
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

PEM YAKIT HÜCRESİ KATODUNDA KULLANILMAK ÜZERE FARKLI KARBON TÜRÜ DESTEKLİ PLATİNİN İKİLİ VE ÜÇLÜ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ece HACIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2020

Ece HACIOĞLU tarafından hazırlanan "PEM YAKIT HÜCRESİ KATODUNDA KULLANILMAK ÜZERE FARKLI KARBON TÜRÜ DESTEKLİ PLATİNİN İKİLİ VE ÜÇLÜ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ..……

Başkan: Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

……

Üye: Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

……

Tez Savunma Tarihi: 06/01/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……..…….

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ece HACIOĞLU

06/01/2020

PEM YAKIT HÜCRESİ KATODUNDA KULLANILMAK ÜZERE FARKLI KARBON TÜRÜ DESTEKLİ PLATİNİN İKİLİ VE ÜÇLÜ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ece HACIOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2020

ÖZET

Bu çalışmanın amacı polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücresinin oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) için düşük maliyetli, dayanıklılığı ve aktivitesi yüksek katalizörler geliştirmektir. Bu amaçla, farklı karbon türü destekli Pt metalinin Fe, Co ve Ni geçiş metallerini içeren katalizörleri emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleriyle sentezlenmiştir. Mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbon desteği olarak kullanılmıştır. Katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin aktivite ve elektroaktif yüzey alanları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon ve aktivasyon çalışmaları yapılmıştır. X-ışını kırınım deseni analizi Fe, Ni, Co metallerinin oksit fazlarında bulunduğunu ve Pt' nin yüzey merkezli kübik kristal faz yapısında olduğunu göstermiştir. Emdirme yöntemiyle mezo-gözenekli karbon, birlikte çöktürme yöntemi ile Vulcan XC-72 desteği kullanılarak ikili katalizörlerde daha küçük ortalama platin kristal boyutu elde edilmiştir. Mezogözenekli karbon destekli üçlü ve dörtlü katalizörlerin daha küçük Pt kristal boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir. Platinin ikili katalizöründe en küçük platin kristal boyutu 4,72 nm ile PtCo/VXC-BÇ olurken, üçlü katalizörlerde PtFeCo/MC-BÇ 4,4 nm ile en küçük boyuta sahip olmuştur. BET çok noktalı yüzey alan değeri en yüksek PtFe/MC-E katalizöründe elde edilmiştir. Döngülü voltametre analizinde demir metali içeren mezo-gözenekli karbon destekli katalizörler, üçlü ve dörtlü katalizörlerde Vulcan XC-72 destekli katalizörler yüksek elektrokimyasal yüzey alanı vermiştir. İkili katalizörlerde 441,92 m^2/g_{Pt} ESA değerine sahip PtFe/MC-E katalizörü, üçlü katalizörlerde PtFeNi/VXC-BÇ katalizörü 662,55 m^2/g_{Pt} ESA değeri ile en yüksek yüzey alanına sahiptir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : PEM katot katalizörü, Platin, Oksijen indirgeme reaksiyonu
Sayfa Adedi : 148
Danışman : Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERISTICS AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF DIFFERENT CARBON TYPE-SUPPLIED PLATINUM BINARY AND THIRD CATALYSTS USING THE CATHODE OF A PEM FUEL CELL

(M. SC. Thesis)

Ece HACIOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2020

ABSTRACT

The purpose of this study is to develop low cost, high strength and activity catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell. To this end, catalysts containing the transition metals Fe, Co and Ni of different carbon type supported Pt metal were synthesized by impregnation and co-precipitation methods. Meso-porous carbon and Vulcan XC-72 were used as a carbon support material. The effects of physical and electrochemical properties of catalysts on activity and electroactive surface areas were examined. Characterization and activation studies of synthesized catalysts were performed. X-ray diffraction pattern analysis revealed that Fe, Ni, Co metals were present in oxide phases and Pt was in face centered cubic crystal phase structure. Meso-porous carbon was used with impregnation method and Vulcan XC-72 support was used with co-precipitation method to obtain smaller average platinum crystal size in Pt binary catalysts. Meso-porous carbon supported ternary and quaternary catalysts have smaller Pt crystal sizes. The smallest platinum crystal size in platinum binary catalyst was PtCo/VXC-BÇ with 4,72 nm, whereas in ternary catalysts PtFeCo/ MC-BÇ had the smallest size with 4,4 nm. The catalyst with the highest BET multi-point surface area is the PtFe /MC-E catalyst. In cyclic voltammetry analysis, meso-porous carbon supported catalysts containing iron metal and Vulcan XC-72 supported catalysts in ternary and quaternary catalysts gave higher electrochemical surface areas. PtFe/MC-E catalyst had an ESA value of 441,92 m^2/g_{Pt} in binary catalysts and PtFeNi /VXC-BÇ catalyst in ternary catalysts had the highest surface area with an ESA value of 662,55 m^2/g_{Pt}.

Science Code : 91209
Key Words : PEM cathode catalyst, Platinum, Oxygen reduction reaction
Page Number : 148
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve yapmış olduğum çalışma süresince benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, her alanda desteği ve anlayışı ile beni yüreklendiren, araştırmaya yönlendiren kendisine çok saygı duyduğum sevgili danışman hocam Doç. Dr. Filiz DEREKAYA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca döngülü voltametre analizleri için benimle değerli bilgilerini paylaşan Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ' e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan arkadaşlarım Esma GÜNEŞ' e, Selin ODABAŞI ERKAL' a ve Esra BULAGAY' a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her anlamda benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen, sevgilerini ve ilgilerini daima hissettiğim, tez sürecim boyunca motivasyonumu sürekli yüksek tutan en değerlilerim, canım annem Hatice HACIOĞLU' na, canım babam Erol HACIOĞLU' na ve canım kardeşim Ahmet Ege HACIOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmaya sağladıkları mali destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne (Proje no: BAP06/2018-26) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 7

3. DENEYSEL YÖNTEM 33

3.1. Katalizörlerin Hazırlanması 34

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları 36

3.2.1. XRD analizi 36

3.2.2. Döngülü voltametre analizi 37

3.2.3. Azot fizisorpsiyon analizi 41

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskonu (SEM-EDS) analizi 43

3.2.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICPOES) analizi 44

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 45

4.1. XRD Analizi Sonuçları 45

4.2. Azot Fizisorpsiyon Analiz Sonuçları 61

4.3. Döngülü Voltametre (CV) Analizi Sonuçları 80

Sayfa

4.4. Taramalı Elektron Mikroskonu (SEM-EDS) Analizi Sonuçları 108

4.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICPOES) Sonuçları 112

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 115

KAYNAKLAR 119

EKLER 131

EK-1. Katalizörlerin miktarlarının hesaplanması 132

EK-2. Ortalama kristal boyutu ve kafes parametre hesaplaması 134

EK-3. Döngülü voltametre analizi ile elektro-aktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve özgül aktivitenin hesaplaması 136

EK-4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve BET metodu verileri 138

EK-5. Pt ve Fe, Ni, Co metallerin fazlarının ASTM kartları 140

EK-6. EDS analiz sonuçları 145

ÖZGEÇMİŞ 147

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri 13

Çizelge 2.2. PEM yakıt hücresinde kullanılan bazı karbon destek malzemeleri 31

Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörlerin kütlesel bileşen oranları 34

Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firmaları 34

Çizelge 4.1. Emdirme yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin ikili katalizörlerinin ortalama kristal boyutları 52

Çizelge 4.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin ikili katalizörlerinin ortalama kristal boyutları 52

Çizelge 4.3. İki farklı hazırlama yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin ikili katalizörlerinin kafes parametre değerleri 54

Çizelge 4.4. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin üçlü ve dörtlü katalizörlerinin ortalama kristal boyutları 60

Çizelge 4.5. Platinin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin yüzey alanları 71

Çizelge 4.6. Platinin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin ortalama gözenek çap değerleri 73

Çizelge 4.7. Emdirme yöntemiyle sentezlenen platinin ikili katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri 87

Çizelge 4.8. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen platinin ikili katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri 94

Çizelge 4.9. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen platinin üçlü ve dörtlü katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri 103

Çizelge 4.10. Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan PtFe/MC katalizörlerinin EDS analiz sonuçları 111

Çizelge 4.11. Katalizörlerin tasarlanan kütlece yüzde metal ve karbon oranları 112

Çizelge 4.12. Katalizörlere ait ICP-OES oranları 113

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. Yakıt hücresinin çalışma prensibi 2

Şekil 2.1. İlk yakıt hücresi 8

Şekil 2.2. Yakıt hücresinin çalışma şeması 11

Şekil 2.3. Yakıt hücresi elemanları 12

Şekil 2.4. PEM yakıt hücresi 15

Şekil 3.1. Döngülü voltametrede gerilim zaman grafiği 38

Şekil 3.2. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki Pt / C katalizörünün tipik bir CV eğrisi 39

Şekil 4.1. Ticari mezogözenekli ve Vulcan XC-72 karbonunun XRD desenleri 45

Şekil 4.2. PtFe/MC-E ile PtFe/MC-BÇ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 47

Şekil 4.3. PtFe/VXC-E ile PtFe/VXC-BÇ katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri 47

Şekil 4.4. PtNi/MC-E ile PtNi/MC-BÇ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 49

Şekil 4.5. PtNi/VXC-E ile PtNi/VXC-BÇ katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri 49

Şekil 4.6. PtCo/MC-E ile PtCo/MC-BÇ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 51

Şekil 4.7. PtCo/VXC-E ile PtCo/VXC-BÇ katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri 51

Şekil 4.8. PtFeNi-PtNiCo-PtFeCo/MC-BÇ üçlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 57

Şekil 4.9. PtFeNi-PtNiCo-PtFeCo/VXC-BÇ üçlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 58

Şekil 4.10. PtFeNiCo/MC-BÇ ve PtFeNiCo/VXC-BÇ dörtlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri 59

Şekil 4.11. Adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması 61

Şekil 4.12. Mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72' nin adsorpsiyon izotermleri 63

Şekil 4.13. PtFe/C-Emdirme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 65

Şekil 4.14. PtFe/C-Birlikte çöktürme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 65

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.15. PtNi/C-Emdirme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 66

Şekil 4.16. PtNi/C-Birlikte çöktürme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 66

Şekil 4.17. PtCo/C-Emdirme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 67

Şekil 4.18. PtCo/C-Birlikte çöktürme katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 67

Şekil 4.19. PtFeNi/C-Birlikte çöktürme üçlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 68

Şekil 4.20. PtNiCo/C-Birlikte çöktürme üçlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 68

Şekil 4.21. PtFeCo/C-Birlikte çöktürme üçlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 69

Şekil 4.22. PtFeNiCo/C-Birlikte çöktürme dörtlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 69

Şekil 4.23. PtFe/C-E katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı 74

Şekil 4.24. PtFe/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı 74

Şekil 4.25. PtNi/C-E katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 75

Şekil 4.26. PtNi/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 75

Şekil 4.27. PtCo/C-E katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 76

Şekil 4.28. PtCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 76

Şekil 4.29. PtFeNi/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 77

Şekil 4.30. PtNiCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 77

Şekil 4.31. PtFeCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı..... 78

Şekil 4.32. PtFeNiCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı.... 78

Şekil 4.33. PtFe/MC-E katalizörünün döngülü voltamogramı 81

Şekil 4.34. PtFe/VXC-E katalizörünün döngülü voltamogramı 82

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.35. PtNi/MC-E katalizörünün döngülü voltamogramı 83

Şekil 4.36. PtNi/VXC-E katalizörünün döngülü voltamogramı 84

Şekil 4.37. PtCo/MC-E katalizörünün döngülü voltamogramı..... 85

Şekil 4.38. PtCo/VXC-E katalizörünün döngülü voltamogramı 86

Şekil 4.39. PtFe/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 89

Şekil 4.40. PtFe/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 90

Şekil 4.41. PtNi/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 91

Şekil 4.42. PtNi/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 92

Şekil 4.43. PtCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı..... 93

Şekil 4.44. PtCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı..... 94

Şekil 4.45. PtFeNi/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 96

Şekil 4.46. PtFeNi/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 97

Şekil 4.47. PtNiCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı..... 98

Şekil 4.48. PtNiCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 99

Şekil 4.49. PtFeCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı..... 100

Şekil 4.50. PtFeCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı 101

Şekil 4.51. PtFeNiCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı..... 102

Şekil 4.52. PtFeNiCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı..... 103

Şekil 5.1. Platin metalinin ASTM kartı 140

Şekil 5.2. Nikel metalinin NiO (Nikel-oksit) fazının ASTM kartı 141

Şekil 5.3. Kobalt metalinin Co_3O_4 (Kobalt-oksit) fazının ASTM kartı 142

Şekil 5.4. Demir metalinin Fe_2O_3 (DemirII-oksit) fazının ASTM kartı 143

Şekil 5.5. Demir metalinin Fe_3O_4 (DemirIII-oksit) fazının ASTM kartı..... 144

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 1. PtFe/MC-E katalizörünün SEM görüntüleri 109

Resim 2. PtFe/MC-BÇ katalizörünün SEM görüntüleri 110

Resim 3. PtFe/MC-E katalizörünün EDS spektrumu 145

Resim 4. PtFe/MC-E katalizörünün atomik ve kütlesel oranları 145

Resim 5. PtFe/MC-BÇ katalizörünün EDS spektrumu 146

Resim 6. PtFe/MC-BÇ katalizörünün atomik ve kütlesel oranları 146

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
a	Kafes parametresi, angström
d	Ortalama parçacık boyutu
C	Karbon
Co	Kobalt
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
Fe	Demir
H_2O_2	Hidrojen peroksit
m^2	Metrekare
Ni	Nikel
Pd	Paladyum
Pt	Platin
P/P_0	Bağıl basınç
Ɵ	Kırınım açısı, derece
Q_h	Hidrojen adsorpsiyon yükü

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BÇ	Birlikte çöktürme yöntemi
BET	Brunauner, Emmett ve Teller adsorpsiyon modeli
CV	Döngülü voltametre
DC	Doğru akım
DKE	Doygun kalomel elektrot, Hg/Hg_2Cl_2
E	Emdirme yöntemi
ECSA	Elektrokimyasal aktif yüzey alanı
EDS	Enerji dağılım spektrometre
GDL	Gaz difüzyon tabakası

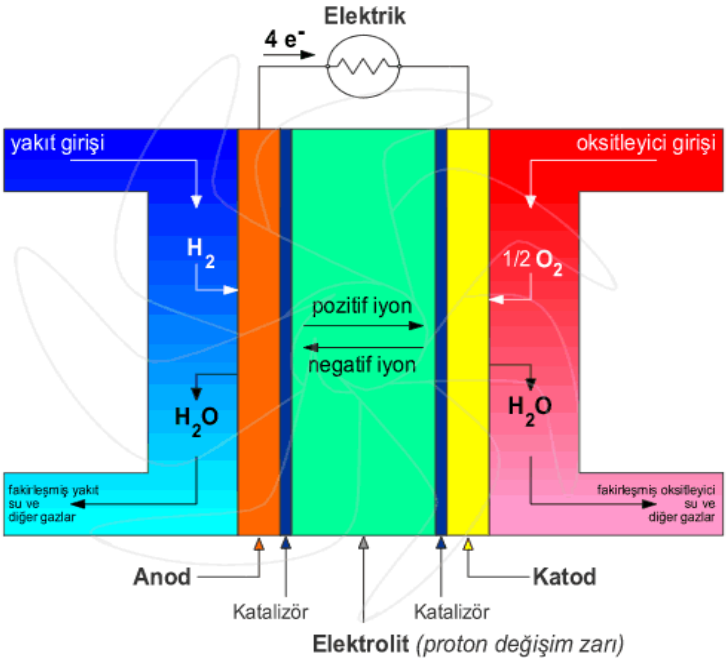
Kısaltmalar	Açıklamalar
GDM	Gaz difüzyon ortamı
HOR	Hidrojen yükseltgenme reaksiyonu
ICP	İndüklenmiş eşleşmiş plazma
MA	Kütle aktivitesi
MC	Mezo-gözenekli karbon desteği
OİR/ORR	Oksijen indirgenme reaksiyonu
PEM	Polimer elektrolit membran
PGM	Platin grubu metaller
PTL	Gözenekli iletim katmanları
SA	Özgül aktivite
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu
VXC	Vulcan XC-72 karbonu
XRD	X ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Dünyanın varoluşundan bu yana gündemde olan özellikle sanayi devrimiyle beraber önemini fazlasıyla hissettiren enerji ihtiyacı her gün bir yenisi eklenen teknolojik gelişmelerle birlikte günümüz dünyasına yaklaşıldıkça, enerji ve güç gereksinimleriyle dikkat çekmektedir. Enerji ihtiyacı, sanayi devriminden itibaren çoğunlukla fosil yakıtların kullanılmasıyla karşılanmıştır. Kullanılan fosil yakıtlar zamana karşı yarışamayıp hızla azalmaya yüz tutmuş ve yakın bir süre sonra ise tamamen yok olacaktır. Bu durumda gelecek yüzyıllar için enerji talebi, ülkelerin var olana enerji politikalarına rağmen, büyük bir problem haline gelecektir. Fosil yakıtlar, küresel enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan ana kaynaklar olarak, mevcut dünya enerji talebinin %70' inden fazlasına katkıda bulunmaktadır [1]. Bu durum kömür, petrol ve doğal gaz gibi sınırlı yenilenemeyen kaynakların tükenmesine neden olmakta ve ciddi çevre kirliliğine yol açmaktadır. Fosil yakıtlar ve onlar temelli enerji sistemleri kullanıldıkça, milyonlarca insanın sağlığını tehdit eden hava kirliliği artmaya devam edecektir. Fosil yakıt temelli enerji kaynaklarına olan talebin artması, iklim değişikliğine ve ortama salınan karbondioksitin etkilerinin küresel ısınmaya kadar olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Hızlı sanayileşme ve kentleşme, 21. yüzyılda artan enerji tüketimine ve ciddi küresel ısınmaya yol açmıştır [2]. Atmosferdeki karbondioksit (CO_2) içeriği, endüstriyel çağın başlamasından bu yana %30 artmıştır, bunun yaklaşık %17' si taşıtların içten yanmalı motorlarında fosil yakıtın yanmasından kaynaklanmaktadır [3]. 2050 itibariyle petrol ve doğal gaz arzlarının küresel enerji talebini karşılayamayacağı açıktır [4]. Bu sorunlar ve ülkelerin politikaları, araştırmacı kitleyi çevreye daha az emisyon yayan yeni alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmektedir.

Güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik gibi doğal alternatif enerji kaynakları olarak sayılabilir. Ancak bu kaynakların hiçbiri doğrudan bir alternatif kaynak olamamaktadır. En çok gelecek vaat eden teknolojiler arasında yakıt hücrelerine dayanan, kimyasal enerjiyi daha yüksek verimlilikle ve diğer seçeneklerden çok daha az çevresel etkiyle elektrik enerjisine dönüştüren teknolojiler vardır. Reaktif olarak yenilenebilir kaynakları kullanan temiz bir enerji cihazı olarak, bir yakıt hücresi, enerji kullanım verimliliğini artırabilen ve sera gazı emisyonlarını azaltabilen alternatif bir çözüm olarak kabul edilmektedir. Taşınabilir ve sabit uygulamada güç sağlamak için kullanılan yakıt hücreleri, hidrojenin

kimyasal enerjisini sıfır emisyonla elektriğe dönüştüren temiz enerji dönüşüm cihazlarıdır. Yakıt hücresi, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan doğru akım (DC) elektriğe dönüştüren bir elektrokimyasal enerji dönüştürücüsüdür. Genel olarak, yakıtlardan elektrik üretimi süreci birkaç enerji dönüşüm adımını içermektedir. Bunlardan ilki yakıtın yanması, yakıtın kimyasal enerjisini ısıya dönüştürür. İkinci adım olarak bu ısı daha sonra su kaynatmak ve buhar üretmek için kullanılır. Üçüncü adımda ise buhar, termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren bir işlemde bir türbini çalıştırmak için kullanılmaktadır. Ve son olarak, elektrik üreten bir jeneratörü çalıştırmak için mekanik enerji kullanılır. Bir yakıt hücresi tüm bu süreçleri gereksiz kılar ve herhangi bir hareketli parça içermeden tek bir adımda elektrik üretir. Şekil 1.1' de yakıt hücresinin genel çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 1.1. Yakıt hücresinin çalışma prensibi [5]

Peki, neden yakıt pillerine ihtiyacımız vardır? Yakıt hücrelerini geleneksel enerji dönüştürme teknolojilerine kıyasla çekici hale getiren özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikler sıralanırsa başta yüksek verimlilik gelmektedir. Yakıt hücresi verimliliği, içten yanmalı motorların verimliliğinden çok daha fazla olduğu için, yakıt hücreleri otomobil uygulamaları için cazip hale gelmektedir. Dahası, yakıt hücresi verimliliği, geleneksel enerji santrallerinin verimliliğinden daha yüksektir ve bu nedenle yakıt hücreleri, merkezi olmayan enerji üretimi için kullanılabilmektedir. Bununla birlikte, hibrit elektrikli araçlar

ve kombine çevrim enerji santralleri gibi yeni enerji dönüştürme teknolojileri de yüksek dönüşüm verimliliğine sahiptir.

Diğer bir avantaj olarak düşük veya sıfır emisyon özelliği söylenebilir. Hidrojenle çalışan yakıt hücreleri, atık ürün sadece kullanılmayan hava ve su ile emisyon üretmez. Bu avantaj sadece nakliye için değil aynı zamanda birçok iç mekân uygulamalarının yanı sıra denizaltı araçları için de çekici olmaktadır. Ayrıca yakıt hücreleri, hidrojeni yakıt olarak kullanır. Hidrojen uygun bir yakıt olmamasına rağmen, su kaynaklarının elektroliziyle veya hidrokarbon yakıtlarının yeniden şekillendirilmesiyle yerli kaynaklardan üretilebilir. Hidrojen üretmek için yerli kaynakların (yenilenebilir enerji, nükleer, biokütle, kömür veya doğal gaz) kullanılması, ulusal enerji güvenliğe etki edebilecek yabancı kaynağa olan bağımlılığı önemli ölçüde azaltmasıyla yakıt pillerinin her alanda kullanımının önemi vurgulanmaktadır.

Yakıt hücresi teknolojisi, yakıt hücresinin saf hidrojen ve oksijen üzerinde %70' in üzerinde termal elektrik enerjisi verimliliğine sahip bir teknolojidir. Yalnızca yan ürün olarak içme suyu kaynağını oluşturduğu, uzay araştırmaları gibi çok özellikli alanlarda yakıt hücreleri başarıyla kullanılmıştır. Son 20 yıldır, yakıt hücrelerinin uygulamaları ve kullanımları, fosil yakıtların azalması ve bu yakıtların ozon tabakası, sera gazı etkisi, küresel ısınma gibi çevreye olumsuz etkileri nedeniyle çoğunlukla içten yanmalı motor yerine kullanılmıştır. Özellikle 21. yüzyılda, temiz enerji kaynakları olarak kullanılan yakıt hücrelerinin birçok çeşidi bulunmaktadır. Yakıt hücreleri çeşitleri arasından Proton Elektrolit Membran (PEM) yakıt pilleri, hızlı tepkime başlatma yeteneği, yüksek verimlilik, yüksek güç yoğunluğu, düşük çalışma sıcaklığı, kolay ve güvenli kullanım ile öne çıkmaktadır [6-7]. Karbon salınımı azaltma, mevcut nesilden iklim değişikliğine yanıt veren kişiler için önemli bir konu olduğu için de PEM yakıt hücresi bu konunun bir çözümü olarak hizmet edebilecek en umut verici enerji dönüşüm sistemlerinden biridir.

Proton Elektrolit Membran yakıt hücreleri, otomobiller ve yedek güç de olmak üzere pek çok uygulama için oldukça arzu edilen enerji dönüşüm cihazları ve güç kaynakları olarak kabul edilmektedir. Karbon salınımı azaltma, mevcut nesilden iklim değişikliğine yanıt veren önemli bir konudur. Proton elektrolit membranlı yakıt hücresi bu konunun bir çözümü olarak hizmet edebilecek en umut verici enerji dönüşüm sistemlerinden biridir. PEM, herhangi bir kirletici madde bırakmadan yüksek enerji dönüşüm etkinliği

sergilediğinden ideal bir enerji dönüştürme sistemi olarak kabul edilmektedir [8]. PEM yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve sıfır emisyon potansiyeli nedeniyle, hidrojen bazlı proton değişim membranlı yakıt hücreleri ağır karbon ayak izi esaslı ekonomiyi sürdürülebilir ve karbonsuz bir geleceğe dönüştürme olasılığı yaratmaktadır [9]. Verimliliği, elektrik enerjisi dönüşümünde %60' a ve genel olarak termal ve elektriksel enerjilerin kojenerasyonunda %80'e kadar çıkabilir [10].

