud P., Kelly M. T. Petillo P. J., Sharp-Goldman S. L., Binder M., A novel high power density borohydride-air cell, *Journal of Power Sources*, 1999, **84**, 130-133.

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, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 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, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 3116-3125.

Behmenyar G., Düşük sıcaklık yakıt pilleri için Pd-Cu/C katalizörün geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398887.

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.

Balčiūnaitė A., Sukackienė Z., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L., Cincienė Z., Selskis A., Norkus E., CoB/Cu and PtCoB/Cu catalysts for borohydride fuel cells, *Electrochemica Acta*, 2017, **225**, 255-262.

Boyacı San F. G., Özdemir S. S., Örs N., Kalafatoğlu E., Bahar T., Hidrojen Yakıt Pilleri: otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü*, KM 367, 1-3, 2001.

Bönnemann H., Brinkmann R., Britz P., Endruschat U., Mörtel R., Paulus U. A., Feldmeyer G. J., Schmidt T. J., Gasteigher 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.

Çelikkan H., Şahin M., Aksu M. L., Veziroğlu T. N., The investigation of the electrooxidation of sodium borohydride on various metal electrodes in aqeous basic solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 588-593.

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

Cheng K., Jiang J., Kong S., Gao Y., Wang G., Zhang W., Cao D., Pd nanoparticles supported on rGO-C@TiC coaxial nanowires as a novel 3D electrode for $NaBH_4$ electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 2943-2951.

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, *Electrochemica Acta*, 2009, **54**, 6130-6139.

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, *Electrochemica Acta*, 2006, **51**, 5459-5467.

Demirci Ü. B., Direct borohydride fuel cell: Main issues met by the membrane-electrodes-assembly and potential solutions, *Journal of Power Sources*, 2007, **172**, 676-687.

Desmukh K., Santhaman K. S. V., New borohydride fuel cell with multiwalled carbon nanotubes as anode: A step towards increasing the power output, Journal of Power Sources, 2006, **159**, 1084-1088.

Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K., Turek T., *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, 1st Ed, Wiley, Germany, 2009.

Dong H., Feng R., Ai X., Cao Y., Yang H., Electrooxidation Mechanisms and Discharge Characteristics of Borohydride on Different Catalytic Metal Surfaces, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(21), 10896-10901.

Duan D., Wang Q., Liu H., You X., Liu S., Wang Y., Investigation of carbon-supported Ni@Ag core-shell nanoparticles as electrocatalyst for electrooxidation of sodium borohydride, *J Solid State Electrochem*, 2016, **20**, 2699-2711.

Duan D., You X., Liang J., Liu S., Wang Y., Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride – hydrogen peroxide fuel cells, *Electrochemica Acta*, 2015, **176**, 1126-1135.

D'Souza L, Richards R., Synthesis of Metal Colloids, Editör: Regalbuto J., *Catalyst Preperation*, 1st ed., CRC Press, New York, 93-137, 2007.

Geng X., Zhang H., Ye W., Ma Y., Zhong H., Ni-Pt/C as anode electrocatalyst for a direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2008, **185**, 627-632.

Gharibi H., Golmohammadi F., Kheirmand M., Palladium/Cobalt Coated on Multi-Walled Carbon Nanotubes as an Electro-catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Passive Direct Methanol Fuel Cells, *Fuel Cells*, 2013, **13**(6) 987-1004.

Grimmer C., Zacharias R., Grandi M., Cermenek B., Schenk A., Weinberger S., Mautner F-A., Bitschnau B., Hacker V., Carbon Supported Ruthenium as Anode Catalyst for Alkaline Direct Borohydride Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*., 2015, **119**, 23839-23844.

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

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, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011a, **36**, 8857-8863.

He P., Wang Y., Wang X., Pei F., Wang H., Liu L., Yi L., Investigation of carbon supported Au-Ni bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2011b, **196**, 1042-1047.

He P., Wang X., Liu Y., Yi L., Liu X., Reverse micelle synthesis of AuNi alloy as electrocatalyst of borohydride oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 1254-1262.

Heinrichs B., Lambert S., Job N., Pirard J-P, Sol-Gel Synthesis of Supported Metals, Editör: Regalbuto J., *Catalyst Preperation*, 1st ed., CRC Press, New York, 163-208, 2007.

Hosseini H., Mahyari M., Bagheri A., Shaabani A., Pd and PdCo alloy nanoparticles supported on polypropylemine dendrimer-grafted graphene: A highly efficient anodic catalyst for direct formic acid fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2014, **247**, 70-77.

Hosseini M. G., Mahmoodi R., The comparison of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell performance with membrane electrode assembly prepared by catalyst coated membrane method and catalyst coated gas diffusion layer method using Ni@Pt/C as anodic catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 10363-10375.

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.