PEM yakıt hücresi için enerji verimliliğinin önemi büyüktür. Yüksek PEM yakıt hücresi maliyeti nedeniyle, enerjinin mümkün olduğunca verimli kullanılması gerekmektedir. Gelişmiş enerji koruma verimliliği, düşük sıcaklıkta çalışma ve yenilenebilir yakıtları kullanma kabiliyeti PEM yakıt hücresini enerji üretimi için güçlü bir aday haline getirmektedir. Bunlarla beraber, ele alınması gereken bazı zorluklar vardır. Katottaki daha yavaş olan oksijen indirgeme reaksiyonu (OİR) kinetiği, PEM yakıt hücresinin ticari kullanımı için önemli bir bariyerdir [11]. Asidik ortamda, platin üzerinde oksijen indirgenme reaksiyonu, baskın ölçüde su oluşumu (bazik ortamda OH^-) ile son bulan 4 elektronlu yolu takip etmektedir. Reaksiyonun yavaş kinetik hızı nedeniyle, geri yöndeki reaksiyon (oksijen oluşumu), platin yüzeyinde oksitlenmiş fazların bulunduğu, belirgin ölçüde daha yüksek bir potansiyelde gerçekleşir. Tipik olarak platin (Pt), daha yüksek kimyasal aktivitesi ve kararlı elektriksel özellikleri nedeniyle PEM yakıt hücresinde bir metal elektrot olarak kullanılır [12-13]. Bununla birlikte, PEM yakıt pillerinde oksijen indirgeme tepkimesinin (OİR) aşırı gerilimini aşmak için katotta büyük miktarda karbon destekli platin (Pt/C) nanoparçacık katalizörleri (~ 0,4 mg Pt/cm^2) gerekmektedir [14]. Pt nanoparçacıkları, yakıt hücresi reaksiyonlar sırasında yoğun katodik koşullar altında karbon desteğinden çözünebilmektedir. Pt' nin kararsızlığı nedeniyle, elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) azalır ve ayrıca PEM yakıt hücresinin performansını etkilenir. Platinin nadir elementlerden olması ve yüksek maliyeti göz önüne alındığında oksijen indirgeme reaksiyonu (OİR) için bir katalizör olarak platin kullanımı, yüksek üretim maliyeti üzerinde önemli bir parametredir [15]. Katot OİR' nin kinetiği, toplam hücre voltajında daha fazla katkıda bulunan aşırı gerilimi serbest bırakarak, anotun kinetiğine göre nispeten yavaştır. Sorun, katottaki düşük yüklü Pt' yi kullanarak iyi performans sağlamak için, platin yüklemesi, tepkimeye girenlerin yoğunluğu, iyonik ve elektrik iletkenliği ve hidrofobik seviyeyi dikkatle dengelemektir, bu sorunu çözmek için üç strateji uygulanmaktadır. İlki membran elektrot düzeneğinde (MEA) platin yüklemesini azaltmak için platin kullanımını arttırarak yeni çökelme teknikleri uygulamak, ikincisi yüksek

derecede aktif Pt bazlı katalizörler kullanmak ve son olarak da platin-dışı grup metali katalizörleri geliştirmektir [16-17]. Bu nedenle, birçok araştırma Pt kullanımını azaltmaya çalışırken Pt bazlı katalizörlerin dayanıklılığını ve elektrokimyasal aktivitesini geliştirmeye odaklanmışken, diğerleri Pt olmayan katalizörleri geliştirmeye çalışmışlardır [18-20].

Son zamanlarda, Pt ve Co, Ni, Fe, Cu vb. gibi diğer metallerin alaşımları, Pt katalizörü ile birlikte yerine konması için araştırılmaktadır. Genellikle, bu iki ve üç metalik alaşımlar, farklı atomik oranlarla karbon desteği üzerine kaplanmakta ve birçok durumda OİR için elektrokatalitik aktivite karşılaştırmasında Pt alaşımları için saf Pt' den daha yüksek aktivite verdiği görülmektedir [21]. Geçiş metali ile Pt alaşımlarının elektrokimyasal aktiviteyi arttırdığı yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır [22]. Daha yüksek OİR aktivitesinin elde edilmesi için, parçacıkların destek ve daha yüksek yüzey alanlı katalizör üzerine eşit olarak dağılımı gerekmektedir. Pt-Pt molekülleri arasındaki daha kısa mesafe, oksijen moleküllerinin daha iyi adsorpsiyonuna bağlı olarak bir elektrokatalizörün OİR aktivitesini arttırmaktadır [23]. Sonuç olarak, Pt yüklemesinin azaltılması, uzun vadeli PEM yakıt pili maliyet hedefini karşılamak için çok önemlidir.

Diğer önemli bir konu ise katot katalizörlerde karbon desteğidir. Çeşitli karbon morfolojileri, onu çok çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabilecek çekici bir malzeme haline getirmektedir. Karbonun yeterli elektrik iletkenliği, geniş yüzey alanı, elektrokimyasal korozyona karşı yüksek direnci, uygun gözenekliliği ve gözenekli yapısı; desteklenmiş katalizörlerin hazırlanmasını ve yakıt hücrelerinin performansını önemli ölçüde etkileyebildiği için dikkate alınmalıdır. Karbon desteğinin asidik veya alkalin ortamda güçlü kararlılık, iyi proton iletkenliği, elektrotlarla iyi uyum ve su taşmasının önlenmesi için iyi su tutma özellikleri gibi mühendislik anlamında önemli üstünlükleri, geniş üretimi gibi özellikleri vasıtasıyla son yıllarda katalizörlere çok iyi bir destek malzemesi olarak ön plana çıkmaktadır. Bir karbon desteği ve Platin (Pt) arasındaki etkileşim, Pt/C' nin elektro-katalitik özelliklerinde büyük rol oynar. Karbon, Pt veya Pt alaşımı nanoparçacıklarının yapılandırılması ve düzgün dağılımı için yüksek yüzey alanlı bir substrat gibi davranan önemli bir destek malzemesidir. Bu etkileşim, uygun fonksiyonel gruplar ve Pt/C ara yüzünde daha iyi kimyasal bağlantılar oluşturmak için karbon destek yüzeyinin modifiye edilmesiyle geliştirilebilir [24]. Bununla birlikte, PEM yakıt pillerinde karbon yüzeyinin elektrokimyasal oksidasyonundan dolayı korozyona karşı düşük direnç gösterirler; bu Pt çözülmesi/aglomerasyonu ile sonuçlanır. Karbon desteğinin zayıf

elektrokimyasal kararlılığı, PEM yakıt pillerinin ticarileştirilmesinde önemli bir teknik engel oluşturmaktadır. Bu nedenle, PEM yakıt pillerinin performansını iyileştirmenin kilit noktası, Pt veya Pt alaşımı nanoparçacıklarından karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin, arttırılmış aktivite ve dayanıklılıktır.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresi katodundaki OİR (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu) elektrokatalizinde kullanılabilecek, yüksek katalitik performansa sahip katot katalizörleri geliştirmek, reaksiyon hızını arttıracak ucuz ve etkin katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için farklı karbon türü destekleri olan mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72R karbon kullanılmıştır. Platin katkılı demir, nikel ve kobalt geçiş metalleri ile oluşan ikili, üçlü ve dörtlü katalizörler sentezlenmiştir. Farklı karbon türü destekli ve platin katkılı katalizörleri hazırlamada iki farklı hazırlama yöntemi olan emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile sentezlenmiştir. Her iki yöntem ile üretilen katalizörlerin çeşitli teknikler kullanılarak fiziksel özellikleri ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir. N_2 fizisorpsiyonu ile yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu, gözenek hacimleri; X-ışını kırınım deseni analizi ile yapıda bulunan kristal fazlar ve ortalama kristal büyüklükleri belirlenmiştir. Sentezlenen katot katalizörleri üzerinden aktivite testlerinin yapılması için döngülü voltametre yöntemi (CV) kullanarak katalizörlerin elektroaktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve özgül aktivitesi belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey topografyasına, yüzeydeki parçacık şekillerine bakılmıştır. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile katalizörlerin yapısındaji yüklenen metal miktarına belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

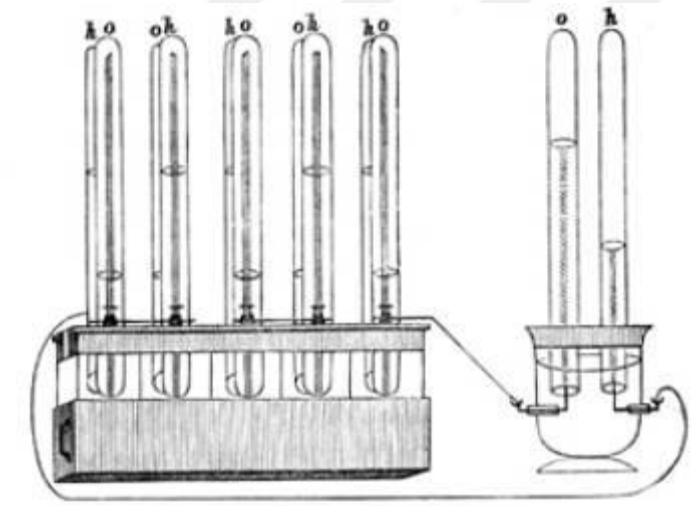
Günümüz, insan toplumunda ve özellikle modern uygarlıkta kaydedilen ilerlemelerle birlikte giderek artan enerji tüketimi ve güç gereksinimleriyle dikkat çekmektedir. Tüm dünyada fosil yakıtlar ve fosil yakıt temelli enerji sistemleri, artan dünya nüfusunun enerji talepleriyle son derece yüksek seviyelerde kullanılmaktadır. Fosil yakıt yanmasını kullanan ısı motorları, milyonlarca insanın sağlığını tehdit eden ciddi yerel hava kirliliğine neden olmaktadır. Bu motorlardan atmosfere salınan karbon dioksit devam ettiği müddetçe karbon dioksit konsantrasyonundaki artış küresel ısınmadaki yükselişin en önemli sebebi olmaya devam edecektir. Son zamanlarda, fosil yakıtların bu olumsuz etkileri her zamankinden daha net görülmektedir. Ayrıca, fosil yakıt kaynakları hızla azalmakta ve kısa süre sonra ortadan kaybolacaktır. Enerji kaynaklarına olan talebin artması ve küresel ısınmaya bağlı iklim değişikliği fosil yakıt kullanmaya bağlı olduğundan dolayı, bilimsel araştırmalar yenilenebilir enerjiye yönelmiştir. Böylece, fosil yakıt bazlı sistemler yerine neredeyse sıfır emisyon seviyesine sahip çevreye daha az emisyon yayan yeni alternatif enerji sistemleri geliştirilmiştir.

En çok gelecek vaat eden teknolojiler arasında yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi daha yüksek verimlilikle ve diğer teknolojilere göre çok daha az çevresel etkiyle elektrik enerjisine üreten verimli, temiz ve gelecekteki enerji kaynakları ve taşıyıcılarla uyumlu dönüşüm cihazlarıdır. Isı motorlarında var olan çok aşamalı (kimyasal enerjiden termal enerjiye, termal enerjiden mekanik enerjiye ve oradan da elektrik enerjisine kadar) süreçlere kıyasla bu uzun işlemin tek aşamalı (kimyasaldan elektrik enerjisine) yapısı, çeşitli avantajlar sunmaktadır. Yakıt hücresi teknolojisi, yakıt hücresinin saf hidrojen ve oksijenden %70' in üzerinde termal elektrik enerjisi verimliliğine sahip olduğu ve yalnızca yan ürün suyunun oluştuğu (uzay araştırmalarında kullanılan içme suyu kaynağını), birçok özel alanda başarıyla kullanılmıştır.

Yakıt hücreleri, hem elektrik üretme sürecinin elektrokimyasal doğasını paylaştıkları pillerle hem de pillerden farklı olarak, sürekli olarak yakıt tüketen motorlarla benzerlikler taşımaktadır. Günlük yaşamda kullandığımız galvanik pillerle farklılığı ise bu piller kapalı sistemlerdir, sadece enerji transferi vardır, madde alışverişleri yoktur. Yakıt hücrelerinde ise yakıt sağlandığı sürece enerji üretilmektedir.

Yakıt hücrelerinde, reaksiyona girecek olan maddeler sürekli olarak tüketilmesine karşın, pillerde kapalı bir sistem içinde elektrik enerjisi kimyasal olarak depo edilmiş haldedir. Ayrıca, pildeki elektrotlar reaksiyona girmelerine ve pil dolup boşaldıkça değişmelerine karşın, yakıt hücrelerinin elektrotları katalitik olup nispeten kararlıdırlar. Ek olarak, yakıt hücreleri sürdürülebilir kalkınma ve enerji güvenliği için yenilenebilir kaynaklar ve modern enerji taşıyıcılarıyla, hidrojen ile uyum göstermektedir. Sonuç olarak, geleceğin enerji dönüşüm cihazları olarak kabul edilmektedirler. Yakıt hücrelerinin statik yapısı aynı zamanda ses veya titreşimsiz sessiz çalışma olanağı sunarken; modüler, taşınabilir ve ölçeklendirilebilir olmaları yakıt pillerini istenen güç çıkışına ulaşılana kadar seri ve paralel olarak istiflenerek çeşitli uygulamalara izin vermektedir. Kısacası, yakıt hücreleri daha temiz, daha verimli ve muhtemelen en esnek kimyasal-elektrik enerjisi dönüşümünü sağlamaktadır.

1800’ lerin başında Sir William Grove, hidrojen ve oksijenden elektrik üretmek için su elektrolizini tersine çevirerek yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibini keşfetmiştir.



Şekil 2.1. İlk yakıt hücresi [25]

Grove, bu hipoteze dayanarak, elektrik üretmek için elektrik kullanarak ayırmak yerine hidrojeni ve oksijeni birleştiren bir cihaz üretmeyi başarmıştır. Bulduğu ilke bugün değişmeden kalmaktadır. Bununla birlikte, pratik bir cihaz yapmak için aralıksız girişimlere rağmen, yakıt hücresi neredeyse bir asırdır bilimsel bir merak olmaktan ileri gidememiştir. Bu dönemde 1909’ da Nobel Ödülü sahibi olan ve fiziki kimya alanının

kurucusu olan W. F. Ostwald, yakıt hücrelerinin nasıl çalıştığıyla ilgili teorik bilgilerin çoğunu elde etmeyi başarmıştır.

Yanma motorlarında enerji dönüşümünün Carnot verimliliği ile sınırlandığını ve kabul edilemez düzeyde atmosferik kirliliğe yol açtığını, doğrudan elektrik üreten yakıt hücrelerinin ise yüksek verimli, sessiz ve hiçbir kirlilik yaratmadığını fark etmiştir. Ostwald' ın yakıt hücreleri hakkındaki açıklamaları ile kendisinden sonra gelen araştırmacılara bir temel olarak teşkil etmiştir. Bir İngiliz mühendis, Francis T. Bacon, 1932' de yakıt hücreleri üzerinde çalışmaya başlamış ve 1952' de 5 kW' lık bir yakıt hücresi tasarlamıştır. Bununla birlikte, ilk pratik yakıt pili uygulamaları ABD uzay programında olmuştur. General Electric, 1960' ların başında Gemini Programında kullanılan Grubb ve Niedrach' ın çalışmalarına dayanan ilk polimer membran yakıt hücrelerini geliştirmiştir. Bu gelişmeyi, yakıt hücrelerini yaşam desteği, rehberlik ve iletişim için elektrik üretmek amacıyla kullanan Apollo Programı izlemiştir. Bu yakıt hücreleri, alınan lisansa dayanarak Pratt ve Whitney tarafından inşa edilmiştir. Her ne kadar yakıt hücrelerini ABD uzay programında bugüne kadar başarılı bir şekilde kullanılmaya devam etseler de maalesef yine unutulmaya yüz tutmuşlardır. 1990' ların başına kadar karasal uygulamalar ile canlanan bu sektör 1989' da Perry Technologies' in bir bölümü olan ve bir Kanada şirketi olan Ballard ile birlikte çalışan Perry Enerji Sistemleri, polimer elektrolit membranı (PEM) yakıt hücresiyle çalışan denizaltıyı başarıyla göstermiştir. ABD Enerji Bakanlığı tarafından desteklenen otomobil şirketleri, bu ivmelenmeyi ele geçirmiş ve yüzyılın sonunda neredeyse her otomobil üreticisi yakıt hücresiyle çalışan bir araç üretmiştir. Ballard ve PlugPower gibi yakıt hücresi şirketlerinin stokları, yeni bir enerji devrimi vaadine dayanarak 2000' in başlarında yükselmiştir. Dünyada, başta Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere, yakıt hücresi ile ilgili patentlerin sayısı, sürekli ilgi ve bilimsel ve mühendislik camiasının katılımını göstererek, önemli ölçüde artmıştır [26-27]. Bu ilgi, 2008 yılında yaklaşık 5.000 adet yakıt hücresi ile ilgili patent başvurusu yapılarak ve 2009' da yaklaşık 6.000 olduğu için, güçlü bir şekilde devam etmiştir [28].

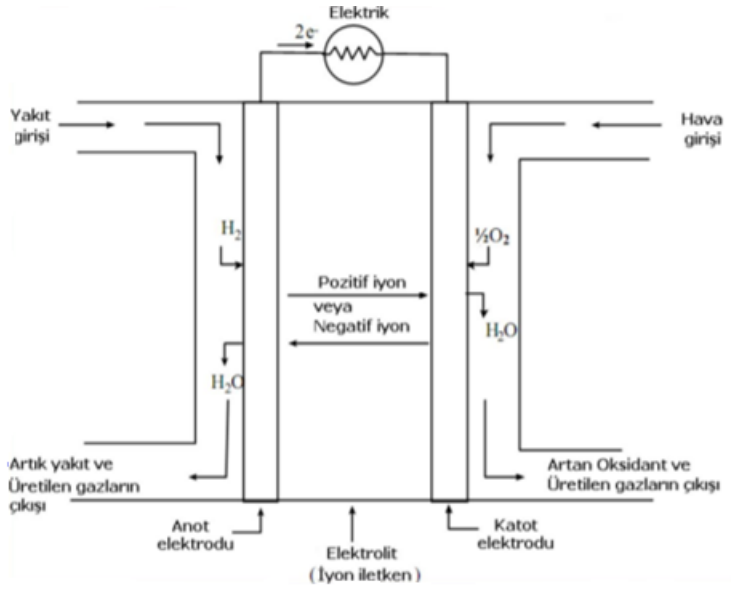
Çoğu yakıt hücresi güç sistemi birkaç bileşen içermektedir:

• Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği birim hücreler

• İstenilen çıkış kapasitesine sahip üniteler oluşturmak için hücrelerin elektriksel olarak bağlanmasıyla ayrı hücrelerin modüler olarak birleştirildiği istifler,

• Diğer yardımcı ve ara yüz fonksiyonları arasında besleme akışı koşullandırma (gerekirse bir yakıt işlemcisi dahil), termal yönetim ve elektrik koşullandırma sağlayan bileşenler içeren destek santral bileşenleri.

Tipik bir yakıt hücresinde, yakıt sürekli olarak anoda (negatif elektrot) beslenmekte ve sürekli olarak katoda (pozitif elektrot) bir oksidan (çoğunlukla havadan oksijen) verilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolit boyunca elektrik akımı üretmek için elektrotlarda gerçekleşirken, yük üzerinde iş yapan tamamlayıcı bir elektrik akımı sürmektedir. Birim hücre, temel elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yakıt hücresi sisteminin kalbi olarak söylenmektedir. Tek bir birim hücresinin yapı taşlarına membran elektrot düzenekleri (MEA' lar) denilmektedir. Bir MEA, iki elektrot arasındaki polimer zarı ve ayrıca gözenekli iletim katmanları ve gaz difüzyon ortamı olarak da bilinen iki gaz difüzyon tabakasından oluşmaktadır. Her bir elektrot, zara veya gaz difüzyon katmanına tutturulmuş ince bir elektrokatalizör katmanı olarak yakıt hücresinin elektrokimyasal reaksiyonlarının gerçekleştiği yerdir. Bu katmanda, difüzyon tabakasından gelen reaktif gazlar, elektrokatalizör elektrotlarının yardımıyla elektrolit membran ile elektriksel ve iyonik olarak etkileşime girmektedir. Bir yakıt hücresinin temel fiziksel yapısı veya yapı bloğu, bir anotla temas eden bir elektrolit katmanından ve her iki taraftaki bir katottan oluşur. Bir birim hücrenin giren maddeler / ürün gazları ve hücre boyunca iyon iletimi akış yönleriyle şematik gösterimi Şekil 2.2' de gösterilmektedir.

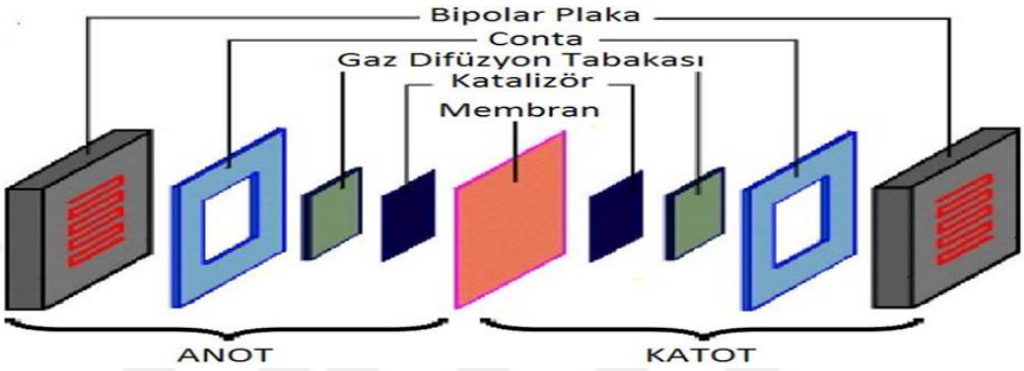


Şekil 2.2. Yakıt hücresinin çalışma şeması [29]

Yakıt hücresindeki elemanların ve onu oluşturan bölümlerin kısa açıklamaları aşağıda verilmiştir:

- Proton değişim zarı (Elektrolit): Yükseltgenme ve indirgenme yarı reaksiyonları arasında bir film bariyeri oluşturarak protonların anottan katoda ulaşmasını sağlamaktadır.
- Elektrokatalizör (Elektrot): Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını uyarmaktadır.
- Gaz difüzyon tabakası: Hidrojen ve oksijenin katalizör katmanına (elektrot) doğrudan ve düzgün bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Elektronların katalizör katmanına ve bu katmanlardan iletilmesine izin vermektedir. Katot katmanında oluşan suyun çıkmasını sağlamaktadır. Katalizör katmanındaki elektrokimyasal reaksiyonlardan üretilen ısının çıkmasını sağlar. MEA' ya yapısal destek sağlar.
- Akış alanı (bipolar) plaka: Akış kanalları yoluyla elektrotlara oksijen ve hidrojen kanalları olarak bilinmektedir. Kanalları su ve yakıt hücresinden uzak tutmaktadır. Elektrik akımını seri olarak toplar ve iletir. Komşu hücrelerde bulunan gazları ayırır. Yakıt hücresi istifinin iç destek yapısını oluşturur.
- Conta: Reaktif gazları her hücrede kendi bölgelerinde tutmaya yardımcı olmaktadır.
- Akım toplayıcı: Akımı toplayıp harici devreye / dış devreden geçirmektedir.
- Uç plakası: Reaktiflerin sızmasını önlemek ve farklı katmanlar arasındaki temas direncini en aza indirmek için istifde yeterli temas basıncı sağlamaktadır.

- Isıtma ve soğutma plakaları ve manifoldu: İstif boyutu büyük olduğunda, istifin sıcaklığını uygun değer çalışma sıcaklığına yakın tutmak için dahili olarak (her 2–4 hücre arasında) ısıtma ve soğutma plakaları kullanılmaktadır.
- Reaktif gazlar manifoldu: Yığındaki her bir hücreyi harici veya dahili olarak oksijen ve yakıtla beslemektedir.



Şekil 2.3. Yakıt hücresi elemanları [30]

Pratik yakıt hücresi uygulamalarının çoğu için, birim hücrelerin, uygulama için gereken voltaj ve güç çıkış seviyesini elde etmek için modüler bir şekilde hücre istifinde birleştirilmesi gerekmektedir. Genellikle, istifleme, elektriksel olarak iletken ara bağlantılarla seri olarak çoklu ünite hücrelerinin bağlanmasını içermektedir. Bir yakıt hücresi yığını, mevcut toplama, termal yönetim, su yönetimi, gazların nemlendirilmesi, hücre ve gaz ayrıştırma, yapısal destek ve oksidan ve yakıt dağıtımı gereklilikleri nedeniyle tek bir birim hücreden önemli ölçüde daha karmaşık olmaktadır. Elektrot düzeneklerine ek olarak, gaz difüzyon tabakaları, ısıtma ve soğutma plakaları, akım toplayıcıları, uç plakaları, sıkma cıvataları, contalar, yalıtkanlar ve bipolar akış alanı plakaları, Şekil 2.3' te gösterildiği gibi bu gereksinimleri karşılamak için bir yakıt hücresi yığınına eklenmektedir.

Yakıt hücreleri, en önemli bileşeni olan elektrolit malzemelerine göre geleneksel olarak sınıflandırılmaktadır. Güç çıkışlarında, çalışma sıcaklıklarında, elektrik verimliliğinde ve tipik uygulamalarda farklılık göstermektedir. Çizelge 2.1' de hücre tiplerine göre elektrolit olarak sıralanmış yakıt hücresi türleri verilmektedir.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri [31]

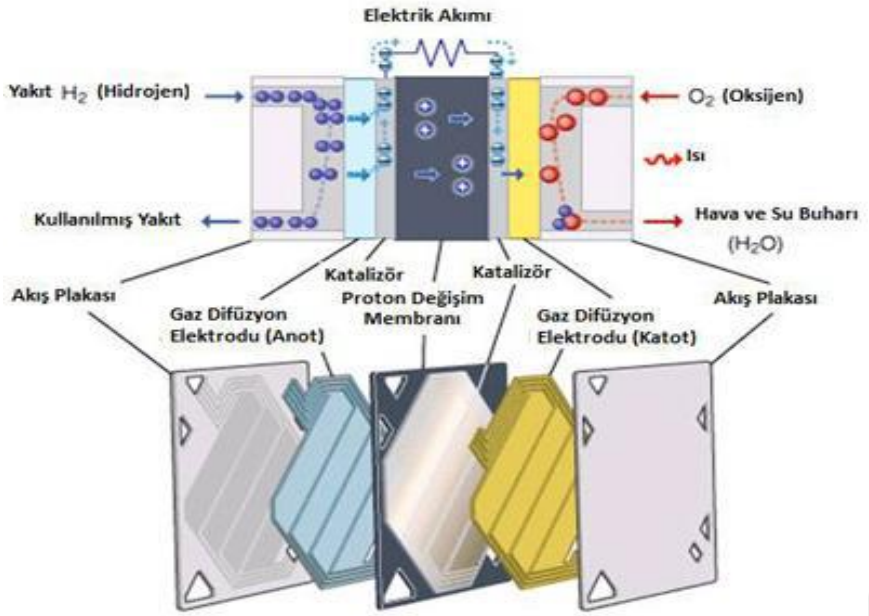
Yakıt Hücresi Türleri	Elektrolit	Elektrolitte Taşıyıcı	Çalışma Sıcaklığı (˚C)	Güç Yoğunluğu (kW/m^3)	Verim (%)	Katalizör
Alkali Yakıt Hücresi	KOH (Potasyum Oksit)	OH^-	50-200	~1	50-60	Platin
Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Fosforik Asit	H^+	150-220	0,8-1,9	55	Platin
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Li/K karbonat karışımı	CO_3^{2-}	600-700	1,5-2,6	55-65	Nikel
Katı Oksit Yakıt Hücresi	Zirkonyum	O^{2-}	700-1000	0,1-1,5	55-65	Perovskit
Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi	Polimer	H^+	50-100	3,8-6,5	50-60	Platin
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Hücresi	Sülfürik Asit veya Polimer	H^+	0-60	~0,6	30-40	Pt-Pt/Ru

Bugün piyasada birçok yakıt hücresi türü mevcut bulunmaktadır. Çizelgedeki yakıt hücreleri, elektrolit malzemelerine göre geleneksel olarak sınıflandırılmaktadır. İlk örnek olan alkali yakıt hücreleri saf hidrojen ve oksijenle çalışırken en iyi performansa sahiptir, ancak safsızlıklara (özellikle karbon oksitler) ve kısa ömürlere karşı toleranssızlıkları karasal uygulamalar için engel olarak görülmektedir. Fosforik Asit yakıt hücreleri, ara sıcaklık değerlerinde çalışan, ticari olarak en çok geliştirilen yakıt hücreleridir. Enerji verimliliği yüksek kombine ısı ve güç uygulamaları için kullanılır. Erimiş Karbonat yakıt hücreleri ve katı oksit yakıt hücreleri ise kojenerasyon ve kombine çevrim sistemleri için uygun yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olarak gösterilmektedir. Erimiş Karbonat yakıt

hücreleri, 250 kW ile 20 MW arasındaki metan - elektrik dönüşümünden elde edilebilecek en yüksek enerji verimliliğine sahipken katı oksit yakıt hücreleri, kömür bazlı gazlarda çalışan yardımcı uygulamaları için en uygun olanıdır. Güç çıkışlarında, çalışma sıcaklıklarında, elektrik verimliliğinde ve tipik uygulamalarda farklılık göstermektedirler. Çizelge 2.1' deki yakıt hücrelerinin özellikleri yukarıda incelendiğinde PEM yakıt hücrelerinin en geniş uygulama alanına sahip olduğu görülmektedir.

1960 yıllarında 'Katı Yakıt Elektrolit' pilleri şeklinde adlandırılan daha sonra 'Proton Değişim Membran' yakıt hücresi adını alan PEM, çabuk tepkime vermesi ile güç yoğunluğunun yüksek olması özelliklerinden dolayı diğer yakıt pillerine nazaran daha verimlidir. Yüksek sıcaklıkta azot oksitler dışında emisyon oluşumu olmaması ve zararlı emisyonları ortama yaymamasından dolayı PEM yakıt pilleri güvenilir ve verimli bir şekilde çalışan, fosil veya yenilenebilir kaynaklardan hidrojen elde ederek bunu elektrik gücüne dönüştürebilecek popüler enerji kaynağı adayı olarak gösterilmektedir. Ayrıca PEM, yüksek güç yoğunluğu, hızlı başlama zamanı, yüksek verimlilik, düşük çalışma sıcaklığı, kolay ve güvenli kullanımı nedeniyle nakliye uygulamaları için en umut verici yakıt hücresidir.

PEM yakıt hücrelerinin anot, katot ve elektrolit olarak adlandırılan üç ana bölümü bulunmaktadır. Anot ve katot, reaksiyonların gerçekleştiği bileşenlerdir. Elektrolit, yalnızca H^+ iyonlarının içinden geçmesine izin vermektedir. Elektron iyonları dış devre etrafında gitmektedir. Elektronlar elektrolitten geçerse, enerji kaybına neden olabilir. Ayrıca reaksiyonların devamlılığı için, katalizör katmanlarının aktif bir yüzey alanına ve reaktiflerin, iyonların, elektronların ve yan ürünlerin taşınmasına izin verecek şekilde yeterli bir mikro yapıya sahip olması gerekmektedir. Şekil 2.4' te PEM yakıt hücresinin şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.4. PEM yakıt hücresi [32]

PEM yakıt hücresinde elektrokimyasal reaksiyonlar zarın her iki tarafında, anotta ve katotta aynı anda gerçekleşmektedir. Temel yakıt hücresi reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

Anot reaksiyonu: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.1)

Katot reaksiyonu: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2.2)

Toplam reaksiyon: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (2.3)

PEM yakıt hücreleri, düşük sıcaklıkta elektrokimyasal reaksiyonlar için proton iletken ve elektrokimyasal katalizör (genellikle Platin temelli malzemeler) olarak proton değişim membranlar (özellikle Nafion®) kullanılarak oluşturulur. Elektrokimyasal reaksiyonlar, katalizör katmanlarında meydana gelmektedir. PEM yakıt hücresinin kalbi denilen anodik ve katodik katalizör görevi gören iki katalitik malzemeden oluşan yapı bir Proton Değişim Membranı (PEM) ile ayrılmaktadır. Anottaki gaz difüzyon tabakası, elektrot substratı ve elektrot destek malzemesi iş birliği ile hidrojenin elektrot içindeki reaktif bölgeye ulaşmasını sağlamaktadır.

Reaksiyondan sonra, protonlar iyon iletken membrandan geçer ve elektronlar substrat tabakası boyunca yakıt hücresi yığının elektrik terminalleri denilen kısmına iletilmektedir. Anot katalizöründe hidrojen molekülleri protonlara ve elektronlara ayrılmaktadır. Protonlar, katot tarafına ulaşmak için elektrolitten akar ve elektronlar harici bir devre boyunca akar ve elektrik gücü üretmektedir. Katot katalizöründeki oksijen, protonlarla ve elektronlarla birleşerek su ve ısı üretmektedir. Fakat katotta substratın işlevleri daha da karmaşık hale gelmektedir. Yukarıdaki Eş. 2.2' ye göre katotta ürün olarak su oluşmaktadır. Bu suyun elektrottan sıvı halde çıkması durumunda (genellikle reaktifler su buharı ile doyurduğundan) substrat içindeki gözeneklerin tıkanması ve sonuç olarak reaktif bölgeye gaz erişimi riski mevcuttur. Bu durum ciddi bir performans problemi yaratmaktadır, çünkü ekonomik nedenlerden dolayı çoğu pratik uygulamada kullanılan oksidan saf oksijen değil, havadır. Bu nedenle yakıt hücresi çalışması, aktif katot katalizörüne doğru oksijen tükenmesine neden olmaktadır ve katot katalizörüne daha yüksek bir Pt yüklemesi gerektirmektedir [33].

Kataliz, kimyasal reaksiyonların katalizör adı verilen az miktarda yabancı madde tarafından hızlandırıldığı bir olgudur. Uygun bir katalizör, termodinamik olarak reaksiyon hızını artırabilir, ancak termodinamik dengenin konumunu değiştiremez. Kullanılan çoğu katalizör katı veya sıvıdır, fakat aynı zamanda gaz da olabilmektedir. Katalitik reaksiyon döngüsel bir işlemdir. Basitleştirilmiş bir modele göre, tepken ya da tepkenler, katalizörle bir karmaşık yapı meydana getirmekte ve böylece ürün ya da ürünlere dönüşmeleri için bir yol açmaktadır. Daha sonra katalizör serbest bırakılır ve bir sonraki döngü devam edebilir. Ancak, katalizörlerin sonsuz ömrü yoktur. Yan reaksiyonların ürünleri veya katalizör yapısındaki değişiklikler katalizörün etkisizleşmesine neden olmaktadır. Uygulamada, harcanan katalizörler yeniden etkinleştirilmeli veya değiştirilmesi gerekmektedir.

Kimyasal reaksiyonlar belirli bir minimum enerjiyle çarpışmalardan kaynaklanmaktadır (Aktivasyon Enerjisi). Bir katalizör, düşük aktivasyon enerjisine sahip reaksiyon için alternatif bir yol sağlamaktadır ve gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmez. Katalizörler; kimyasal üretim, enerji dönüşümü ve çevresel süreçler gibi önemli sanayi sektöründe mevcuttur [34].

Tüm kimyasal proseslerin %85' inin hazırlama sırasında en az bir adımda katalizör kullanılmaktadır Katalizör sistemlerinin karmaşıklığı sadece malzemeler veya bileşimler ve yapılar ile sınırlı değildir, aynı zamanda kütle transferi, ısı transferi, kimyasal reaksiyon ve benzeri eşzamanlı oluşumunu da içermektedir [35]. Katalizörler, atomlardan ve zeolitler veya enzimler gibi büyük moleküllü yapılara kadar çeşitli biçimlerde meydana gelmektedir. Katalizör ve tepkenler veya bunların çözeltileri ortak bir fiziksel faz oluştururs a, tepkime homojen olarak katalizli olarak adlandırılır. Organik asitlerin metalli tuzları, organometalik kompleksler ve Co, Fe ve Rh karbonilleri tipik homojen katalizörlerdir.

Heterojen kataliz, içinde katalizör ve tepkimeye girenlerin ayrı fiziksel fazlar oluşturduğu sistemleri içermektedir. Tipik heterojen katalizörler, metaller, oksitler, sülfitler ve metal tuzları gibi inorganik katı maddelerdir ancak bunlar ayrıca organik hidroperoksitler, iyon değiştiriciler ve enzimler gibi organik malzemeler de olabilmektedir. Yapılan araştırmaya ve kullanıma göre hem endüstriyel hem de çevresel uygulamalarda en yaygın kullanılan ve etkili olan heterojen katalizörler özellikle katı katalizörler endüstriyel katalitik süreçlerde hâkimdir. Heterojen katalizörlerin kolay ayrılması, katalizörün işlenmesi ve geri dönüşümü veya reaktörün sürekli çalışması olasılığı önceki uygulamalar için çekici özelliklerindendir. Heterojen bir katalizör; destek, destekleyici ve metal veya metal oksidin aktif katalitik bileşenleri vb. gibi çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır [36]. Bu bileşenler kısa tanımlamaları ile şu şekilde açıklanmaktadır:

- Aktif faz: Bir veya daha fazla katalitik reaksiyona karşı katalitik bir aktiviteye sahiptir. Bu türler, her biri kendi farklı fonksiyonel özelliklerine katkıda bulunan veya kendi ara yüzlerinde sinerjik etkiler yaratarak aralarında etkileşime giren bir veya daha fazla bileşikten oluşmaktadır [37].
- Güçlendiriciler: Katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için, katalizör bileşimine yerleştirilen az miktarda ek malzemedir. Bu malzemeler fiziksel ve kimyasal destekleyicilerde sınıflandırıla bilinmektedir. Fiziksel güçlendiriciler, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 ve MgO gibi yüksek erime noktasına bağlı olarak katalizörün termal dayanıklılığında ve mekanik direncinde artışa neden olan element veya bileşiklerdir. Ek olarak, kimyasal güçlendiriciler, Li ve K oksitler gibi katalizörün aktivitesinde, seçiciliğinde ve ömründe modifikasyonlar meydana getiren element veya bileşiktir [38].

- Destek malzemeleri: Destek, katalitik bileşenin en büyük miktarını oluşturan maddedir. Desteğin etkinliği, katalizörün mevcut olduğu katalitik reaksiyonun yapısına göre değişmektedir. Alümina, aktif karbon ve karbon destekleri, γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 veya zeolitler önemli endüstriyel desteklerdendir.

Katalitik işlem, katalizörün reaktör ve reaksiyon koşullarının (basınç, sıcaklık, boşluk hızı vb.) birleşimidir. Katalizör gövdesinin şekli (makroskopik ölçekte) endüstriyel seviyede performansını belirlemek için her şeyden önemlidir. Destekli katalizörlerin hazırlanması, aktif fazı desteğe tutturmayı amaçlamaktadır. Heterojen bir katalizör üretimi için genel adımlar ifade edilecek olursa, öncelikle gerekli bileşenlerin (destek, aktif bileşenlerin öncüleri ve destekleyicileri ve su veya çözücü) seçimi yapılmaktadır. Daha sonra bunların karıştırılma (birlikte çöktürme veya emdirme yoluyla) işlemi uygulanmaktadır. Kurutma işlemi de tamamlandıktan sonra bağlayıcı, kayganlaştırıcı veya biçimlendirme maddesiyle karıştırılmaktadır. Şekil oluşturulup kalsinasyon aşaması da tamamlandıktan sonra son işlem olarak istenilen oksidasyon durumuna aktivasyon veya indirgeme işlemi yapılıp süreç tamamlanmaktadır [39]. Yukarıda da bahsedildiği üzere katalizörleri hazırlama yolları arasında, çöktürme veya birlikte çöktürme yöntemi ve emdirme yöntemi, katalizörleri hazırlamak için en eski yöntemlerdendir. Katalizör hazırlama yöntemlerinin hızlı gelişimine rağmen, bu iki yöntem hala geliştirme ve kontrol mekanizmalarının kullanılmasından sonra kullanılmaya devam edecektir.

Birlikte Çöktürme Yöntemi

En yaygın kullanılan katalizör hazırlama yöntemlerinden biridir ve bu yöntem destekli katalizörleri hazırlamak için de kullanılır. Bu işlem, çözünmeyen bir metal hidroksit ve/veya metal karbonat üretmek için sulu faz metal tuzları ve alkali çözeltilerin birbiri ile belirli bir pH değerinde etkileştirilmesi ve metal tuzlarının çöktürülmesini içermektedir.

Kristalimsi bir katı çöktürme işlemi üç basamakta incelenebilir. Bu basamaklar sırasıyla süper doygunluk, çekirdeklenme ve büyüme olarak belirlenmiştir. Süper doygunluk bölgesinde, sistem kararsızdır ve herhangi bir bozulmanın bir sonucu olarak çökelme meydana gelmektedir. Süper doygunluk aşamasında, fiziksel dönüşümler (sıcaklık veya çözücü buharlaşmasında değişiklik) veya kimyasal işlemler (bazlar veya asitlerin eklenmesi, ajanlarının kullanımı) yoluyla ulaşılmaktadır. Katı fazın oluşumu iki temel

adımda gerçekleşmektedir. Bunlardan ilki olan çekirdeklenme, çökelme koşulları altında kararlı olan yeni fazın en küçük temel parçacıklarının oluşumudur. İkinci adım olan parçacıkların büyümesi veya birikmesinde ise süper doyma koşulları altında, çekirdeklenme oranı kristal büyüme hızından çok daha yüksektir ve sayısız fakat küçük parçacıkların oluşumuna yol açar. Bu durumda şekilsiz çökeltiler elde edilebilir [40-43]. Çökelme işlemi sıcaklık, pH oranı, buharlaşma ve tuz konsantrasyonu gibi koşullardaki bir değişiklik ile etkilenmektedir. Bu yöntem aşağıdaki gibi çeşitli adımlar içermektedir. Etken bileşenlerin öncüllerinin, genellikle tuz formlarında (nitrat, klorür veya sülfat üzerinde tercih edilen tuzdur), homojen bir çözelti oluşturmak için ilk önce suda veya uygun bir ortamda çözündürüldüğü çözünme aşaması ilk adım olarak belirtilmiştir. İkinci olarak bu tuzları çökeltmeye zorlamak için çözeltinin pH ayarına veya buharlaşmaya maruz bırakıldığı çökeltme adımı bulunmaktadır. Bu çökeltme sırasında, tuzlar hidroksit formlarına veya oksitlere hidrolize edilebilir, bu nedenle bu adıma hidrotermal işlem denilmektedir. Üçüncü olarak, katı kütlenin toplandığı ve ortamın kaynama noktasına kadar kademeli olarak kurutulduğu filtrasyon ve kurutma aşaması bulunmaktadır. Elde edilen kuru kütle, düzensiz şekle sahip gevşek bir durumdadır; bu nedenle, bu kütle ilk önce toz haline getirilmektedir. Bir araya bağlanmaya yardımcı olmak için bir bağlayıcı eklenebilir ve bu bağlayıcı, kalsinasyon veya aktivasyon sırasında uçucu buhar ve karbondioksit buharına yanacak şekilde seçilmektedir. Son olarak ise, etken bileşenlerin tuzunu veya hidroksit formunu, örneğin asetat, karbonat veya nitrat gibi uygun bir sıcaklıkta hava ile reaksiyona sokarak oksit haline getirerek kalsine etme aşaması gelmektedir [44].

Çöktürme yönteminin birçok avantajları bulunmaktadır. Bileşen dağılımının homojenliği, düşük reaksiyon sıcaklığı, çok fazla yığılma olmayan ince ve homojen parçacık büyüklüğüne sahip olması ve düşük maliyet olarak söylenebilmektedir. Çöktürme yönteminin dezavantajları ise, kimyasal çöktürme genellikle tepkime kinetiği açısından kontrollü bir işlem değildir ve çökelme tepkimelerine bağlı olarak katı faz çekirdeklenme ve büyüme süreçleri tepkime koşullarına karşı oldukça hassas olmaktadır. Bu nedenle, sentezlenen katılar geniş parçacık boyutu dağılımına, topaklanma ile kontrol edilemeyen parçacık yapısına ve çökmesi tamamlanmamış metal iyonlarına sahip olmaktadır. Bununla birlikte, öncüllerin stokiyometrisi üzerindeki kontrolü sağlamak oldukça zor olmaktadır. Bu nedenle, bu yöntem duyarsız, yarı kantitatif ve 18 ile 48 saat arası süren uzun reaksiyon süresine sahiptir.

Emdirme Yöntemi

Aktif faz öncülünü içeren belirli bir çözelti hacminin, sonraki aşamada emdirilmiş çözücüyü çıkarmak için kurutulan katı ile (destek veya başka bir aktif katı faz) temas ettirilmesi prosedürü olarak bilinmektedir [45]. Dolayısıyla, bu yöntem destekli ve birden fazla metal ile hazırlanan katalizörler hazırlamak için kullanılabilmektedir. Çözeltinin hacmine bağlı olarak, katının çözeltiyle temas ettirilmesinin iki yöntemi bulunmaktadır, bunlardan ilki ıslak emdirme ve diğeri ise yeni başlayan ıslak emdirme şeklinde adlandırılmaktadır. Islak emdirme işleminde fazla miktarda çözelti kullanılmaktadır. Belirli bir süre sonra katı madde ayrılmakta ve fazla çözücü kurutma işlemi ile uzaklaştırılmaktadır. Çözeltinin bileşimi değişip artıkların serbest bırakılmasıyla çözeltiyi tamamen kullanmayı zorlaştıran bir çamura benzer yapı oluşumu görülebilmektedir. Adsorpsiyon ısısı kısa sürede salınır. Katalizör destek veya başka bir aktif katı faz üzerine emdirildikten sonra, kurutulur ve kalsine edilir veya indirgenmektedir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin, sıcaklık ve başlangıç tuzların konsantrasyonu gibi etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Çalışma değişkeni olarak belirlenen, hem başlangıç maddesi çözünürlüğü hem de çözelti viskozitesini ve bunun sonucunda ıslanma süresini etkileyen parametre sıcaklıktır. Emdirme yönteminin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yöntem daha hızlı, ucuzdur ve sentezlenen katalizörü son durumunun öncesinde kontrol edilebilir olabilmesine izin vermektedir. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlu katalizör hazırlamak ve yüzeyde katalizör bileşenlerinin eşit dağılımını elde etmek daha zordur. Ancak, ıslak emdirme yöntemi, katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında büyük bir avantaj sağlamaktadır, katalizörün yüzeyinde bir aktif madde tabakası hazırlamak kolay olmaktadır.

Katalizörlerde enerji dönüşümü iki yarı reaksiyon vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir; hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HOR) ve oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR). HOR, hidrojenin oksitlendiği elektron ve proton üretmek için anotta gerçekleşmektedir. Anottan gelen elektronlar, dış elektrot aracılığıyla katoda yönlendirilirken, protonlar polimer elektrolit zarı boyunca katoda yayılmaktadır. Oksijen indirgeme reaksiyonu ise su üretmek için oksijenin azaltıldığı katotta gerçekleşmektedir. Bu elektrokimyasal işlem, elektrotların ve katalitik yüzeylerinde atık ürünler olarak su ve ısı üretmektedir [46-47]. ORR' nin kinetiği ve mekanizması incelendiğinde, oksijen molekülünün, özellikle asidik

ortamlardaki sulu çözeltilerdeki indirgenmesinin, iki ana yoldan herhangi birinin izlediği kabul edilmektedir ve o basamaklar aşağıdaki gibidir:

I) H_2O' ya doğrudan 4 elektronlu indirgeme reaksiyonu:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longleftrightarrow 2H_2O \qquad E_0 = 1{,}229\ V \qquad (2.4)$$

II) Paralel yol, hidrojen peroksite 2 elektronlu indirgeme reaksiyonu ve adsorbe edilen peroksitin H_2O' ya indirgenmesi:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2O_2 \qquad E_0 = 0{,}695\ V \qquad (2.5)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow 2H_2O \qquad E_0 = 0{,}695\ V \qquad (2.6)$$

E_0, standart koşullarda termodinamik potansiyeli ifade etmektedir. Yol (II) için iki ürün mümkündür; ya reaksiyon H_2O_2 üretimi ile durur ya da H_2O üretmek için reaksiyon devam etmelidir. Reaksiyonun ölçüsü seçilen katalizör malzemesine bağlı görünmektedir. 4-elektron yolu, bir H_2/O_2 yakıt hücresi için yüksek voltaj ürettiğinden en çok tercih edilen reaksiyon yolu olması gerekmektedir. Bununla birlikte, teorik olarak gerçekleşen açık devre peroksit indirgenme potansiyeli ile platin üzerindeki OİR' nin yavaş kinetiği kıyas edildiğinde çalışma voltajını 0,8 V’ a kadar düşürmektedir [48]. Yukarıdaki tüm bu reaksiyonlar incelendiğinde, PEM yakıt hücresindeki zorluklarından biri, katottaki yavaş oksijen indirgeme reaksiyonu, anottaki hidrojen yükseltgenme reaksiyonuna kıyasla çok daha fazla Pt gerektirmesidir. Bu durum performans sürecini kısıtlamaktadır ve OİR' yi hızlandırmak için katotta katalitik maddelerin kullanılmasını gerektirmektedir [49].

Karşılaşılan diğer zorluk ise PEM için yakıt olan ve su elektrolizinden üretilen hidrojenin potansiyel bariyeri aşamamasından kaynaklanmaktadır. Örneğin, elektrolizin termodinamik bariyerinin üstesinden gelmek için sırasıyla hidrojen yükseltgenme reaksiyonunun ve oksijen indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği katot ve anot boyunca en az 1,23 V gerekir [50]. Oysaki pratikte proton değişim membranı (PEM) bazlı reaksiyon kinetiği su elektrolizi gibi çeşitli faktörlerle ilişkili aşırı potansiyellerin var olması nedeniyle değerli soy metal bazlı elektro-katalizörler kullanılsa bile (Pt, Ir ve Ir-Ru; platin grubu metaller - PGM' ler) tipik olarak 1,8 ila 2,0 V (sırasıyla % 82 ila 74 voltaj verimi ile)

çalışmaktadır. PEM bazlı elektroliz, yüksek akım yoğunluğunda yüksek saflıkta hidrojen üreterek yenilenebilir enerjiyi depolamak için oldukça ümit verici bir teknoloji olmasına rağmen, katalizörler nedeniyle oluşan yüksek maliyet, bu elektrolizörlerin ticarileştirilmesine yönelik engeller sunmaktadır [51].

Pt' nin PEM yakıt hücresinde hem oksidasyon hem de indirgeme reaksiyonları için en iyi katalizör olduğu kanıtlanmıştır; bu nedenle Pt ve Pt alaşımları, PEM' de katodik reaksiyon için en kapsamlı çalışılmış katalizörlerdir. Pt ile sistemlerin kullanımına büyük önem verilmiştir, çünkü kullanılan malzeme miktarını optimize edip ve geniş aktif yüzey alanları ile ORR için olağanüstü katalitik özellikler elde edilmiştir [52]. Daha iyi katalizör verimi elde etmek için araştırma çalışmalarının yaklaşımları şu şekildedir: (i) Pt' ni azaltmak için Pt bazlı ikili ve üçlü katalizör sistemleri ile değerli olmayan metallerin kullanılmasıyla platine olan bağımlılığın azaltılması ve (ii) katalizör desteğinin iyileştirilmesi.