Lam V. W., Development of the Direct Borohydride Fuel Cell Anode, Doktora Tezi, The University of British Colombia, Vencouvar, 2012.

Lam V. W. S., Gyenge E. L., High-Performance Osmium Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Borohydride PEM Fuel Cell Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**(11), B1155-B1160.

Li S., Liu Y., Liu Y., Chen Y., Study of CoO as an anode catalyst for membraneless direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7202-7206.

Li S., Wang L., Chu J., Zhu H., Chen Y., Liu Y., Investigation of Au@Co-B nanoparticles as anode for direct borohydride fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 8583-8588.

Li S., Yang X., Zhu H., Wei X., Liu Y., Ultrafine amorphous Co-W-B alloy as the anode catalyst for a direct borohydride fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 2884-2888.

Li X., Huang Q., Zou Z., Xia B., Yang H., Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol – tolerant oxygen reduction reaction, *Electrochemica Acta*, 2008, **53**, 6662-6667.

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

Liu B. H., Li Z. P. Suda S., Electrocatalysts for anodic oxidation of borohydrides, *Electrochemica Acta*, 2004, **49**, 3097-3105.

Liu L., Samjeske G., Nagamatsu S., Sekizawa O., Nagasawa K., Takao S., Imaiumi Y., Yamamto T., Uruga T., Iwasawa Y., Dependences of the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd-Co/C and Pd-Ni/C Alloy Electrocatalysts on the Nanoparticle Sizeand Lattice Constant, *Top Catal*, 2014, **57**, 595-606.

Liu J., Yi L., Wang X., Zhao Q., Zhang Y., Gao J., Wei W., Investigation of nanoporous carbon supported palladium – zinc nanocomposites as anode catalysts for direct borohydride – hydrogen peroxide fuel cell, *Internaational Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 7301-7307

Liu X., Wang X., He P., Yi L., Influence of borohydride concentration on the synthesized Au/graphene nanocomposites for direct borohydride fuel cell, *J Solid State Electrochem*, 2012, **16**, 3929-3937.

Louis C., Deposition – Precipitation Synthesis of Supported Metal Catalysts, Editör: Regalbuto J., *Catalyst Preperation*, 1st ed., CRC Press, New York, 319-339, 2007.

Low C. T. J., Ponce-de-Leon C., Walsh F. C., A gold – coated titanium oxide nanotube array for the oxidation of borohydride ions, *Electrochemistry Communications*, 2012, **22**, 166-169.

Ma J., Sahai Y., Direct Borohydride Fuel Cells – Current Status, Issues, and Future Directions, Editörler: An L., Zhao T. S., *Anion Exchange Membrane Fuel Cells*, 1st ed, Springer, 249-283, 2018.

Ma J., Sahai Y., Buchheit R. G., Direct borohydride fuel cell using Ni – based composite anodes, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 4709-4713.

Majumdar B., Sarma D., Bhattacharya T., Sarma T. K., Graphene Oxide as Metal – free Catalyst in Oxidative Dehydrogenative C-N Coupling Leading to a-Ketoamides: Importance of Dual Catalytic Activity, Sustainable Chemistry Engineering, 2017, **5**, 9286-9294.

Malikić, J., Šljukíc, B., Sequeira, C. A. C., Metin, Ö., Erdem, M., Sener, T., Santos, D. M. F., Pd/c-PANI electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, *Electrochemica Acta*, 2016, **213**, 298-305.

Martins, M., Šljukíc, B., Sequeira, C. A. C., Metin, Ö., Erdem, M., Sener, T., Santos, D. M. F., Biobased carbon-supported palladium electrocatalysts for borohydride fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**, 10914-10922.

Matin Md. A., Jang J-H., Kwon Y-U, PdM (M = Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sanochemical reactions, *Journal of Power Sources*, 2014, **262**, 356-363.

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

Miley G. H., Luo N., Burton M. R., Gu L., Byrd E., Gimlin R., Shrestha P. J., Benavides G., Laystrom J., Carrol D., Direct $NaBH_4/H_2O_2$ fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, **165**, 509-516.

Morales – Acosta D., Ledesma – Garcia J., Godinez L. A., Rodriguez H., G., Alvarez – Contreras L., Arriaga L. G., Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi – walled carbon nanotubes for formic acid oxidation, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 461-465.

Morales – Acosta D., Morales – Acosta M. D., Godinez L. A., Alvarez – Contreras L., Duron – Torres S. M., Ledesma – Garcia J., Arriaga L. G., PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9270-9275.

Oyama M., Umar A. A., Salleh M. M., Majlis B. Y., Chemical Synthesis of Metal Nanoparticles in Aqeous Solutions with the Presence of Some Additives, *Sains Malaysiana*, 2011, **40**(12), 1345-1353.