Yakıt hücresinin katot tarafında, yüksek voltaj kayıplarına ve dolayısıyla düşük dönüşüm verimliliğine yol açan oksijen reaksiyonu (ORR) için yavaş reaksiyon kinetiği bahsedilen zorluklar karşısında araştırmacıları maliyeti daha uygun olan ve Pt standardına göre daha iyi veya eşdeğer alternatif malzemeleri aramaya teşvik etmiştir. Bu çalışmalar iki alana odaklanmıştır. Bunlardan ilki Platin ile ilgili kütle aktivitesini arttırmak için değerli metalin başka bir metal ile alaşımlanması ve değerli olmayan metal katalizörler üreterek Platin ihtiyacının ortadan kaldırılmasıdır [53]. İlk alanda, katalitik malzemelerde bulunan Pt miktarının azaltılması ve aynı zamanda bileşimlerinin ve morfolojik yapılarının daha fazla dayanıklılık ve etkinlik için uyarlanması konusunda birçok araştırma yapılmıştır. Bu tür özel malzemeler, saf platinden daha yüksek ORR aktivitesi sunan bimetalik ve trimetalik alaşımlardaki düşük platin ile literatürde yer almaktadır [54]. Diğer alanda ise Pt içermeyen katalizörlerin tasarımına odaklanılmıştır. Bu katalizörler, saf Pt' den daha iyi performans gösteren ORR verimlerinin elde edilmesi ve daha bol elementlerden oluşan bileşiklerin kullanılması ile ORR' ye karşı oldukça aktif ve kararlı oldukları kanıtlanmış olan Pd ve Ru bazlı nanoparçacıkları (ikili ve üçlü bileşikler) içermektedir [55-56]. Bileşim ve yapı, katalizörlerin performansına daha fazla katkı sağlamaktadır. Daha iyi bir elektrokatalizör için bu tür özelliklere sahip olmalıdır: (1) yüksek özgül yüzey alanı; (2) yüksek iletkenlik; (3) yapının mükemmel kararlılığı; (4) pratik uygulama koşullarında yüksek performans.

Platin, olağanüstü elektrokatalitik aktivitesinden dolayı oksijen indirgeme reaksiyonunda (ORR) aşırı potansiyeli azaltmak için etkili katot metali olarak görülmektedir [57]. Hidrojen oksidasyonu ve oksijen azalmasından kaynaklanan polarizasyon kayıplarını en aza indirmek için Pt kullanımı katalizörde verimi arttırmaktadır. Hidrojen oksidasyonunun neden olduğu aşırı polarizasyonun çok fazla büyük bir değer olmamasına rağmen, PEM yakıt hücresi katotundaki oksijen azalması, 1 A/cm^2 akım yoğunluğunda 300 mV' den fazla aşırı yüklenmeye neden olabilmektedir [58]. Bu polarizasyon kayıplarının üstesinden gelmek ya da en aza indirmek için, katotta diğer metallerle Pt alaşımları oluşturarak Pt' nin daha fazla yüklenmesi kullanılmış ya da Pt miktarı azaltılmıştır [59]. Diğer metaller incelendiğinde genel tanım olarak metallerin tipik olarak yüksek yüzey serbest enerjisine sahip olduğu ve bu nedenle yüzey alanlarını parçacık büyümesi ile azaltma yönünde belirgin bir eğilim gösterdiği görülmüştür [60]. Bu nedenle, katalizörler gibi uygulamalar için, reaksiyon koşulları altında küçük parçacıkları kararlı hale getirmek amacıyla alumina gibi oksit yapıda ve genellikle yüksek yüzey alanlı destekler kullanılmaktadır [61-62]. Bu durumda metal ile destek yüzeyi (metal-destek etkileşimi) arasında kullanılan metale göre elektrokimyasal özellikleri etkileyebilecek bir çeşit etkileşim ile sağlanabilir. Geçiş metalleri, periyodik tablodaki B grubundaki d ve f bloğu arasındaki elementleri ifade etmektedir. Bu metaller, elektron kabuklarındaki sondan bir önceki elektronları eksiktir ve bir yapı ya da katalizör oluştururken birden fazla değer gösterme eğilimindedir. ORR' lerde kullanılmak üzere geçiş metalleri içeren katalizörler için, değerli metal olmayan geçiş metalleri, Fe, Co, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn ve Mo literatürdeki ana metaller olarak tanımlanmaktadır. Literatürdeki geçiş metalleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiş ve aşağıda verilmiştir.

Çetinbaş ve arkadaşları ağırlıkça %30 PtNi katalizörüne bir membran elektrot düzeneğine (MEA) 0,092 mgPt/cm^2 yüklemesi ile oksijen indirgeme reaksiyonunu (ORR) kütle aktivitesini ve özgül aktivitesini sırasıyla 0,57 A/mgPt ve 986 μA/cm^2 olarak belirlemişlerdir. Düşük Pt yüklemesi, belirli bir alan için daha fazla katalitik aktivite gerektirmiş ve daha sonra yüksek akım yoğunluklarında aktif bölgeye giren madde taşıma ile de sınırlı kalmıştır. Bu durum uzun süreli dayanıklılık için katalizöre daha fazla yük getirecektir [63]. Kriston ve arkadaşları, deneysel olarak elektrokimyasal yüzey alanının (ECSA), kütle aktivitesinin (MA) ve spesifik aktivitenin (SA) yükleme azaldıkça arttığını yaptıkları çalışma sonucunda elde etmişlerdir [64]. Aktif yüzey alanının artışı, katalizör kullanımının artmasına bağlanmıştır. Aynı grup, bu daha önceki bulguları, yükleme

miktarını 0,4' ten 0,05 mgPt/cm^2' ye düşürmesiyle kütle aktivitesinin artmasına neden olduğunu doğrulamıştır, aynı zamanda da toplu taşıma direncinde de artış göstermiş olduğunu kanıtlamışlardır [65]. Bununla birlikte, platinin yakıt hücresinin çalışması esnasında yoğun katodik koşullar altında destek malzemesinden çözünmesi ve kümelenmesi muhtemel gözükmektedir. Pt' nin bu kararsızlığı nedeniyle, elektrokimyasal aktif yüzey alanı PEM yakıt hücresinin performansını azaltmaktadır. Bu sorunları çözmek ve yakıt hücresi maliyetini düşürmek için elektrokatalizörlerin etkinliğini ve dayanıklılığını arttırmak gerektiği görülmüştür. Son zamanlarda, Pt ve Co, Ni, Fe, Cu vb. gibi diğer metallerin alaşımları, Pt katalizörünün kısmen değiştirilmesi için incelenmiştir. Genellikle, bu ikili ve üçlü metalik katalizörler farklı atom oranları ile karbon destek üzerine kaplanmaktadır ve ORR için elektrokatalitik aktivite Pt katalizörleri için saf Pt' den daha yüksek olduğu çalışmada izlenmiştir. Geçiş metalli Pt katalizörlerinin elektrokimyasal etkinliği arttırdığı bildirilmiştir.

Daha yüksek ORR aktivitesi elde etmek için, katalizörün destek ve yüzey alanı üzerindeki parçacıkların eşit dağılımı gerekmektedir. Pt-Pt molekülleri arasındaki daha kısa mesafe, oksijen moleküllerinin daha iyi adsorpsiyonuna bağlı olarak bir elektrokatalizörün ORR aktivitesini arttırmaktadır [66].

Platin alaşımları, saf Pt katalizörlerine göre iki farklı avantaja sahiptir. Bunlardan ilki, iki metal arasındaki etkileşimler, bazılarının daha yüksek ORR aktivitesi ile sonuçlanan, malzemenin elektronik özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır [67]. Diğeri ise başka bir metalin eklenmesi durumunda, en azından yüksek katalitik aktivite ve dolayısıyla daha yüksek bir kütle aktivitesi (bir mg^{-1} Pt) tutarken, platin yükünün azalmasını sağlamaktadır [68-70]. Yapılan çalışmada ikili PtM katalizörleri, ORR aktiviteleri ve kimyasal korozyona toleransları bakımından dört kategoriye ayrılmıştır. Bunlar sırasıyla (i) çok aşındırıcı ve çok aktif (M = Fe, Co, V ve Mn), (ii) aşındırıcı ve yüksek derecede aktif (M = Zn, Cu, Mo ve Ni), (iii) kararlı fakat daha az aktif (M = Zr, Cr ve Ta), ve (iv) kararlı ve aktif (M = W ve Ti) [71]. Bu sınıflandırmaya dayanarak, her iki ikili katalizörün hazırlanması için ORR' ye karşı direnç ve aktivite karşılaştırılmasında çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Mukerjee ve arkadaşları geçiş metali ile alaşım oluşturan platinin Pt/C' ye kıyasla Pt d-bant boşluğunu arttırdığını ve bunu platinden geçiş metaline yük transferine bağladığını belirtmişlerdir [72-73]. Pt d-bant boşluğunun artması, Pt yüzey bölgelerinin kimyasal olarak emilmiş OH^- veya CO türlerine olan benzerliğini azalttığından, saf Pt ile karşılaştırıldığında daha yüksek oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) aktivitesine yol açtığı görülmüştür. Stamenkovic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Pt_3Ni' de ORR' nin saf Pt' den 90 kat daha hızlı olduğunu bulunmuştur [74]. Nørskov ve arkadaşları DFT hesaplamalarından elde edilen alaşımlardan yapılan metalik ORR katalizörleri üzerinde yoğunlaşmışlardır. Sonuçlar, Pt–M (M = Fe, Co, Ni, vb.) alaşımlarının, alaşım oluşum enerjilerinin hesaplanması ve Pt üzerindeki bir oksijen atomunun adsorpsiyon gücü hesaplamaları açısından saf Pt' den daha yüksek kararlılığa ve katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir [75].

Yapılan bir diğer çalışmada, ORR için Pt-Co elektrokatalizörlerinin kullanılmasının, PEM yakıt hücrelerinde yalnız platine göre hücre performansını artırabildiği de gözlenmiştir. Alaşımdaki Co içeriğinde Pt-Pt bağ mesafesine karşı ORR aktivitesine dayanarak, optimum Pt:Co atomik oranı yaklaşık 3:1 olarak belirlenmiştir [76]. Arico ve arkadaşlarına göre, alaşım elektrokatalizörlerindeki platin oksit miktarı, artan Co içeriği ile azalmıştır [77].

Dong ve arkadaşları tarafından alumina desteği kullanarak bir dizi PtM (M = Fe, Co, Cu, Ni, vb.) alaşım nanomalzemelerini hazırlanmış ve gözenekli $Pt_{79}Fe_{21}$-Al' in OİR' de yüksek performans ve dayanıklılık gösterdiklerini elde edilmiştir. Arzu edilen özellikler, yüksek spesifik yüzey alanına ve gözenekli yapıya bağlanmıştır [78]. Drillet ve arkadaşları Pt-Ni katalizörlerinin ORR aktivitesine odaklanan çeşitli çalışmalar yürütmüştür. Döner disk elektrotu vasıtasıyla 1 M H_2S0_4 içerisinde %30 Nikel ile alaşımlı Pt ve Pt' de elektrokimyasal oksijen azaltma reaksiyonunu incelemişlerdir. $Pt_{70}Ni_{30}$ katalizöründe, ORR' nin 1 $mA.cm^{-2}$' deki aşırı potansiyelinin saf Pt' den yaklaşık 80 mV daha düşük olduğunu bulunmuştur [79]. Toda ve arkadaşları oda sıcaklığında Ni, Co ve Fe ile birlikte Pt alaşımlarının perklorik asit çözeltisindeki ORR aktivitesini incelemişlerdir. Maksimum aktiviteler sırasıyla %30, %40 ve %50 oranında Ni, Co ve Fe içeriğinde gözlenmiştir [80].

Mukerjee ve arkadaşları, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde Pt:M = 3:1 atom oranındaki karbon destekli Pt-Ni ve diğer Pt-bazlı ikili alaşımlardaki oksijen

indirgenmesinin elektrolizini incelemişler. Saf alaşımlara kıyasla bu alaşım katalizörleri üzerindeki ORR aktivitesinin iki ila üç kat bir artışını bulmuşlar [81]. Antolini, oksijen indirgeme reaksiyonunda platinin katalitik aktivitesini daha da arttırmak için çeşitli seçilmiş geçiş metalleri tarafından oluşturulan üçlü katalizörlerin kabiliyetini gözden geçirmiştir. Pt-alaşım katalizörünün ya bimetalik ya da tri-metalik formda yüksek ORR katalitik aktiviteye sahip olabileceğini ve aynı zamanda katalizör maliyetini düşürebileceğini bildirmiştir [82].

PEM yakıt hücresi performansının değerlendirilmesinde bir başka önemli parametre, katalizör tabakasının iyonomer hacim fraksiyonudur. İyonomer ağı, protonlar için reaksiyon bölgelerine ulaşmada bir yol olarak ve oksijen gazı için ise bir yayılma ortamı olarak görev yapmaktadır. İyonomer, Pt ve karbon parçacıkları için bir bağlayıcıdır; bu nedenle, bu bileşenlerin her birinin analiz edilmesi gerekmektedir. Karbon bazlı malzemeler, dağılmış Pt parçacıkları için katalizör desteği olarak ve elektronları reaksiyon bölgelerine iletmek için kullanılmaktadır. Burada kullanılan elektrokatalizör desteği, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde en kritik bileşenlerden biridir bu da PEM ve gaz difüzyon tabakası arasında zımparalanmış katalizör tabakasını oluşturmaktadır. Elektrokatalizör destek malzemelerinin sadece katalitik nanoparçacıklar için kararlı yükleme alanları sağlaması değil, aynı zamanda sürekli gözenekli kanallar oluşturarak hem elektron hem de kütle transferi için yollar sağlaması gerekmektedir. Bu nedenle, katalizör desteği, PEM yakıt hücresi performansı ve dayanıklılığı için kritik bir rol oynamaktadır.

Belirli bir katalitik reaksiyonun hızını arttırmak için bir katalizör gerekmektedir ve Pt, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını katalize etmek için yakıt hücrelerinde hem anot hem de katot için kullanılan katalizör malzemesi olarak kullanılmaktadır [83]. Bununla birlikte, Pt katalizörleri düşük yüzey alanlarından dolayı ekonomik olarak uygun değildir, bu nedenle, yüksek katalizör aktif bileşen dağılımı elde etmek için destek malzemesinin katalizör yapısında kullanılması gerekmektedir. Katalizör desteği ile ilgili olarak, PEM yakıt hücrelerinde, karbon malzemeler, katalizör aktif bileşen dağılımını geliştirmek için genellikle katalizör destekleri olarak kullanılmaktadır. Karbon 60 veya C60, 1985' te grafite yüksek sıcaklık uygulayarak keşfedilmiştir [84]. Karbon atomları, karbon allotropları olarak adlandırılan birçok farklı düzenlemede birbirine bağlanabilmektedir.

Farklı morfolojideki karbon malzemeler çok çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır. Bir karbon destek ve platin (Pt) arasındaki etkileşim, Pt/C' nin elektro-katalitik özellikleri üzerinde büyük bir rol oynamaktadır. Bu etkileşim, Pt/C arayüzünde uygun fonksiyonel gruplar ve daha iyi kimyasal bağlantılar oluşturmak üzere karbon destek yüzeyini değiştirerek geliştirilebilmektedir [85]. İdeal ve aktif bir katalizör sentezleyebilmek için, uygun özelliklere sahip bir karbon destek, korozyona dayanıklı ve yüksek derecede elektriksel olarak iletken olmalı ve istenen bir su tutma kapasitesine (hidrofilik karakter) gibi özellikleri dikkate alınmalıdır. Çünkü desteklenmiş katalizörlerin hazırlanma yöntemi yakıt hücrelerinin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Karbon, Pt veya Pt alaşımlı nanoparçacıkların yapılandırılması ve uygun bir şekilde dağılması için yüksek yüzey alanlı bir substrat görevi gören önemli bir destek malzemesidir, böylece düşük metal yüklemeli Pt katalizörleri yakıt hücresinin çalışması için kullanılabilmektedir. İyi kristalliği ve yüksek özgül yüzey alanına sahip karbon malzemelerinin Pt parçacıklarının maksimum dağılımını sağlayabildiği ve aynı zamanda daha iyi yakıt hücresi performanslarına katkıda bulunabilecek elektron transferini arttırdığı bildirilmiştir [86].

Destek malzemelerinin seçimi, PEM uygulamalarında katalizör karakteristikleri, performans, uzun ömür ve maliyet için bir belirleyici olarak kabul edilmektedir. Çeşitli karbon desteklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve PEM yakıt pillerinde desteklenen Pt veya Pt alaşımlı katalizörlerinde kullanıldığında ortaya çıkan etkilere dayanarak seçim kıstasları şu şekilde özetlenebilmektedir:

1) Yeterli elektriksel iletkenlik: Yüksek elektriksel iletkenlik, destek malzemeleri için temel bir gerekliliktir. Çünkü iletken bir destek, elektronların desteğin Pt veya Pt alaşımlı katalizör ve elektrot arasındaki elektron akışını desteklemek için 0,1 S cm^{-1} değerinden daha büyük bir iletkenliğe sahip olması gerekmektedir [87].
2) Geniş yüzey alanı: Yeterli yüzey alanına sahip bir destek, ince hücre dağılımı ve Pt veya Pt alaşımlı katalizörlerin yüksek oranda kullanılması ve yakıt hücresi çalışması sırasında verimli katalitik aktivite göstermesine izin verecek kadar büyük bir substrat olarak işlev görebilmektedir. Literatüre göre, bir desteğin yüzey alanı 100 m^2/g' dan büyük olması gerekmektedir [88].
3) Elektrokimyasal korozyona karşı yüksek direnç: Elektrokimyasal korozyon genellikle, destek ile bir elektrolit çözeltisi arasındaki ara yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonlar

vasıtasıyla meydana gelmektedir. Pt/C için önerilen elektrokimyasal korozyon mekanizması, karbon oksidasyonunu ve Pt parçacıklarının çözünmesini ve topaklanmasını içermektedir [89-90]. Bu nedenle, elektrokimyasal korozyona karşı yüksek direnç, desteklenen Pt ve Pt alaşımlı PEM yakıt hücresi katalizörlerinde kullanım için gelişmiş destek malzemelerinin gerekli bir özelliğidir. İstenilen direnci olan malzemelerin örnekleri, 1 M sülfürik aside 0 ile 2,0 V arasında SHE (Standart Hidrojen Elektrodu)' ye karşı hiç bir oksidasyon tepesi göstermeyen Magnéli-faz titanyum oksitlerdir [91-92].

4) Uygun gözeneklilik ve gözenekli yapı: Gözenekli yapı, yakıt hücresi katalizörlerinin elektrokimyasal performansındaki belirleyici faktörlerden biridir, çünkü ilgili parametreler - gözenek bağlanabilirliği, gözenek büyüklüğü dağılımı ve gözenek uzunluğu - yalnızca yakıt akışını değil iyon taşıma direncini ve difüzyon mesafesini de etkilemektedir. Böylelikle katalitik aktivitenin azalmasını ve bunun sonucunda düşük yakıt hücresi performansının doğrudan nedenleri olabilmektedir. Her ne kadar PEM yakıt hücresi katalizörlerinde destek malzemeleri için minimum gözeneklilik değeri belirlenmemiş olsa da, yalnızca mikro-gözenekli (<2 nm çapındaki gözenekler) destek malzemelerinin yakıt hücresi işlemi sırasında Pt veya Pt-alaşım aktif bölgelerinin kullanımında etkili bir rol oynayamayacağıdır. Kullanılması beklenen gözenek yapılar, mezo gözenekleri (2-50 nm) ve makro gözenekleri (> 50 nm) içeren hiyerarşik bir gözenekli yapı olmaktadır.

5) Asidik veya alkalin ortamlarda güçlü kararlılık: Asidik ve alkalin PEM yakıt hücreleri için, destek materyali asidik veya alkalin ortamlarda 25–200 °C sıcaklık aralığında çözülemez olduğu görülmüştür. Kararlılık, ilgili ortamda bir çözünürlük testi kullanılarak değerlendirilebilir. Literatüre göre asidik veya alkali bir ortamda 24 saat sonra ağırlıkça %5 ağırlık kaybı, önerilen maksimum değer olarak yer almaktadır [93].

6) İyi proton iletkenliği: Destek malzemesinin proton iletkenliği, Pt-alaşımlı katalizörlerin katalitik aktivitesinin ve bunların yakıt hücresi performansının arttırıldığını göstermiştir, çünkü proton iletimi, aktif elektrokatalizör bölgesi ve iyonomer membranı arasında taşınabilmektedir. Aynı zamanda PEM' deki ohmik düşüşün azaltılması ve destek malzemesi yoluyla proton transferinin arttırılmasını da proton iletkenliği ile sağlanmıştır. Araştırma sonuçları, destek materyali seçerken kullanılabilecek belirli bir iletkenlik değeri vermemiştir.

7) Elektrotlarla iyi uyumluluk: Dağılmış Pt veya Pt alaşımlı nanoparçacıklara sahip bir destek, diğer elektrot malzemeleriyle uyumluluğu korumak ve gaz yakıtı, elektrolit ve elektrot arasında iyi bir üç faz sınırı oluşturmak için bu parçacıklara iyi yapışması gerekmektedir [94].

8) Su basmasını önlemek için iyi su kullanımı: Su basması, elektrotun katalizör tabakasında, özellikle de suyun üretildiği katotta bir problemdir. Katalizör desteği, suyu işlemek ve böylece taşmayı önlemek için gerekli fizikokimyasal özelliklere sahip olmalıdır. Destek içindeki bir gözenekli yapının, katalizör katmanına iyi su tutma kabiliyetleri verdiği bulunmuştur [95].
9) Destek ve katalizör arasındaki güçlü etkileşim: Destek ve katalizör arasındaki etkileşim yük transferini ve Pt veya Pt alaşımının elektronik yapısını etkileyebilmekte, bu durum da daha iyi katalizör performansı ve Pt yüklemesinin katalizör tabakasında düşük olmasına rağmen katalizör kaybının azalmasına neden olabilmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde uygulama gereksinimlerini karşılamak için yüzey alanlarına ve gözenek boyutlarına, parçacık şekline ve boyut dağılımına göre tanımlanmış gözenekliliğe sahip karbon malzemelerin tasarlanması gerekmektedir. Yüksek yüzey alanlı karbon, genellikle yüksek katalizör dağılımına neden olurken, yüksek gözenekli karbon, gaz halinde ve sıvı girenlerin ve ürünlerin kütlesel taşınmasını kolaylaştırmaktadır. Platin oksijen azaltma reaksiyonu için yeterince yüksek aktivite sağlayan bilinen katalizör malzemedir. Kullanılan değerli metal miktarını azaltmak için, platin genellikle nano parçacıklar halinde karbon üzerinde desteklenmektedir. Bu dağılım, düşük katalizör yüklerinde yüksek katalizör yüzey alanlarına izin vermektedir. Bununla birlikte, karbon destekli katalizörler, katalizör parçacık yumaklaşmasına duyarlıdır. Yüksek performanslı, düşük yüklü elektrotların bir başka önemli dezavantajı, PEM katot koşulları altında karbonun termodinamik dengesizliğinde yatmaktadır [96]. Genel olarak karbon aşınması olarak adlandırılan karbon desteğinin oksidasyonu, aktif yüzey alanı hızındaki kayıp ve gözenek morfolojisi ve gözenek yüzey özelliklerinin değişmesi nedeniyle performansın düşmesine neden olabilmektedir. Elektrotun, yüksek hücre potansiyellerindeki katot gibi yüksek elektrokimyasal potansiyellere maruz kaldığı koşullar altında destek bozunması başlatılabilmektedir.

Karbon karası destekli platin parçacıkları (Pt/C), günümüzde yakıt hücreleri için son teknoloji katalizör olmaya devam etmektedir, ancak bunlar bir PEM yakıt hücresinin uzun vadeli performansını etkileyen materyal sınırlayıcı zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Katalitik metal, özellikle de Pt, karbon oksidasyonunu katalize etmekte ve karbon oksidasyonu Pt topaklaştırmasını daha da hızlandırmaktadır. Karbonun, PEM yakıt hücresi çalışma koşulları altında yüzey oksitler ve CO/CO_2 oluşturmak için elektrokimyasal

oksidasyona uğradığı bilinmektedir. Karbon desteğinin önemli derecede yükseltgenmesinin, karbon korozyonunun neden olduğu Pt parçacıklarının kaybı ve/veya birikmesi nedeniyle bir PEM yakıt hücresinin performansını düşürmesi beklenmektedir. Oksijen içeren grupların (örneğin karboksil, karbonil, hidroksil, fenol, vb.) karbon yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda ve/veya katalizörlerin iletkenliğini azaltan yüksek potansiyellerde oluşturulabileceği ve destekle etkileşimini zayıflatıp Pt topaklaşmasını hızlandırmaktadır, bu da PEM yakıt hücresinin performansını büyük ölçüde etkilemektedir [97]. Yüzey oksidasyonu aynı zamanda yüzeyin ıslatıla bilirlik oranına da artırabilir, bu da gözeneklerin gaz taşınımını engelleyebilecek sıvıyla dolması daha mümkün hale geldiğinden gaz geçirgenliğinin azalmasına neden olabilmektedir [98]. Karbon korozyonu, elektrot tabakasının kalınlığını azaltarak (karbon kütle kaybının bir sonucu olarak) elektrot direncini de artırabilmekte, bu da PEM yakıt hücresi istifinin akım toplayıcısı ile elektriksel teması azaltmaktadır [99]. Karbon aşınması, Pt parçacıklarının birleşmesini kolaylaştırarak elektrokimyasal aktif yüzey alanı kaybından sorumlu olabilmektedir. Nitekim CO_2' nin salınmasıyla karbonun amorf kısmının kaybı, Pt parçacıklarının daha az etkileşime sahip olduğu grafit kısmın oranını arttırmaktadır [100]. Ayrıca, karbon korozyonu, gözenekliliğin değişmesine, iyonomer dağılımına ve su yönetimi sorunlarına yol açan aktif katman kalınlığının azalmasına neden olmaktadır.

Karbon malzemenin PEM yakıt hücreleri dahil sulu asit elektrolitler içindeki korozyon reaksiyonu şu şekilde genelleştirilmiştir:

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad E° = 0{,}207\ V \tag{2.7}$$

Çeşitli formlarda, karbon 0,2 V' nin altında termodinamik olarak kararlıdır ve bu potansiyelin üzerinde kinetik olarak kararlıdır, bu durum daha yüksek potansiyellerde karbonun termodinamik olarak kararsız olduğu ve kolayca yükseltgenebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, bu sınırlama, yakıt hücresi uygulamalarında uygulanan yüksek potansiyele dayanabilen karbonun kendisinin oksidasyon süreci ile üstesinden gelinebilmektedir [101]. Bazı araştırmacılar, bir katalizör desteğinin, katalizör yüklemesini destek yüklemesine göre artırarak korozyona daha dayanıklı hale getirilebileceğini önermiştir. Bu durumda, katalizör altta yatan karbon desteğini korozyondan korumaktadır. PEM katalizörleri için bir destek olarak kullanılan karbon siyahının daha yüksek potansiyellerde (0,8 volttan, standart hidrojen elektrotundan daha büyük) kolayca okside

olduğu ve karbon karasının korozyonunun Pt nanoparçacıkların varlığında arttığı iyi bilinmektedir. Bu, Pt' nin topaklanmasından ayrılmasına yol açmaktadır. PEM yakıt pillerinde Pt ve Pt alaşım katalizörleri için en yaygın kullanılan karbon destek malzemeleri Vulcan XC-72, Black Pearls 2000, Ketjen EC 300J ve Ketjen EC 600JD' dir [102-103]. Katalitik aktiviteyi, kararlılığı ve platinin ikili ve üçlü katalizörlerinin kullanımını arttırmak için, yüksek yüzey alanlı karbon siyahı parçacıklarının, aktif bileşenin dağılımını tercih eden geniş özel yüzey alanlarından, iyi elektrik iletkenliğinden dolayı elektrokatalizör desteği olarak en iyi seçenek olduğu düşünülmüştür. Bazı fiziksel özellikleri ile birlikte yaygın olarak kullanılan karbon destek malzemeleri, Çizelge 2.2' de listelenmiştir.

Çizelge 2.2. PEM yakıt hücresinde kullanılan bazı karbon destek malzemeleri [104]

Karbon Destekler	Tedarikçi	Karbon Tipi	BET Yüzey Alanı(m^2/g)	DBP Adsorpsiyon (birim)[a]
Vulcan XC-72	Cabot	Fırın siyahı	250	190
Black Pearls 2000	Cabot	Fırın siyahı	1500	330
Ketjen EC300J	Ketjen Black International	Fırın siyahı	800	360
Ketjen EC600JD	Ketjen Black International	Fırın siyahı	1270	495
Shawinigan	Chevron	Asetilen siyahı	80	-
Denka Black	Denka	Asetilen siyahı	65	165

DBP[a]: Dibütil ftalat sayısıdır ve karbon boşluğu hacminin ölçüsüdür.

Karbon siyahları özellikle Vulcan XC-72 birçok çalışmada ve ticari uygulamalarda yakıt hücreleri için Pt ve Pt alaşımlı katalizörleri için en yaygın kullanılan destek olarak gösterilmektedir. Yüksek yüzey alanı (Vulcan XC-72 için ~250 m^2/g), düşük maliyetli ve

karbon siyahlarının kolay bulunabilirliği, yakıt hücresinin genel maliyetini azaltmaya yardımcı olmaktadır.

Vulcan XC-72, başlangıç malzemesinin bir fırına beslenmesi ve sınırlı miktarda oksijen varlığında yaklaşık 1400 °C' de yakılması sonucu elde edilen bir yağ ocağı karbon siyahı materyalidir ve yüksek korozyon direncine sahiptir.

Son zamanlarda yakıt hücrelerinde kullanılan mezo gözenekli karbonlar, yakıt hücresi elektrotlarındaki katalitik destek potansiyelleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Mezo-gözenekli karbon destek malzemeleri, yüksek yüzey alanı ve iletkenlik sağlayan 2-50 nm' lik gözenek çapına sahip gözenekli karbon malzeme sınıfıdır. Yüksek özgül yüzey alanına, geniş gözenek hacmine ve kontrol edilebilir gözenek boyutuna sahiptir. Yüksek özgül yüzey alanı yüksek oranda dağılmış metal parçacıkların oluşmasına ortam sağlar, yüksek derecede birbirine bağlı mezo-gözenekli yapısı ise aktif alanların etrafında açık bir ağ sağlar ve reaktifler ile yan ürünlerin etkili bir difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Bununla birlikte, sadece az miktarda yüzey oksijen grubu içerirler, ancak yüzey kimyası, fonksiyonel gruplar oluşturmak için gaz veya sıvı fazdaki oksidasyon işlemleriyle kolayca değiştirilebilir. Bu karbon malzemeler PEM yakıt hücrelerinde Pt desteği olarak kullanılmıştır. Her durumda, mezo-gözenekli karbon üzerinde desteklenen katalizörler, ticari katalizörün daha yüksek elektrokimyasal alan gösterdiği ve Pt parçacık boyutunun, mezo-gözenekli karbon üzerinde desteklenen katalizörlerden daha küçük olduğu durumlarda bile, ticari olandan daha yüksek elektrokimyasal performans sergilemiştir. [105]. Sonuç olarak, karbon nanotüpler, mezo-gözenekli karbon ve karbon nanofiberler üzerinde yapılan detaylı çalışmalar, katalizör verimliliğinin artması ve katalizörün yüksek elektrokimyasal yüzey alanı gibi avantajlar ortaya koymuştur. Bu özellikler, katalizör yüklerini azaltmak için oldukça arzu edilmektedir. Böylece toplam yakıt hücresi maliyetini düşürülmektedir.

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresi katodundaki ORR (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu) elektrokatalizinde kullanılabilecek, Platin ve Fe, Ni, Co metalleri kullanarak destek malzemesi olan karbonların üzerinde Pt’ nin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin sentezlenmesiyle aktivitesi yüksek literatüre katkıda bulunabilecek yüzey dağılımın iyi olduğu yüksek elektrokimyasal alana sahip katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

PEM yakıt pili anodunda, elektron ve proton üretmek için hidrojen oksitlenir ve dış devre yoluyla katoda aktarılır. Katotta su üretmek için protonlar ve elektronlar reaksiyona girer ve bu durumda oksijen azalır. Anot ve katot elektrotları, hidrojen yükseltgenme reaksiyonunun (HOR) ve oksijen indirgenme reaksiyonunun (ORR) reaksiyon hızlarını arttırmak için karbon karası desteği üzerinde dağılmış Platin bazlı partiküllerden oluşmaktadır. HOR' un Platin üzerindeki reaksiyonu son derece hızlıdır. Öte yandan, katotta ORR' nin en iyi Pt bazlı katalizörde bile yavaş reaksiyon kinetiği, istenilen yakıt hücresi performansını göstermesi için çok daha yüksek Platin yüklemesi gerektirmektedir. Platinin pahalı bir metal olmasından dolayı katalizörlerde Pt yüklemesinin azaltılması, geçiş metallerin yapıya eklenmesi ile iyileştirilmesi ve katalizörlerin dayanıklılığının artması, PEM yakıt hücreleri için yüksek katalizör maliyetlerinin düşürülmesine yönelik mevcut yaklaşımlardan bazılarıdır. Araştırmalar ışığında bu çalışmada ORR reaksiyonunun elektrokatalizinde kullanılacak olan Platinin Fe, Ni ve Co ile oluşturacağı ikili ve üçlü katalizörlerin sentezi amaçlanmıştır. İki farklı karbon destek türüyle (mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72) PEM yakıt hücresi katodunda kullanılmak üzere, emdirme ile birlikte çöktürme yöntemleri kullanılarak katalizörlerin sentezlenmesine ve karakteristik özelliklerinin incelenmesine karar verilmiştir. Böylelikle katalizörün karakteristik özelliklerinin değişmesinin ORR reaksiyonu aktivitelerine olan etkisi belirlenmiştir.

Katalizörlerin Adlandırılması

Hazırlanan katalizörler genel olarak $PtM_1M_2M_3$ / KD - Y şeklinde ifade edilmektedir. İki metal ile hazırlanan katalizörlerde sadece M_1 metali, üç metal kullanılan katalizörlerde M_1 ve M_2 metalleri, dörtlü katalizörlerde ise M_1, M_2, M_3 metalleri bulunmaktadır. Bu metaller Fe(demir), Co(kobalt) ve Ni(nikel) geçiş metalleridir. KD kısaltması kullanılan karbon desteği ifade etmektedir. Mezogözenekli karbon desteği için MC kısaltması, Vulcan XC-72 karbon desteği için VXC kısaltması kullanılmıştır. Y kısaltması ise katalizör hazırlama yöntemlerinden hangisinin kullanıldığını ifade etmektedir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için BÇ, emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için E kısaltması kullanılmıştır. Örneğin, emdirme yöntemiyle hazırlanmış mezogözenekli karbon desteği kullanılmış platinin demir metali ile ikili katalizörü için PtFe/MC-E şeklinde

adlandırılması yapılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Vulcan XC-72 karbon desteği kullanılmış platin ile nikel ve kobalt metallerinin üçlü katalizörü için PtNiCo/VXC-BÇ şeklinde adlandırılması yapılmıştır.

3.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada Pt, Fe, Ni, Co metalleri ile Vulcan XC-72 ve mezogözenekli karbon destekleri kullanılarak Çizelge 3.1' de gösterilen bileşen oranlarında farklı kombinasyonlardaki katalizörler sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörlerin kütlesel bileşen oranları

İkili Katalizör	Oran, Pt:M_1	Pt	Fe	Ni	Co	KD
PtFe/KD-Y	1:1	10	10	-	-	80
PtNi/KD-Y	1:1	10	-	10	-	80
PtCo/KD-Y	1:1	10	-	-	10	80
Üçlü katalizör	Oran, Pt:M_1:M_2	Pt	Fe	Ni	Co	KD
PtFeNi/KD-BÇ	1:1:1	6,67	6,67	6,67	-	80
PtNiCo/KD-BÇ	1:1:1	6,67	-	6,67	6,67	80
PtFeCo/KD-BÇ	1:1:1	6,67	6,67	-	6,67	80
Dörtlü katalizör	Oran, Pt:M_1:M_2:M_3	Pt	Fe	Ni	Co	KD
PtFeNiCo/KD-BÇ	1:1:1:1	5	5	5	5	80

Katalizörlerin sentezinde kullanılan başlangıç kimyasalları Çizelge 3.2' de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firmaları

Malzemeler	Üretici Firma
$H_2PtCl_6.6H_2O$, Kloroplatinik asit	Acros Organics
$Fe(NO_3)_3.9H_2O$, Demir (III) nitrat nonahidrat	Carlo Erba Reagents
$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, Nikel (II) nitrat hekzahidrat	Merck
$Co(NO_3)_2.6H_2O$, Kobalt (II) nitrat hekzahidrat	Merck
Vulcan XC72R	Cabot
Carbon, mesoporous, Mezogözenekli karbon	Sigma Aldrich
NaOH, Sodyum hidroksit	Sigma Aldrich

Emdirme yöntemi:

Hesaplanan kütlesel oranda (%80 karbon destek, %20 metal) karbon desteklere (mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72) metal tuz çözeltileri emdirilmiştir. Sentezlenen katalizör türlerine göre başlangıç metal tuz çözeltileri olan $H_2PtCl_6.6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ ve $Co(NO_3)_2.6H_2O$ kimyasallar kullanılmıştır. Emdirme işleminde 50 mL deiyonize suyun içerisine sentezlenecek olan katalizörün metal tuzları hesaplanan miktarda konularak oda sıcaklığında 3 saat karıştırılmış, daha sonra 60˚C' de etüvde bir gece boyunca kuruması için bekletilmiş daha sonra da 100 ˚C' de etüvde bir defa daha kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen katalizör örnekleri havanda ezilip, öğütülerek ince toz haline getirilmiştir. Kül fırınında 500˚C' de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi:

Hesaplanan kütlesel oranda (%80 karbon destek, %20 metal) katalizörleri hazırlamak için karbon destek malzemeleri (mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72) ile hesaplanan miktarlardaki metal tuz çözeltileri olan $H_2PtCl_6.6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ istenilen kütlesel oranda toplam sulu çözelti konsantrasyonunun 0,1M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti karıştırıcıya karıştırmaya konulmuştur. Çözelti, 1M Na_2CO_3 çözeltisi pH=10 olana kadar damla damla eklenmiştir. Çökme tamamlanıp süzme işleminden sonra elde edilen süzüntü berrak renkte olmayıp Platin' in katalizöre değil tamamen süzülen kısımda olduğu böylece ayrıştığı gözlenmiştir. Bu durum Platin kaybına neden olduğu için Na_2CO_3 yerine NaOH çözeltisi kullanılarak pH değeri 10 olana kadar damla damla (10mL/dk) çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra istenilen pH değerine ulaşan çözeltiye 1 gece boyunca karıştırıcıda yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden sonra çözeltiyi fazla iyonlarından uzaklaştırmak için 60 ˚C sıcaklıktaki deiyonize su ile yıkanmıştır ve 100˚C' de 1 gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Elde edilen katalizörler ezme eleme işleminden geçtikten sonra kül fırınında 500 ˚C' de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için X-Işını kırınım deseni analizi (XRD), N_2 fizisorpsiyon, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometre (EDS) analizleri yaptırılmıştır. Analizler proje kapsamında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. XRD analizi

X-ışını difraksiyonu (XRD) ölçümleri bir fiziksel karakterizasyon yöntemi olup doğada bulunan haliyle veya sentezlenmiş olan maddelerin kimyasal yapısı ile kristalografisi hakkında bilgi vermektedir. X-ışınları malzeme ile etkileşim haline geçtiğinde elektronların yardımıyla saçılmaya uğradıkları için minimum ve maksimum diye belirtilen pikler vermektedirler. Böylelikle X-ışınlarının kırarak oluşturduğu bir desene sahip olurlar. Bu analiz, kafes yapısal parametreleri vasıtasıyla katalizörlerin kristal fazlarını tanımlamak ve parçacık boyutunu hesaplamak için kullanılır. X-ışını difraksiyonu analizinde parametre hesabı için çeşitli denklemler bulunmaktadır. Debye-Scherrer denklemiyle kristal yapının parçacık boyutu hesabı için aşağıda verilen denklem kullanılmaktadır:

$$d = \frac{0{,}9\lambda_{K\alpha 1}}{B_\theta \cos\theta_{max}} \tag{3.1}$$

d: ortalama parçacık boyutu
0,9: Scherrer sabiti
$\lambda_{K\alpha 1}$: ışın kaynağının dalga boyu (Cu Kα için λ= 1,5418 Å)
B_Θ : maksimum şiddeti veren pikin yarı yolda genişliği (radyan cinsinden)
Θ_{max}: pikin tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısı

Bir diğer eşitlik olan Bragg eşitliğinde düzlemler arası mesafeyi ve kafes parametreleri aşağıdaki denklem üzerinden hesaplamaktadır:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{3.2}$$

d: düzlemler arası mesafe
h, k, l: kristalografi indisleri ve a: kafes parametresi

Katalizörlerden alınan ölçümler 2θ=10° ve 90° arasında incelenmiştir. ODTÜ Merkez Laboratuvarı' nda bulunan Rigaku Ultima-IV model bir difraktometre ile 1,5418 Å dalga boyundaki Cu-Kα ışın kaynağı kullanılmıştır.

3.2.2. Döngülü voltametre analizi

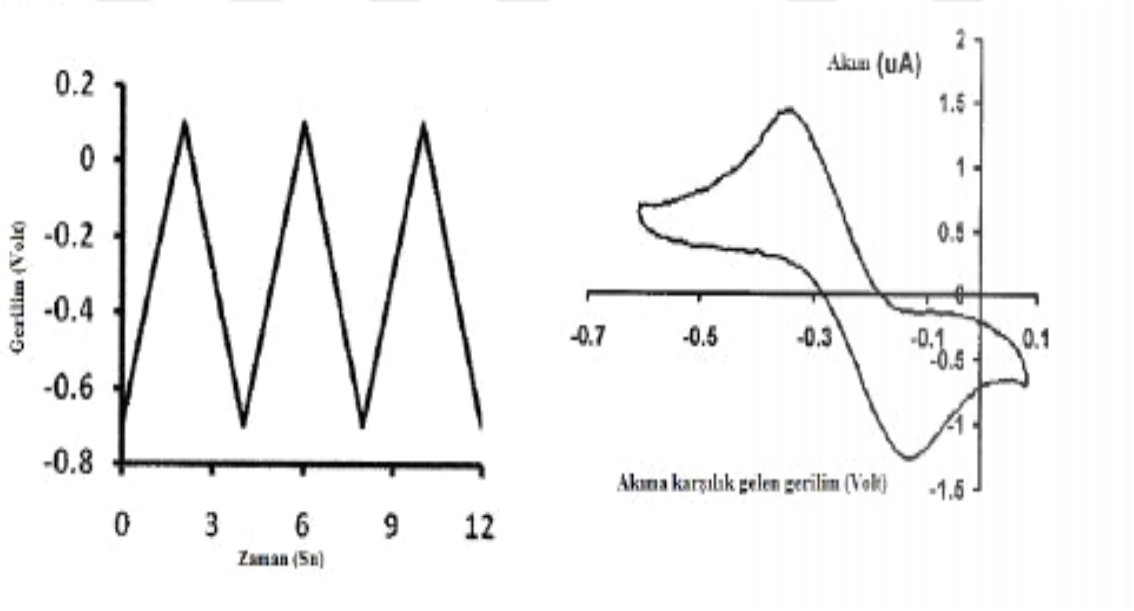
Bir elektrokimyasal hücreye denge halindeyken dışarıdan herhangi bir gerilim uygulandığı zaman, hücre baştaki denge durumuna dönmek isteyecek ve böylece bu sistemde elektrot tepkimesi gerçekleşecektir bir başka deyişle sistemden akım geçmiş olacaktır. Voltametre uygulamasında bu yöntem kullanılarak hücredeki çalışma ve karşıt elektrot arasında zaman değişkeni ile gerilim değişkenine karşı bir akım değeri ile indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli ölçülmektedir. Döngülü voltametre (CV) denilen bu teknik bir potansiyodinamik elektrokimyasal ölçüm türüdür. Döngülü voltametre düzeneğinde, elektrot potansiyeli doğrusal olarak zamana karşı değiştirilmektedir. Doğrusal taramalı voltametresinden farklı olarak, bir döngülü voltametre çalışmasında ayarlanan potansiyele ulaşıldıktan sonra, çalışma elektrotunun potansiyeli başlangıç potansiyeline geri dönmek için ters yönde tarama yapılmaktadır. Çalışma elektrotundaki akım, uygulanan voltaja (çalışma elektrotunun potansiyeline) karşı, döngüsel voltamogram çizimini vermektedir. Döngülü voltametre genellikle bir analitin çözeltideki veya elektrot üzerine emdirilmiş bir molekülün elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır.

Döngülü voltametrede kullanılan elektrotlar; çalışma, referans ve karşıt elektrotlardır. Çalışma elektrotu olarak mikro ve yarı mikro elektrotlar tercih edilmektedir. Referans elektrot; genellikle gümüş /gümüş klorür (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel (SCE) den yapılmıştır. Sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir. Karşıt elektrot; aynı zamanda iletken elektrot olarak da bilinmektedir. Karşıt elektrotun görevi belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım sağlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir [106].

Döngülü voltametrede, elektrot potansiyeli döngüsel fazlarda zamana karşı doğrusal olarak yükselmektedir. Bu fazların her biri sırasında zaman içindeki voltaj değişim hızı, tarama hızı olarak bilinir. Çalışma elektrotu ve referans elektrot arasında potansiyel ölçülürken, akım çalışma elektrotu ve karşı elektrot arasında ölçülür. Bu veriler mevcut (i) uygulanan

potansiyele göre (E, genellikle 'potansiyel' olarak adlandırılır) olarak çizilir. Potansiyel, çalışma elektrotuna uygulandığında hücre içindeki elektro-aktif maddeler indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline ulaşacağından elektrot yüzeyinde bulunan madde hızlı bir şekilde tükenmeye başlar. Böylece çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım artmaktadır.

Meydana gelen yüzey-çözelti derişim farkından dolayı çözeltiden elektrot yüzeyine doğru bir kütle aktarımı gelişmektedir. Kütle aktarımı sadece difüzyon ile oluşmaktadır. Bu yüzden akımdaki azalım pik şeklinde eğrileri meydana getirmektedir. Oluşan bu pikin tepe noktasına "redüksiyon pik" denilmektedir. Ortaya çıkan akım potansiyel eğrileri tersinir bir tepkime olması durumunda taramanın yönlerinde indirgenme diğer yönde yükseltgenme olacağı için bu pikler anodik ve katodik şekilde elde edilmektedir. Bu oluşan piklerin yükseltileri birbirine eşit olup potansiyeller arasındaki fark ise 0,0591/n`e eşittir. Reaksiyonun tersinirliği azaldıkça pikin yüksekliği azalır ve tersinmez durumda kaybolmaktadır. Böylece gerçekleşen tepkimenin tersinirliği hakkında bilgi edinilebilir [107].

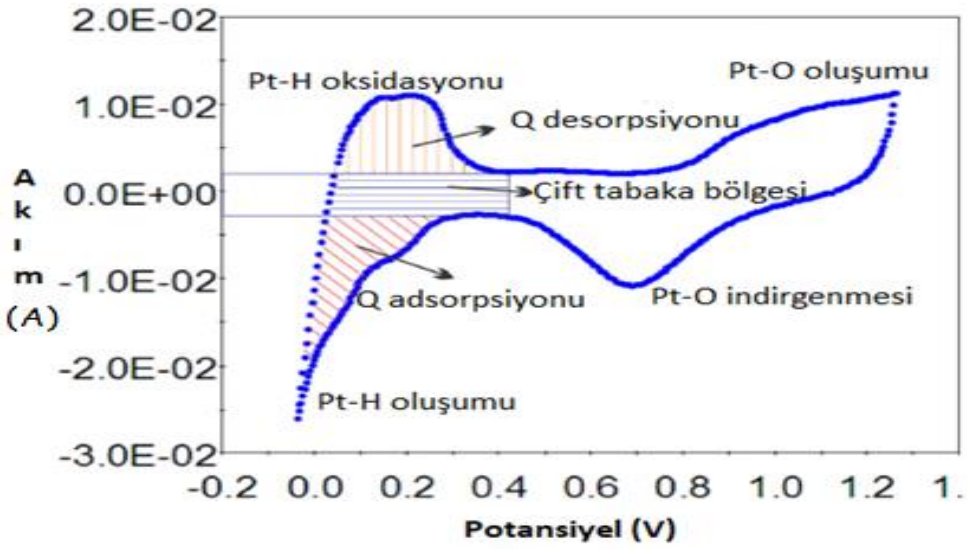


Şekil 3.1. Döngülü voltametrede gerilim zaman grafiği [108]

Döngülü voltametrede çözeltinin yüzeye tutunup tutunamadığına, o sistemdeki verilen gerilim değerlerine göre indirgenip yükseltgenmesine, elektrot tepkimesinin tersinirliğine ve tepkimedeki ürünlerin kararlılığı gibi birçok sonuca ulaşılabilmektedir. Bu yöntem

kullanılarak elektrotun elektrokimyasal özelliklerinin tanımlamada bazı elektrokimyasal reaksiyonlara göre katalizörlerin katalitik etkinliğini yorumlamada yardımcı olmaktadır. Bu fiziksel aktivite analiz yönteminde hidrojen; katodik taramada adsorbe edilir, indirgenir; anodik taramada okside edilir, yükseltgenir.

Şekil 3.2' deki voltamogramda ideal bir döngülü voltametre eğrisi görülmektedir. Deney çalışmaları sırasında CV düzeneği kullanılarak indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının görülmesi beklenmektedir.



Şekil 3.2. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki Pt / C katalizörünün tipik bir CV eğrisi [109]

Deneyin Yapılışı

Voltametre analizinde anodik tarama yönünde pozitif bir artış varsa oksit türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Böylelikle oksijen molekülleri absorbe edilmeye bir başka deyişle indirgenmeye başlamıştır. Oksijen indirgenmesi, elektrot yüzeyindeki oksit türlerinin indirgenmesiyle katodik tarama yönünde oksijenin absorbe edilmesi için uygun hale getirilmesine kadar artmaktadır. Döngülü voltametre analizinde katalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyonu aktiviteleri ölçülmektedir. Çalışma elektrotunun yüzeyi ince film tabaka halindeki katalizör ile kaplanıp, üzerinde uygulanan potansiyel değerlerine göre indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ve akım değişimleri incelenip kaydedilir. 0,013 g tartılan katalizör örneği 200 µl nafion ve 250 µl su ile hazırlanıp çalışma elektroduna

yerleştirilir. 15 dakika boyunca oksijeni uzaklaştırmak için azotla doygun hale getirilmiş 0,5M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde yerleştirilmiş düzenekte döngülü voltagramlar kaydedilmiştir. Ölçümler Pine marka AFCBP1 model bipotansiyostat ve üç elektrotlu tek hazneli reaksiyon hücresi kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE, Hg/Hg_2Cl_2), karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak ise ince film halinde kaplanmış katalizör kullanılmıştır. Potansiyel taraması -0,2 V ile 1,0 V arasında ileri daha sonra geri yönlü olmak üzere 50mV/s tarama hızında gerçekleşmektedir.