Qin H., Chen K., Zhu C., Liu J., Wang J., He Y., Chi H., Ni H., Ji Z., High electrocatalytic activity for borohydride oxidation on palladium nanocubes enclosed by (200) facets, *Journal of Power Sources*, 2015, **299**, 241-245.

Rahul R., Singh R. K., Neergat M., Effect of oxidative heat – treatment on electrochemical properties and oxygen reduction reaction (ORR) activity of Pd-Co alloy catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, **712**, 223-229.

Sanlı E., Çelikkan H., Uysal B. Z., Aksu M. L., Anodic behaviour of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, **31**, 1920-1924.

Santos D. M. F., Sequeira C. A. C., Zinc Anode for Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**(1), B13-B19.

Santos D. M. F. Sljukic B., Amaral L., Milikic J., Sequeira C. A. C., Maccio D., Saccone A., Nickel – rare earth electrodes for sodium borohydride electrooxidation, *Electrochemica Acta*, 2016, **190**, 1050-1056.

Simoes M., Baranton S., Coutanceau C., Influence of bismuth on the structure and activity of Pt and Pd nanocatalysts for the direct electrooxidation of $NaBH_4$, *Electrochemica Acta*, 2009, **56**, 580-591.

Singh R. N., Sharma C. S., Preparation of Bimetallic Pd-Co Nanoparticles on Graphene Support for Use as Methanol Tolerant Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 2012, **2**(6), 295-301.

Sljukic B., Milikic J., Santos D. M. F., Sequeira C. A. C., Maccio D., Saccone A., Electrocatalytic performance of Pt-Dy alloys for direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2014, **272**, 335-343.

Sljukic B., Sanos D. M. F., Sequeira C. A. C., Carbon – supported $Pt_{0,75}M_{0,25}$ (M = Ni or Co) electrocatalysts for borohydride oxidation, *Electrochemica Acta*, 2013, **107**, 577-583.

Sombatmankhong K., Improved performance and stability of direct borohydride fuel cells (DBFCs) with porous polypyrrole support, *J Porous Mater*, 2015, **22**, 675-687.

Subramanian N., Viswanathan B., A Rapid Synthesis of Oriented Palladium Nanoparticles by UV Irradiation, *Nanoscale Research Letters*, 2009, **4**, 181-186.

Tang Y., Chen Y., Zhou P., Zhou Y., Lu L., Bao J., Lu T., Electro – catalytic performance of PdCo bimetallic hollow nano – spheres for the oxidation of formic acid, *J Solid State Electrochem*, 2010, **14**, 2077-2082.

Tarasevich M. R., Andoralov V. M., Bogdanovskaya V. A., Novikov D. V., Kapustina N. A., Cathodic Reduction of Oxygen on PdCo/C Catalyst Synthesized Based on Commercial Pd/C Catalyst, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, **46**(3), 272-277.

Tarazoite R., Tamasuskaite Tamasiunaite L., Jasulaitiene V., Platinium – tin complexes as catalysts for the anodic oxidation of borohydride, *J Solid State Electrochem*, 2009, **13**, 721-731.

Wang X., Xia Y., Electrocatalytic performance of PdCo-C catalyst for formic acid oxidation, *Electrochemisrty Communications*, 2008, **10**, 1644-1646.

Wee J-H., Comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2006, **155**, 329-339.

Xue H.,Tang J., Gong H., Guo H., Fan X., Wang T., He J., Yamauchi Y., Fabrication of PdCo Bimetallic Nanoparticles Anchored on Three – Dimensional Ordered N-Doped Porous Carbon as an Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(32), 20766-20771.

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, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9924-9930.

Yi L., Wei W., Zhao C., Yang C., Tian L., Liu J., Wang X., Electrochemical oxidation of sodium borohydride on carbon supported Pt-Zn nanoparticle bimetallic catalyst and

its implications to direct borohydride – hydrogen peroxide fuel cell, *Electrochemica Acta*, 2015, **158**, 209-218.

Zhang X., Wei C., Song Y., Song X., Sun Z., Nanoporous Ag-ZrO_2 composites prepared by chemical dealloying for borohydride electro – oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 15646-15655.

Zhou Y., Li S., Chen Y., Liu Y., The high utilization of fuel in direct borohydride fuel cells with a $PdNi_x$-B/carbon nanotubes – catalysed anode, *Journal of Power Sources*, 2017, **351**, 79-85.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Gözlü C., Çelik C., Akın A. N., Development of a Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC) Consisting of Novel membrane Electrode Assemblies, *2nd World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship*, İstanbul, Turkey, 12-14 May 2017.

Gözlü C., Çelik C., Akın A. N., Akay R. G., Novel Pd-Co/C Bimetallic Alloy Electrocatalyst for Direct Borohydride Fuel Cell Anode, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Antalya, Turkey, 15-18 March 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlkokulu Özel Doğan Koleji, liseyi ise Kadıköy Kenan Evren Anadolu Lisesi'nde okumuştur. Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2014 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.