Platin yüzeyinde yük alış verişi içeren her kimyasal olay, yükseltgenme ve indirgenme, reaksiyon hızı ile orantılı şiddette bir akım oluşturur. Bu analiz yöntemi ile elektroaktif yüzey alanı (ESA), OİR kütle aktivitesi ve özgül aktivite belirlenmektedir. Platin çalışma elektrotunun elektrokimyasal yüzey alanı, 15 dakika boyunca azot gazı geçirilmiş 0,5 M sülfürik asit çözeltisi koşullarında döngülü voltametrelerde negatif potansiyel taramasındaki hidrojen adsorpsiyon yükü (Q_H) kullanılarak Eş. 3.3' ten hesaplanmıştır.

$$ECSA_{Pt}(m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left[\frac{Q_h(mC)}{0{,}21(mC/cm^2Pt)xL_{Pt}(g_{Pt}/cm^2)xA_{geo}(cm^2)}\right]10^4 \quad (3.3)$$

Q_h: Toplam yük miktarı (mC)
L_{Pt}: Çalışma elektrotuna yüklenen Pt miktarı ($g_{Pt}cm^{-2}$)
A_{geo}: Camsı karbon elektrotun geometrik yüzey alanı (cm^2)
0,21 değeri ise tek bir hidrojen atomunun platin yüzeyinden uzaklaştırılması ile gerçekleşen yük alış verişi olup sabittir ve birimi mC/cm^2' dir.

Bir elektrokimyasal reaksiyonda, bir Tafel grafiğinden çizilen bilgiler (değişim akım yoğunluğu, aşırı-gerilim) katalizörün aktivitesini tanımlamaktadır. Bu parametrelerin zorlukları ve belirsizlikleri nedeniyle, yakıt hücrelerinin katalizör aktivitesini tanımlamanın farklı yollarına gidilmiştir. Örneğin, kütle aktivitesi ve spesifik aktivite değerler hesaplanarak katalizörün aktivitesi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Kütle aktivitesi şöyle tanımlanır:

$$A_k = \frac{i_{0,7V}}{M_{Pt}} \quad (3.4)$$

Burada,

A_k: Katalizörün kütle aktivitesi (mA/mgPt)

$i_{0,7V}$: 0,7 V' deki akım yoğunluğu (mA)

M_{Pt}: Katalizördeki Pt' nin kütle miktarı (mgPt)

Kütle aktivitesi reaktif olarak elektrolitte doymuş oksijen altında ölçülmüştür. Kütle aktivitesini hesaplamak için 0,5 molar H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanıldığından, belirli bir elektrot için polarizasyon eğrisi, 0,7 V' deki akım yoğunluğunun akım-potansiyel verilerden elde edildiği şekilde kurulmaktadır.

Özgül aktivite şöyle tanımlanır:

$$A_{S=} \frac{A_k}{ESA} \times 10 \quad (3.5)$$

A_S: Katalizörün özgül aktivitesi (mA/cm^{2}Pt)

A_k: Katalizörün kütle aktivitesi (mA/mgPt)

ECSA: Elektrottaki elektrokimyasal yüzey alanı (m^2/gPt)

3.2.3. Azot fizisorpsiyon analizi

Atom, iyon veya moleküllerinin katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan denilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara ise adsorpsiyon izotermleri denilmektedir. Yapılan yüzey alanı analizinde fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılarak düşük ve yüksek basınç değerlerinde, gözenekli toz veya katı numunelerinin gözenek boyut-dağılımı belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Derinlikleri genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar gözenekli katılar olarak tanımlanmaktadır. Gözeneklilik ise toz veya tanecikte bulunan gözeneklerin toplam hacminin toz veya taneciğin görünen hacmine oranıdır. Tüm katılar az ya da çok adsorplama kapasitesine sahiptir. Özellikle adsorplama gücü yüksek olan katılar genellikle gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde var olan boşluk ve çatlaklar

gözenek olarak adlandırılmaktadır. Gözenekler ise genişliklerine göre üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar;

- Mikrogözenek: Genişliği 2 nm' den küçük olanlar
- Mezogözenek: Genişliği 2-50 nm arasında olanlar
- Makrogözenek: Genişliği 50 nm' den büyük olanlara denilmektedir [110].

Adsorpsiyon izotermleri için grafiğe geçirilmesi ve hesaplama için BET analizi (mucitleri olan Brunauer, Emmett ve Teller kişilerinin ilk harfleri) kullanılmaktadır. Analiz öncesinde örnekleri saflaştırmak ve sudan arıtmak için vakumlu ısıtma yapan degas ünitesine yerleştirilmektedir. Bu işlemin ardından, katalizör numuneleri sıvı azot sıcaklığında azot gazı ile analize sokulmaktadır. İşlemlerin sonucunda katalizörlerin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P_0 - P)[1+(c-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)]} \tag{3.6}$$

P: Denge basıncı
P_0: Adsorplanan maddenin denge buhar basıncı
P/P_0: Bağıl basınç
V: Adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi
V_m: Adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi
c: Adsorpsiyon ısısı sabiti

BET kuramına Langmuir adsorpsiyon izoterminin çok tabakalıya genişletilmesi ile daha iyi bir yaklaşım düzenlenerek varılmaktadır. BET eşitliği genellikle gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Eşitlik 3.6' nın doğrusal hale getirilmesi ile

$$\frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m}\frac{P}{P_0} = \frac{P}{V(P_0 - P)} \tag{3.7}$$

elde edilmektedir. Burada P/P_0' ın $\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})}$ karşı grafiğe geçirilmesi ile birlikte belirlenen tek tabaka hacmi, adsorplayıcının özgül yüzey alan değerinin bulunmasında kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon izotermleri elde edildikten sonra cihazın yardımıyla BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu gibi özellikleri de elde edilmektedir. Gözeneklerde adsorplanan toplam gaz hacim değeri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin en son noktasında bağıl basınç değerinin 0.99 olduğu noktada adsorplanan/ desorplanan azot gaz hacim değerinden bulunmuştur. Çok noktalı BET yüzey alan değerleri ise azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin $0.05<P/P_0<0.35$ aralığında hesaplanmıştır.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskonu (SEM- EDS) analizi

Taramalı elektron mikroskopisi denilen kısaca SEM adı verilen bu yöntemde, katı parçacıkların yüzey analizi için yararlı ve çok yönlü bir tekniktir. Elektromanyetik lensler tarafından tespit edilen numunenin yüzeyinden çeşitli sinyaller için yüksek enerjili elektron demeti kullanımına dayanmaktadır [111]. Bu elektron-numune etkileşimi, morfolojisi, bileşimi ve dağılımı için kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizinde parçacık ile ilgili bilgileri tahmin etmek için kullanılmaktadır. Morfoloji şekli ve boyutu hakkında bilgi verirken, topografya numunenin yüzey özelliklerini veya nasıl göründüğünü, pürüz durumunu belirtmektedir. SEM sadece bir malzemenin yüzey görüntülerini görselleştirmek için kullanılmasına ve içeriği hakkında bilgi vermemesine rağmen yine de numunenin kristalografik, manyetik ve elektriksel özelliklerini karakterize etmede ve morfolojik değişikliklerin olup olmadığını belirlemek için kullanılabilecek güçlü bir araç olarak kabul edilmektedir [112]. Yapılan analizler, ODTÜ Merkez Laboratuvar' ında bulunan FEI Quanta 400 FEG markalı QFE 143/D8506 seri numaralı cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz, SEM analizi sırasında elementel kompozisyonunu belirlemek için numuneden yayılan X ışınlarının analizi için bir enerji dağıtıcı spektrometre (EDS) sistemi ile birlikte birleştirilmiştir. EDS dedektörü EDAX NOVA NANOSEM 200 cihazıdır. Böylelikle EDS analiz sonucu ile belirlenen atomik oranlar numunelerin hazırlanma oranları ile karşılaştırılmıştır. Hemen hemen tüm SEM cihazlarında, yüzeye ince bir altın metal tabakasıyla kaplanmasıyla analize başlanmaktadır.

Bu durum yüzeyin iletken olmasını gerektiği için yapılmaktadır. SEM, bir numunenin yüzeyinde tarama yapan küçük odaklanmış ince şekilde birleştirilmiş bir elektron demeti içermektedir. Elektronlar yüzeye nüfuz ederken elektronların ve fotonların salınmasına neden olmaktadır. Yayılan parçacıklar, yüzey hakkında bilgi vermek için uygun detektörle toplanmaktadır. Elektronların çarpışmasının numunenin yüzey topolojisi ile son ürünü, yüzeyin bir görüntüsü olarak elde edilmektedir.

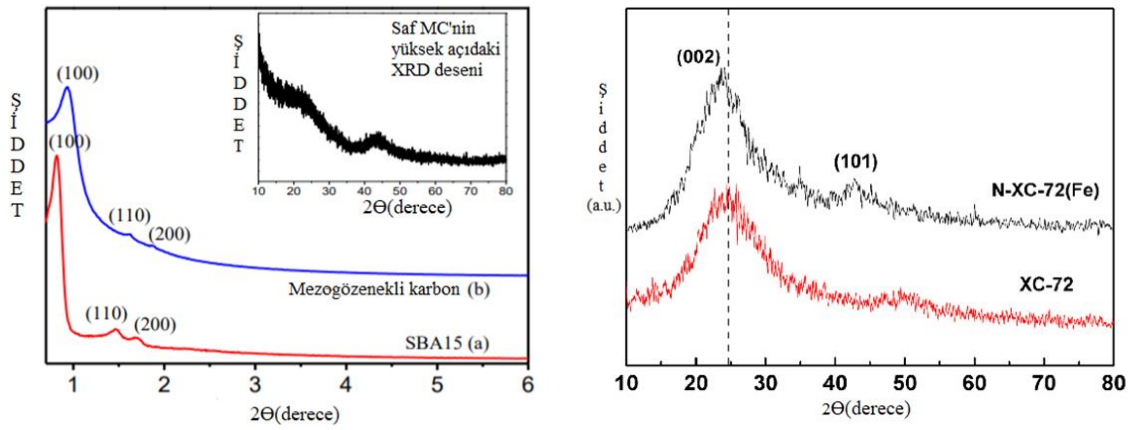
3.2.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICPOES) analizi

ICPOES analizinde malzemenin yığınındaki kimyasal bileşimini, sentezlenen katalizörlerin hedeflenen metal ve karbon destek oranlarının, sentez sonrasındaki metal ve karbon destek oranlarıyla uyumlu olup olmadığının belirlenmesi için yapılmıştır. Analiz ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Optima 4300DV Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Analizi Sonuçları

Platinin ikili, üçlü ve dörtlü metal içeren karbon destekli katalizörlerine ait X-ışını kırınım deseni analizlerinin doğru bir şekilde yorumlanabilmesi için literatürde yer alan çalışmalardan saf haldeki mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72' ye ait X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları bulunmuştur. Aşağıda Şekil 4.1' de karbon desteklere ait XRD pikleri verilmiştir. Bu şekillere bakıldığında karbon pikleri 15°-25° 2Θ açı aralığında difraksiyon piki vermektedir.

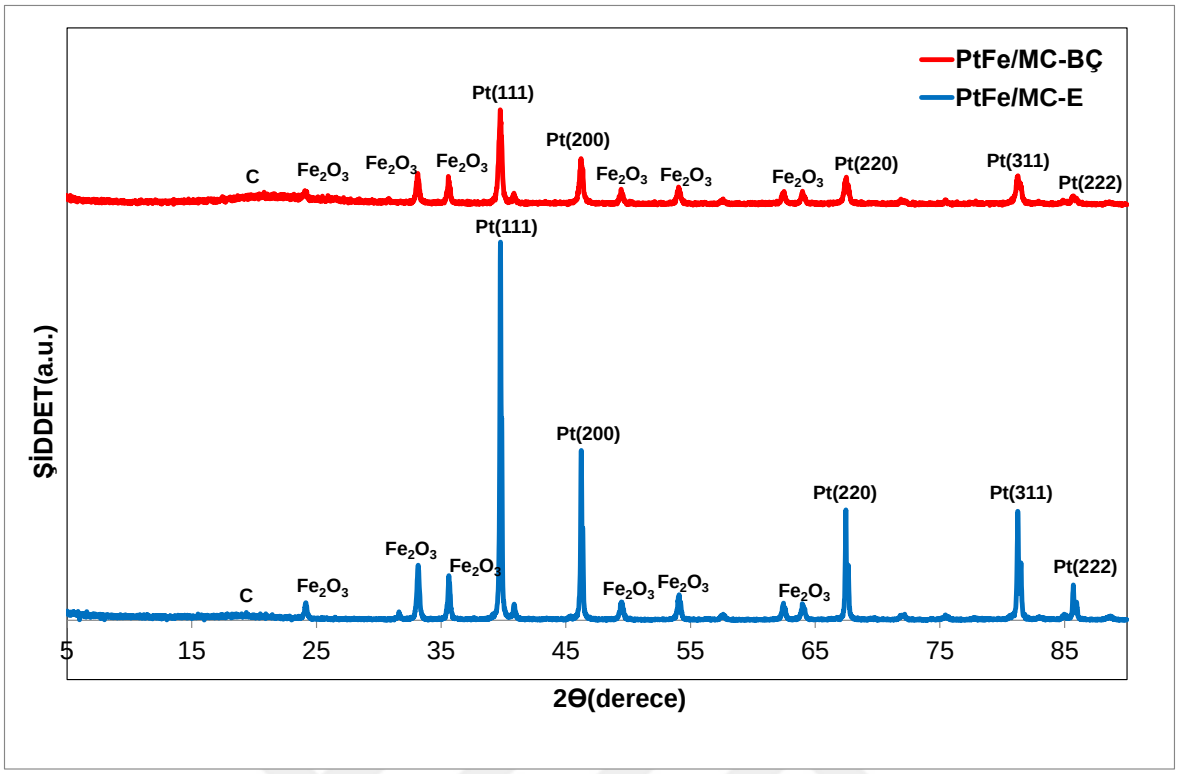


Şekil 4.1. Ticari mezogözenekli ve Vulcan XC-72 karbonunun XRD desenleri [113-114]

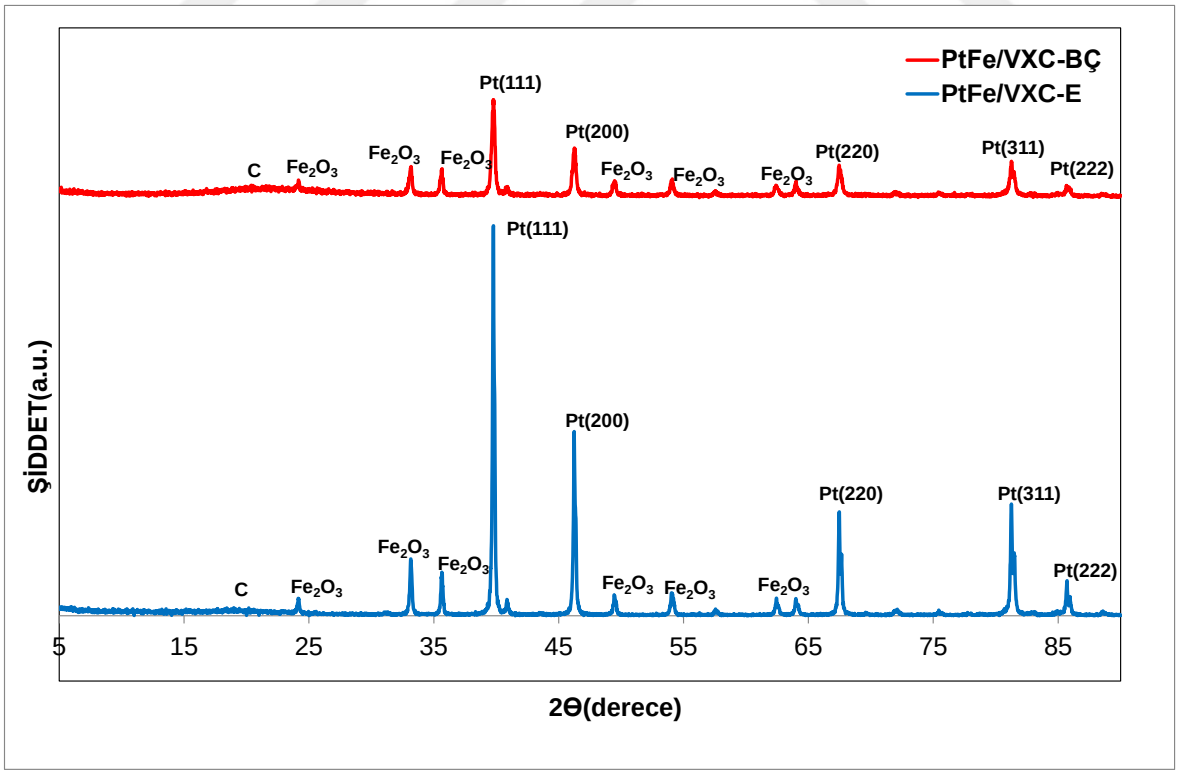
Şekil 4.2-Şekil 4.7' de platinin mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbon destekleri ile emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile hazırlanmış sırasıyla Fe, Ni ve Co ile ikili katalizörlerinin X-ışın kırınım desenleri verilmiştir. Şekil 4.1' den görüldüğü üzere şekillerdeki 2Θ=24°' deki küçük genişlikteki ilk pikler katalizörlerin yapısında bulunan destek malzemesi mezo-gözenekli karbona aittir. 2Θ=20°' de görülen küçük genişlikteki ilk pikler ise ikili katalizörlerin yapısında bulunan destek malzemesi Vulcan XC-72 karbonuna aittir [113, 114]. Fe, Ni ve Co metallerine ait en şiddetli üç pike ait 2Θ açıları için literatürden yararlanılmış ve bu şekilde metallerin desen analizi yapılmıştır (EK-5). Yüzey merkezli kübik yapısında olan Pt (111) pikleri tüm ikili katalizörlerde belirgin halde görülmektedir. Platinin kristal düzlemleri sırasıyla 39,7°, 46,2°, 67,4°, 81,2° ve 85,6° açılarında pik vermektedir. Platinin en şiddetli piki (111) yüzeyindedir. Katalizörlerin ortalama parçacık boyutları platin ve diğer geçiş metallerinin oksit fazları için ayrı ayrı hesaplanmıştır (EK-2).

Platinin ikili katalizörleri

İki farklı yöntem ve iki farklı karbon desteği ile hazırlanmış Pt:M_1 oranı 1:1 şeklinde sentezlenen PtFe/C katalizörlerine ait X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' te verilmiştir. Şekillerde platinin sırasıyla (111) (200) (220) (311) ve (222) düzlemlerine ait platinin karakteristik pikleri her iki sentez yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde belirgin halde görülmektedir. Pt' nin Fe ile sentezlenen katalizörünün verdiği 2Ɵ açıları literatürdeki Pt/C katalizörleri ile kıyaslandığında pik açılarının büyük açılara kaydığı, pik aralığının daha büyük açılarda olduğu gözlenmiştir [115]. Bu durumda Fe gibi geçiş metalleri ile Pt' nin oluşturduğu yapının açısı kaymıştır. Yapıda Fe metali Fe_2O_3 (demir-oksit) şeklinde kristal fazda bulunmaktadır. Bu durum tasarlanan kristal faz yapısıdır. Eş. 3.1' de verilen Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan ortalama platin parçacık boyutu PtFe/MC-E platin katalizöründe 7,3 nm iken PtFe/MC-BÇ katalizöründe bu değer 6,4 nm olarak hesaplanmıştır. PtFe/VXC-E için platin ortalama kristal boyutu 5,83 nm iken PtFe/VXC-BÇ katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 4,97 nm olarak hesaplanmıştır. Destek malzemesi aynı fakat hazırlama yöntemi farklı olan bu dört katalizörde emdirme yöntemiyle hazırlanan platinin ikili katalizöründe, platin piklerinin şiddetinin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizöre göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin emdirme yöntemiyle hazırlanan numunenin ortalama kristal boyutlarının daha büyük olabileceği ve platinin küme halinde bulunabileceğidir. Bu değerler şiddet ile kristal boyut arasındaki doğrusal ilişkiyi kanıtlar niteliktedir. Partikül boyutunun daha küçük olması ticari olarak piyasada bulunan katalizörlerle yarışabilir durumda olmasından dolayı daha çok tercih edilecek bir durumdur. Bu yüzden birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin istenilen boyuta yakın olması, hazırlama yöntemi olarak seçiciliğini arttırmaktadır.

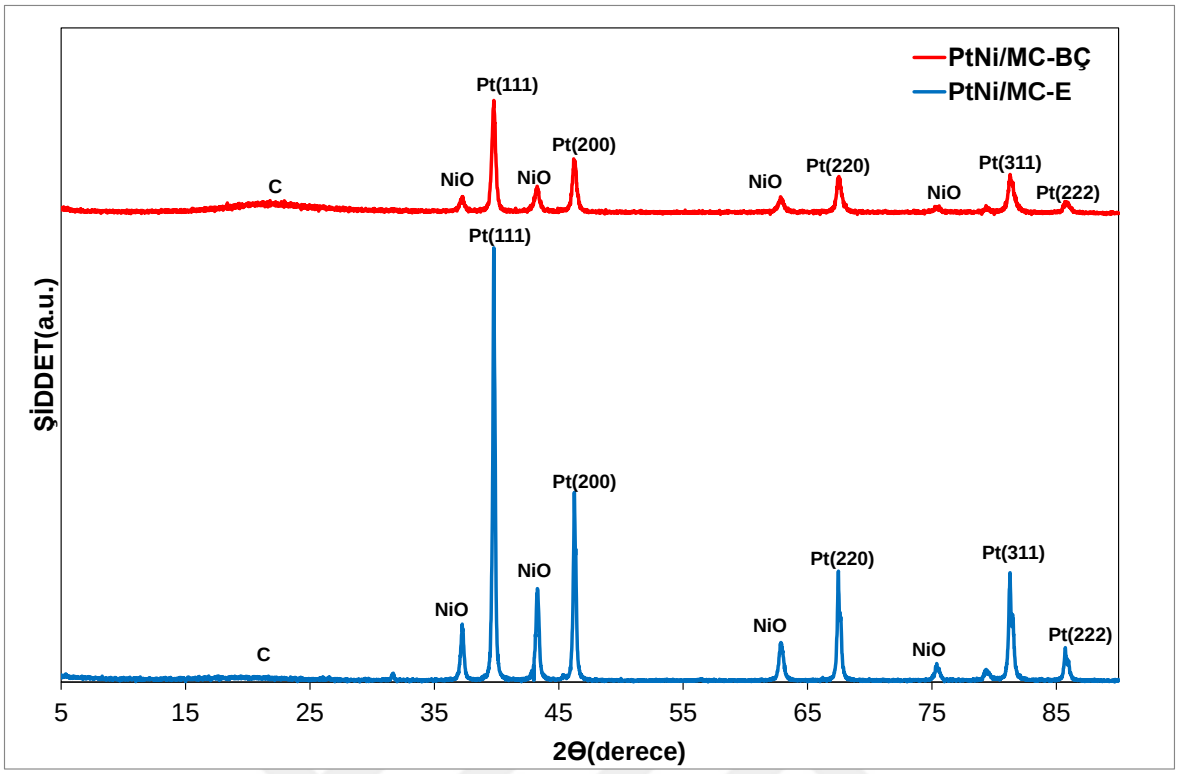


Şekil 4.2 PtFe/MC-E ile PtFe/MC-BÇ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

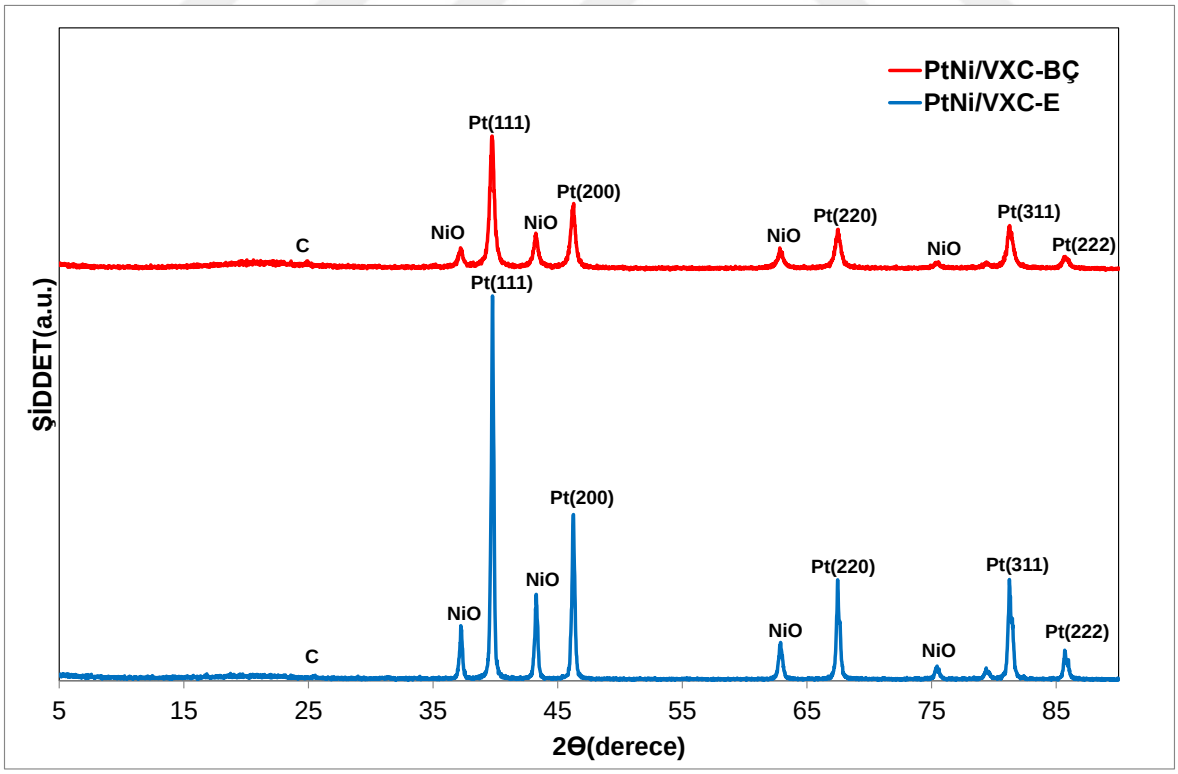


Şekil 4.3. PtFe/VXC-E ile PtFe/VXC-BÇ katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’ te farklı hazırlama yöntemi ve farklı karbon destek türleri ile PtNi/C katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Pt’ nin Ni ile sentezlenen katalizörünün verdiği 2Θ açıları literatürdeki Pt/C katalizörleri ile kıyaslandığında pik açılarının büyük açılara kaydığı, pik aralığının daha büyük açılarda olduğu belirlenmiştir [115]. Bu durumda Ni geçiş metali ile Pt’ nin oluşturduğu yapının açısı kaymıştır. Yapıdaki Ni metalinin, yine en şiddetli ilk üç pikinin şiddet değerleri ile literatür değerleri karşılaştırıldığında Ni metalinin oksit hali olan NiO (nikel-oksit) kristal faz halinde yapıda bulunduğu belirlenmiştir. PtNi/MC-E katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 8,21 nm iken PtNi/MC-BÇ katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 7,16 nm olarak hesaplanmıştır. PtNi/VXC-E katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 5,63 nm iken PtNi/VXC-BÇ katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 5,12 nm olarak hesaplanmıştır. Platinin Fe ile ikili katalizörünün ortalama kristal boyutu ile Ni metalinin oluşturduğu katalizörün ortalama kristal boyutu karşılaştırıldığında, PtNi/C’ nin daha büyük olduğu görülmüştür. Sentezlenen katalizörün daha küçük partikül boyutuna sahip olması tercih edilen ve piyasa pazarında yer alabilir olma özelliğine sahip olabilecektir. Destek malzemesi aynı fakat hazırlama yöntemi farklı olan PtNi/C katalizörlerinde, platin piklerinin şiddetinin emdirme yöntemiyle hazırlanın, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörüne göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin emdirme yöntemiyle hazırlanan numunenin ortalama kristal boyutlarının daha büyük olabileceği ve platinin küme halinde bulunabileceğidir. Bu değerler şiddet ile kristal boyut arasındaki doğrusal ilişkiyi de kanıtlar niteliktedir. Bu yüzden birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin istenilen boyuta yakın olması, hazırlama yöntemi olarak seçiciliğini arttırmaktadır.

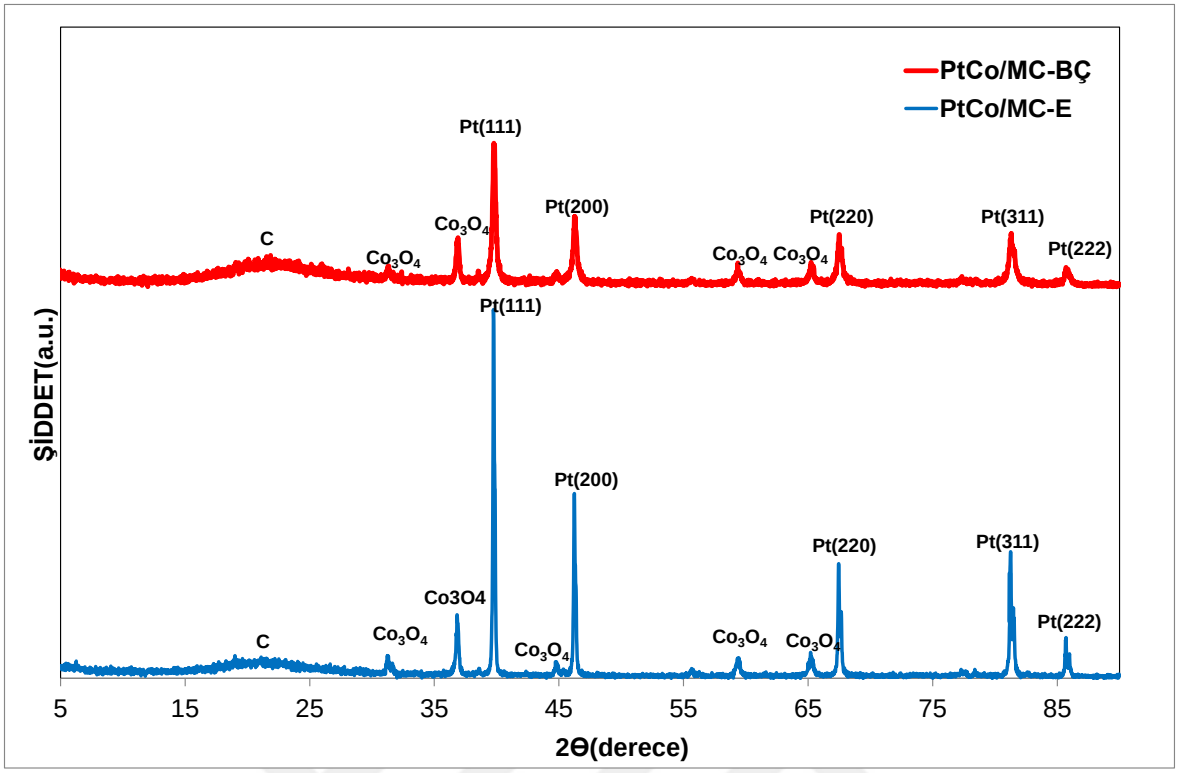


Şekil 4.4. PtNi/MC-E ile PtNi/MC-BÇ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

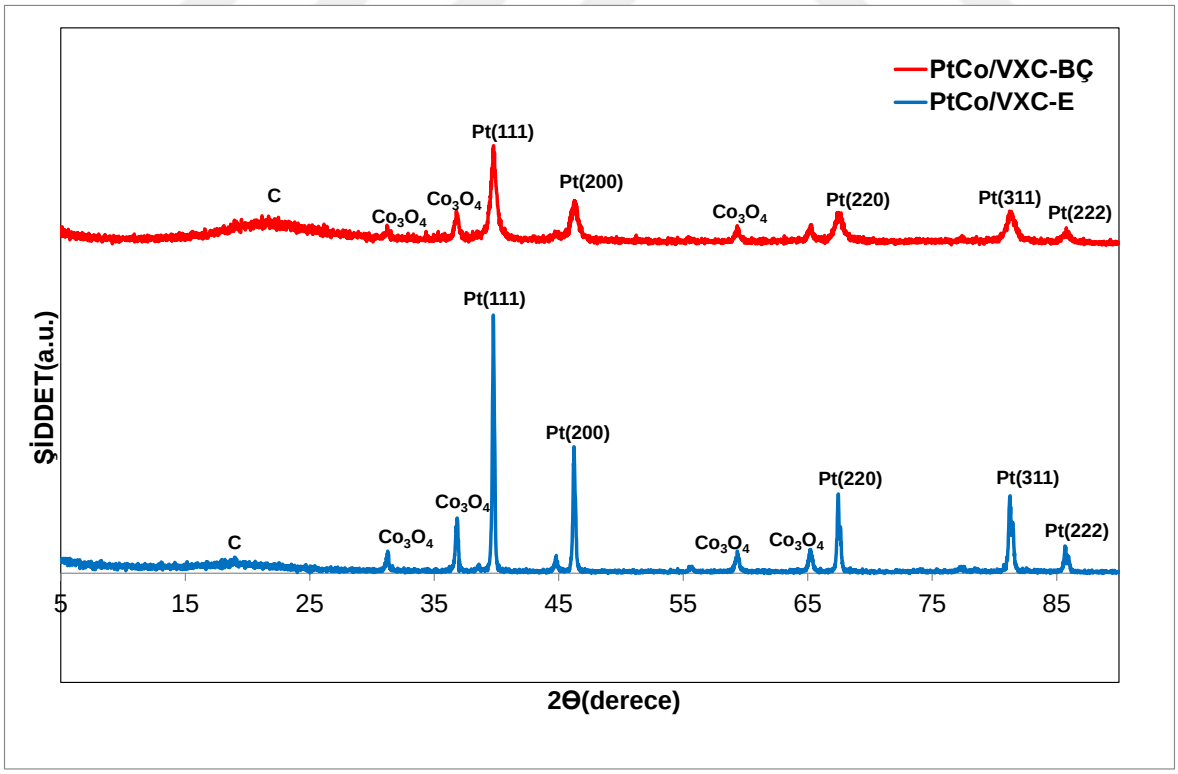


Şekil 4.5. PtNi/VXC-E ile PtNi/VXC-BÇ katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

İki farklı hazırlama yöntemi ve farklı karbon destekleri ile hazırlanmış PtCo/C katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni analizleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de verilmiştir. Pt' nin Co ile sentezlenen ikili katalizörünün verdiği 2Ɵ açıları literatürdeki Pt/C katalizörleri ile kıyaslandığında pik açılarının büyük açılara kaydığı, pik aralığının daha büyük açılarda olduğu gözlenmiştir [115]. Bu durumda Co geçiş metali ile Pt' nin oluşturduğu yapının açısı kaymıştır. Yapıdaki Co metalinin, yine en şiddetli ilk üç pikinin şiddet değerleri literatür değerleri ile karşılaştırılarak Co metalinin oksit hali olan Co_3O_4 (kobalt-oksit) kristal faz halinde yapıda bulunduğu görülmüştür. PtCo/MC-E katalizörünün ortalama platin kristal boyutu 8,99 nm iken PtCo/MC-BÇ katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 8,41 nm olarak hesaplanmıştır. PtCo/VXC-E katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 5,87 nm iken PtCo/VXC-BÇ katalizöründe platinin ortalama kristal boyutu 4,72 nm olarak hesaplanmıştır. Platinin Ni ile ikili katalizörünün ortalama parçacık boyutu ile Co metalinin oluşturduğu katalizörün parçacık boyutu karşılaştırıldığında, PtCo/C' nin daha büyük boyutlarda olduğu görülmüştür. PtFe/C katalizörü ile de ortalama parçacık boyutu karşılaştırıldığında PtCo/C katalizörleri daha büyük boyuttadır. PtCo/VXC katalizörünün PtNi/VXC ve PtFe/VXC emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerine göre daha büyük boyutlarda olduğu görülmüştür. Platinin diğer metallerle sentezlenen ikili katalizörlerine göre ise PtCo/VXC birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörün en küçük platin parçacık boyutu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6. PtCo/MC-E ile PtCo/MC-BÇ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 4.7. PtCo/VXC-E ile PtCo/VXC-BÇ katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi ile farklı iki karbon destek kullanılarak hazırlanmış olan platinin farklı metallerle oluşturduğu ikili katalizörlerinin sırasıyla Pt, Fe_2O_3, NiO ve Co_3O_4 ortalama kristal boyutları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de görülmektedir. Ortalama kristal boyutları Eş. 3.2 kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Emdirme yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin ikili katalizörlerinin ortalama kristal boyutları

Katalizörler	Ortalama Kristal Boyutları (nm)			
	Pt	Fe_2O_3	NiO	Co_3O_4
PtFe/MC-E	7,3	12,2	-	-
PtFe/VXC-E	5,83	15,65	-	-
PtNi/MC-E	8,21	-	9,1	-
PtNi/VXC-E	5,63	-	10,1	-
PtCo/MC-E	8,99	-	-	10,6
PtCo/VXC-E	5,87	-	-	12,3

Çizelge 4.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin ikili katalizörlerinin ortalama kristal boyutları

Katalizörler	Ortalama Kristal Boyutları (nm)			
	Pt	Fe_2O_3	NiO	Co_3O_4
PtFe/MC-BÇ	6,4	11,4	-	-
PtFe/VXC-BÇ	4,97	10,4	-	-
PtNi/MC-BÇ	7,16	-	9,95	-
PtNi/VXC-BÇ	5,12	-	9	-
PtCo/MC-BÇ	8,41	-	-	9,9
PtCo/VXC-BÇ	4,72	-	-	7,3

Her iki çizelgede hazırlama yönteminin değişmesi ile emdirme yönteminde mezo-gözenekli karbonun, birlikte çöktürme yönteminde ise Vulcan XC-72 karbonu ile hazırlanan katalizörlerin ortalama platin kristal boyutlarının istenilen boyutlarda olduğu görülmüştür.

Hem mezo-gözenekli karbon desteği hem de Vulcan XC-72 karbon desteği ile platin için küçük ortalama kristal boyutları birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerden

elde edildiği görülmektedir. Diğer katalizör bileşenleri için de en küçük ortalama kristal boyutları birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerde elde edilmiştir.

Platinin d elektron bandı boşluğundaki azalma kafes parametresindeki artışa neden olmakla birlikte yüzey merkezli kübik yapıya sahip olan platin yapısına Fe metali dahil olmasıyla daha büyük bir Pt-Pt bağ mesafesi oluşmaktadır. Böylece Fe metalinin yapıya girip kafes parametresinin azalmasına neden olmaktadır [116]. Kafes parametresindeki bu azalma platinden daha küçük boyutta olan geçiş metallerinin iç içe geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha önce söz edilen oksijen indirgeme reaksiyonu aktivitesi ile ilgili olarak parçacık boyutunun literatür değerleri arasında olup olmadığı incelenmiştir. Buna göre, Mayrhofer ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada ORR aktivitesinin, geri dönüşümlü elektrot potansiyeline mümkün olan en yakın potansiyellerde yeterli reaksiyon oranına sahip olması önerilmektedir [117]. Toplam sıfır yük potansiyelinin bağımlılığının, parçacık büyüklüğünün ORR performansı üzerindeki etkisini açıklama yollarından biri olduğunu ortaya koymuşlardır [118-119]. Pt nanoparçacıkları ve Pt destekli karbon yüzey üzerindeki ORR aktivitesini karşılaştırmışlardır. Parçacıkların boyutu düştüğünde, toplam sıfır yük potansiyeli Pt parçacıkları için 0,285 volttan ve karbon destekli Pt için 0,282 volttan, ortalama 1,25 nm çapında yaklaşık 0,245 volta negatif yönde bir azalma olmuştur. Bu, anyonların adsorpsiyon enerjisinin (OH^-) arttığını göstermektedir. Başka bir deyişle, parçacık boyutunda azalma, aynı potansiyelde oksijenli türlerin yüzey kaplamasının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, yüksek oksit oluşturma eğilimine sahip daha küçük parçacıkların, O_2' nin adsorpsiyonu veya O-O bağının ayrılması için gerekli olan aktif bölgeler tıkanması nedeniyle yüzey alanında düşüşe yol açma eğiliminde oldukları belirtilmiştir. Pt parçacık büyüklüğü üzerine yapılan ilk birkaç çalışmaya dayanarak, mükemmel ORR aktivitesi için optimum kristal boyutunun 2-4 nm aralığında olduğu sonucuna varılabilmektedir [120-123]. Böylelikle, Çizelge 4.1. ve 4.2' deki katalizörler göz önünde bulundurulduğunda PtFe/VXC-BÇ ile PtCo/VXC-BÇ katalizörlerinin literatüre en yakın değer oldukları görülmüştür. Hazırlama yöntemi olarak birlikte çöktürme, karbon desteği olarak da Vulcan XC-72 kullanılması istenilen değere ulaşılması yönünde önerilmektedir.

Geçiş metallerinin oksit fazları için toplamda 12 adet platinin ikili katalizörünün Fe_2O_3, NiO ve Co_3O_4 düzlemleri için literatürden en şiddetli pikleri bulunmuştur. Bunlar sırasıyla (104), (200) ve (311) düzlemleridir. Düzlemdeki rakamlar sırasıyla h,k,l kristalografi

indislerini ifade etmektedir. Eş. 3.2 kullanılarak kristal kafes parametreleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3' te farklı hazırlama yöntemi ve farklı karbon destekleri ile hazırlanan katalizörlerin kafes parametre değerleri hesaplanmış ve literatür ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Çizelge 4.3. İki farklı hazırlama yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin ikili katalizörlerinin kafes parametre değerleri

Katalizörler	Kafes Parametre Değerleri-a(Å)	
	Literatür Değerleri	Ortalama Deneysel Değerler
PtFe/C katalizörleri için Fe_2O_3 (104) düzlemi latis parametresi	5,036	11,14
PtNi/C katalizörleri için NiO (200) düzlemi latis parametresi	4,178	4,185
PtCo/C katalizörleri için Co_3O_4 (311) düzlemi latis parametresi	8,084	8,093

Literatür değerleri ile yapılan karşılaştırmada (EK-2) Fe_2O_3 (104) düzlemi için latis parametre değeri çok büyük bulunmasına karşılık NiO ve Co_3O_4 kafes parametreleri ticari olarak kullanılan katalizörlerin latis paramerelerine çok yakın neredeyse denk deneysel değerler elde edilmiştir.

Platinin üçlü ve dörtlü katalizörleri

Hem birlikte çöktürme hem de emdirme yöntemi ile sentezlenmiş platinin demir, nikel ve kobalt geçiş metalleri ile oluşturdukları $Pt:M_1:M_2$ şeklinde hazırlanan oranın 1:1:1 olan PtFeNi, PtNiCo ve PtFeCo üçlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da verilmiştir. Pt' nin üçlü katalizörlerinin XRD deseninde platinin, demir, nikel ve kobalt metallerinin her birinin ayrı şekilde en şiddetli ilk üç pikinin 2Θ açıları temel alınarak literatür ile karşılaştırma yapılmış ve desen analizi yapılmıştır. Platinin ikili katalizörlerindeki aynı değerlere ulaşılmıştır (EK-5). Pt kristallerinin oluşturduğu yansımalar belirgin, diğer geçiş metallerinin pikleri platine göre belirgin değildir.

Pt' nin Fe, Ni ve Co ile sentezlenen üçlü katalizörlerdeki metallerin kristal yapıları sırasıyla incelenmiştir. Literatürle karşılaştırma yapıldığında katalizör yapısında Fe metalinin oksit hali olan Fe_3O_4 (Demir II, III oksit) kristal faz yapısında bulunduğu görülmüştür. Yapıdaki diğer geçiş metali olan nikel ve kobaltın ikili katalizörlerdeki gibi

aynı şekilde sırasıyla NiO (nikel-oksit) ve Co_3O_4(kobalt-oksit) kristal fazları halinde yapıda bulundukları görülmüştür. Deney sonucunda istenilen kristal faz yapıları elde edilmiştir. Pt' nin Fe, Ni ve Co gibi daha küçük atom yarıçapı elementleri ile sentezlenmesi, platin bölgelerine yakın olan inter-atomik mesafeleri azaltır, böylece kafesin daralması ve tepe açılarının daha yüksek açılara kaymasına neden olmaktadır.

PtFeNi/MC üçlü katalizöründe Fe_3O_4 oksit halinde bulunan Fe metalinin 2θ=36˚ civarındaki en belirgin piki (311) düzlemindedir. PtFeNi/VXC üçlü katalizöründe Fe_3O_4 oksit halinde bulunan Fe metalinin yine 2θ=36˚ civarındaki en belirgin piki (311) düzlemindedir. Bu katalizörlerde demir metalinin pikleri nikel metaline göre daha belirgin ve daha fazla sayıda bulunmaktadır. Bu durum katalizörlerin demir veya nikel metallerinden atomik oranının fazla olana göre yapılanması, buna göre de düzenli yapı oluşturması ya da düzensizliğe kaymasını göstermektedir.

PtNiCo/MC ve PtNiCo/VXC üçlü katalizörlerinde de sırasıyla Co_3O_4 (311) kristal fazının en belirgin piki 2θ=37˚ ve 2θ=36˚ kırınım açılarındadır. Bu katalizörlerde kobalt metalinin pikleri nikel metaline göre daha belirgin ve daha fazla sayıda bulunmaktadır.

PtFeCo/MC ve PtFeCo/VXC üçlü katalizörlerinde Fe_3O_4 kristal fazı 2Θ=35˚ kırınım açısında yansıma piki vermiştir. Bu katalizörlerde demir metalinin pikleri kobalt metaline göre daha belirgin ve daha fazla sayıda bulunmaktadır. Mezo-gözenekli karbon desteği kullanılarak sentezlenen platinin üçlü katalizörlerindeki geçiş metalleri (311) düzleminde en şiddetli piklerini vermiştir. Literatür ile kıyaslandığında demir ve kobalt metallerinin şiddet değerlerinin en yüksek olduğu yüzey (311) düzlemidir (EK-5).

Farklı destek malzemesinin karşılaştırılmasının yapıldığı ve yukarıda ticari mezo-gözenekli karbon ve ticari Vulcan XC-72 karbonun X-ışını kırınım deseni şekillerinde, mezo-gözenekli karbon desteği kullanılarak sentezlenmiş platinin üçlü katalizörlerinin kırınım deseninde 2Θ=26° açısı civarındaki küçük genişlikteki pikler mezo-gözenekli karbona aittir. 2Θ =18°-19˚ civarlarındaki küçük genişlikteki pikler ise bu katalizörlerin sentezinde kullanılan bir diğer destek malzemesi Vulcan XC-72 karbonuna ait piklerdir. Vulcan XC-72 karbon desteği üzerine platinin içerisinde dağılmış olduğundan demir, kobalt ve nikeli metallerinin yansımalardan engellenmiş olduğu söylenebilir. Vulcan XC-

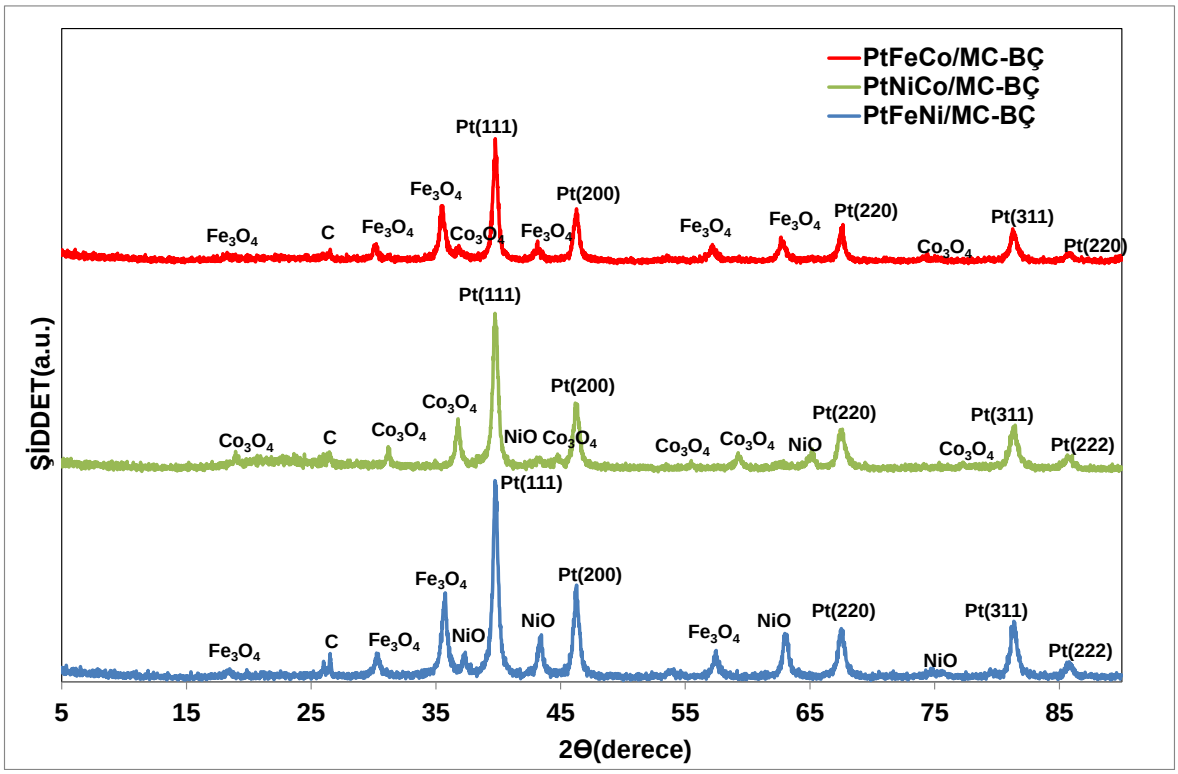
72 karbon desteği ile sentezlenen platinin üçlü katalizörlerindeki geçiş metalleri her üç sentezde de (311) düzleminde en şiddetli piklerini vermişlerdir. Bu sonuç literatür ile uyumludur (EK-5).

Destek karşılaştırılması yapıldığında, PtFeNi/VXC katalizöründe platine ait piklerin PtFeNi/MC katalizörüne göre daha az belirgin olduğu görülmektedir. Bu durumun aksine PtNiCo/VXC ve PtFeCo/VXC katalizörlerindeki platine ait pikler mezo-gözenekli karbon yöntemiyle sentezi yapılan aynı geçiş metalli üçlü katalizörlere göre daha belirgin ve şiddetlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir. Vulcan XC-72 karbonuyla sentezlenen üçlü katalizörlerde ilk pik karbon piki olurken, mezo-gözenekli karbon ile sentezlenen üçlü katalizörlerde ilk pik geçiş metalinin verdiği küçük genişlikteki pikler olmuştur.

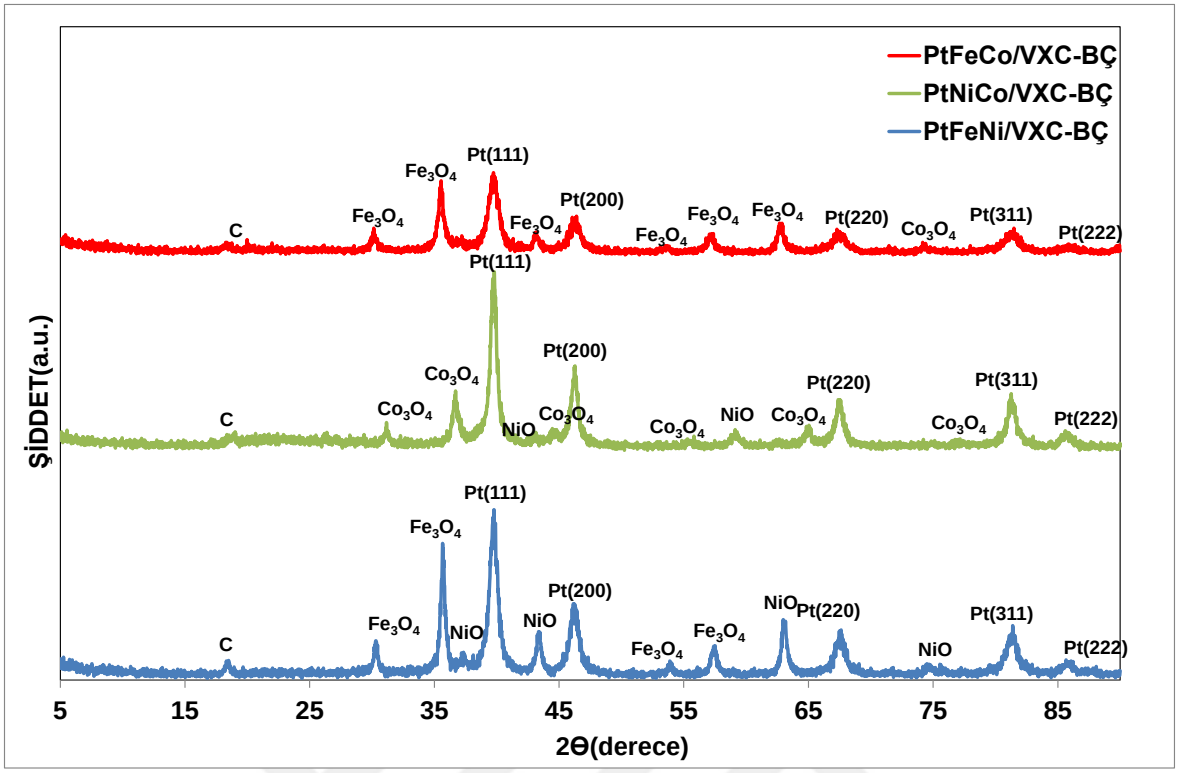
Pt' nin Fe, Ni ve Co ile sentezlenen üçlü katalizörünün verdiği 2Θ açıları literatürdeki Pt/C katalizörleri ile kıyaslandığında pik açılarının büyük açılara kaydığı, pik aralığının daha büyük açılarda olduğu belirlenmiştir. Bu durumda demir, kobalt ve nikel gibi geçiş metallerinin platin ile oluşturduğu yapının açısı kaymıştır. Bunun nedeninin Pt atomlarının Co, Ni ve Fe gibi küçük metal atomları ile ikame edilmelerinden kaynaklanan daha küçük kafes yapılarının olduğu düşünülmektedir.

PtFeNi/MC-BÇ katalizörünün ortalama platin kristal boyutu 4,64 nm iken PtFeNi/VXC-BÇ için ortalama platin kristal boyutu 5,75 nm olarak hesaplanmıştır. PtNiCo/MC-BÇ katalizörünün ortalama platin kristal boyutu 4,75 nm iken PtNiCo/VXC-BÇ için değer 5,22 nm olarak hesaplanmıştır. PtFeCo/MC-BÇ katalizörünün ortalama platin kristal boyutu 4,4 nm iken PtFeCo/VXC-BÇ için ortalama platin kristal boyutu 5,63 nm olarak hesaplanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan destek karbonu farklı olan platinin bu üçlü katalizörlerinde, platin piklerinin şiddetinin Vulcan XC-72 karbon desteği kullanılan katalizörlerin daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeni Vulcan XC-72 karbonu ile hazırlanan numunelerin ortalama kristal boyutlarının daha büyük olabileceği ve platinin küme halinde bulunabilemesidir. Bu değerler şiddet ile kristal boyut arasındaki doğrusal ilişkiyi kanıtlar niteliktedir. Kristal boyutunun daha küçük olması ticari olarak piyasada bulunan katalizörlerle yarışabilir durumda olmasından dolayı daha çok tercih edilecek bir durumdur. Bu yüzden birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan bu katalizörlerin istenilen boyuta yakın olması, destek karbonu olarak mezo-gözenekli karbon desteğinin seçiciliğini arttırmaktadır.

Platinin geçiş metalleri ile oluşturduğu üçlü katalizörlerin ortalama kristal boyutu birbirleri ile karşılaştırıldığında, PtFeCo/MC' nin diğer üçlü katalizörlere göre en küçük ortalama kristal boyutunda olduğu görülmüştür. Sentezlenen katalizörün daha küçük kristal boyutuna sahip olması tercih edilen ve piyasa pazarında yer alabilir olma özelliğine sahip olabilecektir.



Şekil 4.8. PtFeNi-PtNiCo-PtFeCo/MC-BÇ üçlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

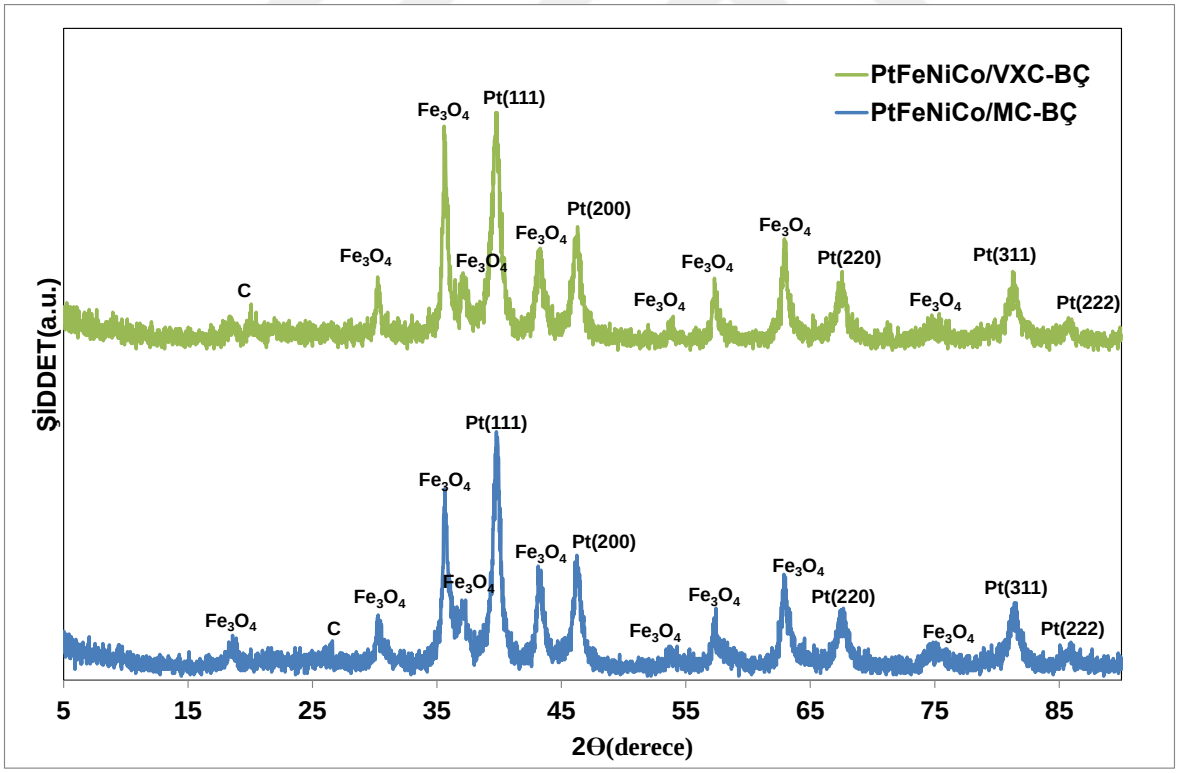


Şekil 4.9. PtFeNi-PtNiCo-PtFeCo/VXC-BÇ üçlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Platinin demir, nikel ve kobalt geçiş metalleri ile dörtlü katalizörlerinin mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbon destekleriyle birlikte çöktürme yöntemli Pt:M_1:M_2:M_3 oranları 1:1:1:1 şeklinde hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım deseni analizleri Şekil 4.10' da verilmiştir. İlk olarak mezo-gözenekli karbon desteği kullanılarak sentezlenmiş PtFeNiCo/MC katalizörünün kırınım deseninde, 2Θ=26° açısı civarındaki küçük genişlikteki pikler, destek malzemesi mezo-gözenekli karbona ait piklerdir. PtFeNiCo/VXC katalizörünün kırınım deseninde 2Θ=18°-19° civarlarındaki küçük genişlikteki pikler, destek malzemesi Vulcan XC-72 karbona ait piklerdir. Pt' nin Fe, Ni ve Co ile sentezlenen dörtlü katalizörlerdeki metallerin kristal yapıları sırasıyla incelenmiştir. PtFeNiCo/MC ve PtFeNiCo/VXC dörtlü katalizörlerinde en belirgin geçiş metalinin demir olduğu ve demir metalinin piklerinin nikel ve kobalt metallerine göre daha belirgin ve daha fazla sayıda olduğu görülmüştür. Fe_3O_4 oksit halinde bulunan Fe metalinin 36° civarındaki en belirgin piki ise (311) düzlemindedir. Mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbon destekli platinin dörtlü katalizörlerindeki geçiş metalleri her üç sentezde de (311) düzleminde en şiddetli piklerini vermişlerdir. Pt' nin Fe, Ni ve Co gibi daha küçük atom yarıçapı elementleri ile sentezlenmesi, platin bölgelerine yakın olan inter-atomik

mesafeleri azaltır, böylece kafesin daralması ve tepe açılarının daha yüksek açılara kaymasına neden olmaktadır.

PtFeNiCo/MC-BÇ katalizörünün ortalama platin kristal boyutu 4,62 nm iken PtFeNiCo/VXC-BÇ için ortalama platin kristal boyutu 6,17 nm olarak hesaplanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan destek karbonu farklı olan platinin bu dörtlü katalizörlerinde, platin piklerinin şiddetinin Vulcan XC-72 karbon desteği kullanılan katalizörlerin daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin Vulcan XC-72 karbonu ile hazırlanan numunelerin ortalama kristal boyutlarının daha büyük olabileceği ve platinin küme halinde bulunabileceğidir. Bu yüzden birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan bu katalizörlerin istenilen boyuta yakın olması, destek karbonu olarak mezo-gözenekli desteğinin seçiciliğini arttırmaktadır. Platinin geçiş metalleri ile oluşturduğu dörtlü katalizörlerin ortalama kristal boyutu birbirleri ile karşılaştırıldığında, PtFeNiCo/MC' nin PtFeNiCo/VXC katalizöre göre daha küçük kristal boyutunda olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. PtFeNiCo/MC-BÇ ve PtFeNiCo/VXC-BÇ dörtlü katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Platinin farklı metallerle, farklı iki destek karbon ile birlikte çöktürme yöntemiyle oluşturduğu üçlü katalizörlerinin sırasıyla Pt, Fe_3O_4, NiO ve Co_3O_4 ortalama kristal boyutları Çizelge 4.4' te görülmektedir.

Çizelge 4.4. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen farklı karbon destekli platinin üçlü ve dörtlü katalizörlerinin ortalama kristal boyutları

Katalizörler	Ortalama Kristal Boyutları(nm)			
	Pt	Fe_3O_4	NiO	Co_3O_4
PtFeNi/MC-BÇ	4,64	7,88	6,21	-
PtFeNi/VXC-BÇ	5,75	7,88	8,71	-
PtNiCo/MC-BÇ	4,75	-	9,03	6,07
PtNiCo/VXC-BÇ	5,22	-	10,15	7,16
PtFeCo/MC-BÇ	4,40	6,05	-	8,13
PtFeCo/VXC-BÇ	5,63	6,78	-	9,06
PtFeNiCo/MC-BÇ	4,62	7,08	-	-
PtFeNiCo/VXC-BÇ	6,17	8,61	-	-

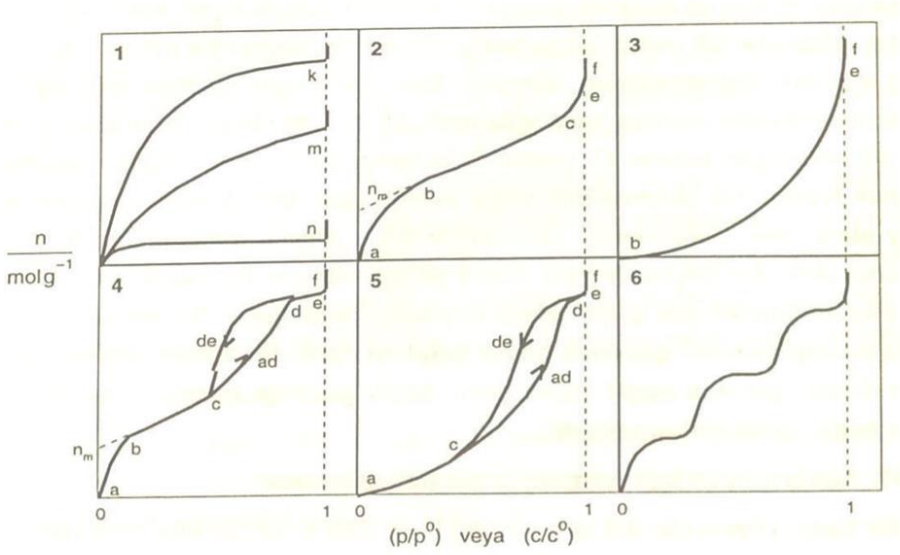
Çizelgede birlikte çöktürme yönteminde mezo-gözenekli karbonunun ortalama kristal boyutlarının Vulcan XC-72 karbonu ile hazırlanan katalizörlere göre daha küçük boyutlarda olmasıyla istenilen boyutlarda olduğu görülmüştür. Katalizörlerde kullanılan karbon destek türünün ortalama platin kristal boyutuna etkisi incelendiğinde, mezo-gözenekli karbon desteğinin birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanması ortalama kristal boyutunun etkisi açısından daha verimli olacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Pt ile diğer üç geçiş metali ile birlikte dörtlü katalizörde Fe metalinin oksidi dışında diğer metallerin (Ni ve Co) kırınım desenleri belli olmamaktadır. Bunun nedeninin Fe metalinin daha baskın olduğu ve atomik oranlarına göre daha düzenli yapıda olabileceğidir.

İkili katalizörlerde bahsedildiği üzere, Pt parçacık boyutunun 2 ile 4 nm arasında olması, literatür değerleri ile uyumludur. Buna göre, platinin üçlü ve dörtlü katalizör sentezlerinde mezo-gözenekli karbon desteği kullanılarak sentezlenen katalizörlerde Pt ortalama kristal boyutunun daha istenilen boyutlarda olduğu Çizelge 4.4’ ten anlaşılmaktadır. İkili katalizörlerin aksine üçlü ve dörtlü katalizör sentezinde mezo-gözenekli karbon desteği kullanımı daha olumlu sonuç vermiştir.

4.2. Azot Fizisorpsiyon Analiz Sonuçları

Katının adsorplama gücünü etkileyen birden çok parametre bulunmaktadır. Bunlardan özgül gözenek hacmi, katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine denilmektedir. Başka bir parametre olan özgül yüzey alanı ise gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine denilmektedir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Gözenekli tozların ve katıların yüzey alanlarını ölçmek için kullanılan metotlar adsorpsiyon ölçümüne bağlı olmaktadır. Adsorplama özellikleri olan özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ile gözenek boyut dağılımı azotun 77 K' deki adsorpsiyon izotermleri değerlendirilerek belirlenmektedir. Şekil 4.11' de farklı tipte gözenekler için, IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenmiş adsorpsiyon izoterm tipleri görülmektedir. Şekilde;

p: denge basıncı
p^0: doygun buhar basıncı
p / p^0: bağıl denge basıncı
c: denge derişimi
c^0: doygun çözelti derişimi ve c/c^0: bağıl denge derişimini göstermektedir. p/p^0 ya da c/c^0 değerinin 1' e ulaşması üst limit olup adsorpsiyon işleminin tamamlandığını göstermektedir.

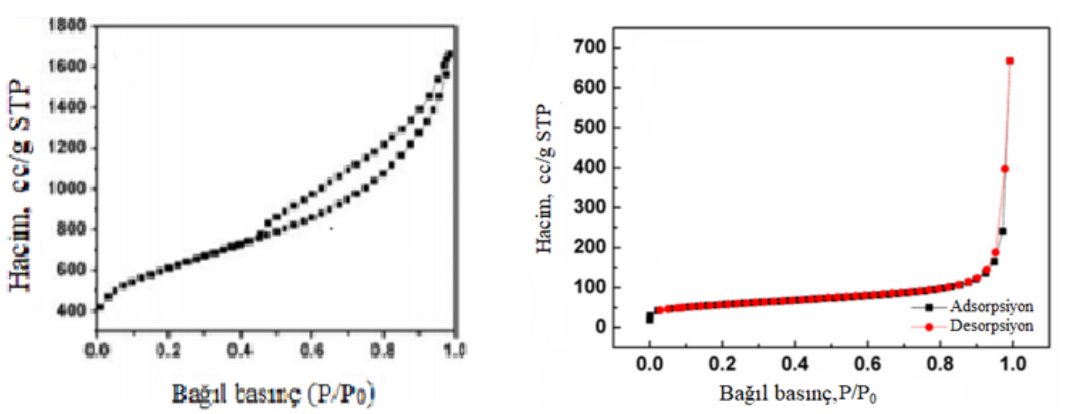


Şekil 4.11. Adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması [124]

Şekil 4.11’ de verilen Tip 1 tek tabakalı ve en az karmaşık halde bulunan adsorpsiyon izotermine aittir. k harfi mikrogözenekli, m mezo gözenekli, n ise makrogözenek izotermlerini belirtmektedir. Adsorpsiyon neredeyse basıncın çizgisel bir fonksiyonu olarak başlayıp, daha sonra daha az hızlı olarak yükselmektedir. Tip 1 izotermi tek tabaka adsorpsiyonunu, diğer izotermler ise çok tabaka adsorpsiyonu göstermektedir. Tip 2 izotermi S biçiminde (sigmoidal) izoterm olarak şekilde görülmektedir. Gözenekli olmayan veya makrogözenekli katılar üzerindeki azot (77 K) ve diğer buharlar tarafından verilen izoterm şeklidir.

İzotermde ab doğrultusunda tek tabakalı adsorpsiyon, be doğrultusunda çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma ef ise doygunluk noktası olarak tamamlanmaktadır. BET izotermleri Tip 2’ ye uymaktadır. Tip 3 izoterminde adsorplama gücü çok düşük olan katıların adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu durumlarda görülmektedir ve nadir şekilde rastlanılmaktadır. Tip 4 izotermi mezogözenekli katılardaki adsorpsiyonu göstermektedir. Tip 2 izotermi ile aynı yolu izleyerek çok tabakalı adsorpsiyon oluşması ve dönüm noktası elde edilmesi yönünde benzerlik taşımaktadır. Diğer izotermlerden farkı orta bağıl basınçlarda izlenen yol olmaktadır. Bu olaya "histeresis", izotermler arasında oluşan ilmeğe de "histeresis ilmeği" denilmektedir. Bu bölgede kılcal yoğunlaşma bulunmaktadır. Kılcal yoğunlaşma olarak adlandırılan durumda, denge basıncının doygun buhar basıncına ulaşamadığında ($P/P_o<1$) gözeneklerde yoğunlaşma görülmektedir. Ek olarak BET izotermi Tip 4 adsorpsiyon izotermine uygulanabilmektedir. Tip 5 izotermi adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katıların adsorpsiyonu göstermektedir. Adsorplayıcı-adsorplanan ilgisi zayıf olmakla beraber yorumlaması zor bir izoterm türüdür. Tip 6’ da izotermlerin çok az rastlanan basamaklı çeşidi ve düzgün yüzey üzerinde bulunan çok tabakalı adsorpsiyon sonucu olarak yorumlanmaktadır [124].

Şekil 4.12’ de saf haldeki mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbonuna ait adsorpsiyon izotermleri verilmiştir. Bu sonuçlar literatürde yer alan çalışmalardan alınmıştır [125, 126]. Mezo-gözenekli karbona ait izotermin BDDT sınıflandırması içinde Tip 4 izotermine uyduğu görülmektedir. Vulcan XC-72 karbonuna ait izoterm ise Tip 5 izotermine uymaktadır.



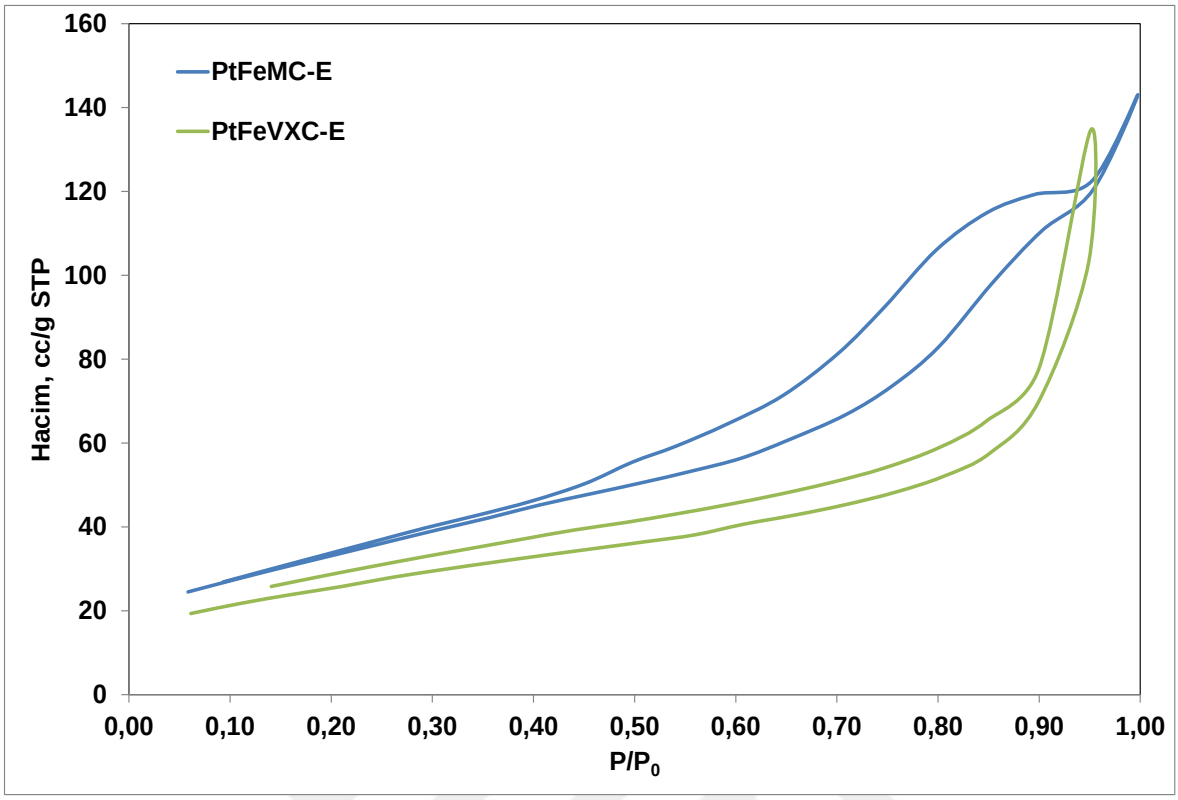
Şekil 4.12. Mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72' nin adsorpsiyon izotermleri [125-126]

Şekil 4.13- 4.22' de platinin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermleri verilmiştir. Şekil 4.13 ve 4.14' teki platinin demir ile ikili katalizörlerinde farklı karbon türü desteklerinin farklı hazırlama yöntemleriyle hazırlanan örneklerin yüzey alanı üzerindeki etkisine bakıldığında, mezo-gözenekli karbonun Vulcan XC-72 karbon desteğine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. PtFe/MC-E katalizörünün izoterm tiplerinden Tip 5' e uyduğu ve 'histeresis' döngüsü görülmektedir. Tüm izotermlerde tersinir durum da görülmektedir. Böylelikle demir metalinde hazırlama yöntemi fark etmeksizin platin ile oluşturduğu ikili katalizörde mezo-gözenek desteğinin kullanılması daha verimli sonuçlar vereceğinin göstergesi olmaktadır. P/P_0 değeri arttıkça mikro, mezo ve makro gözeneklerde yoğunlaşma meydana gelmektedir. Verilen şekillerde katalizörlerin özellikle platinin demir, kobalt ve nikel ile oluşturduğu mezo-gözenekli karbon destekli ikili katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olanların belirgin histeresis-gecikme döngüleri görülmektedir. Bunlar; PtFe/MC-E, PtNi/MC-E ve PtCo/MC-E katalizörleridir ve bu katalizörler BET izoterm davranışlarından Tip 5' e ait izoterm davranışlarını göstermektedir.

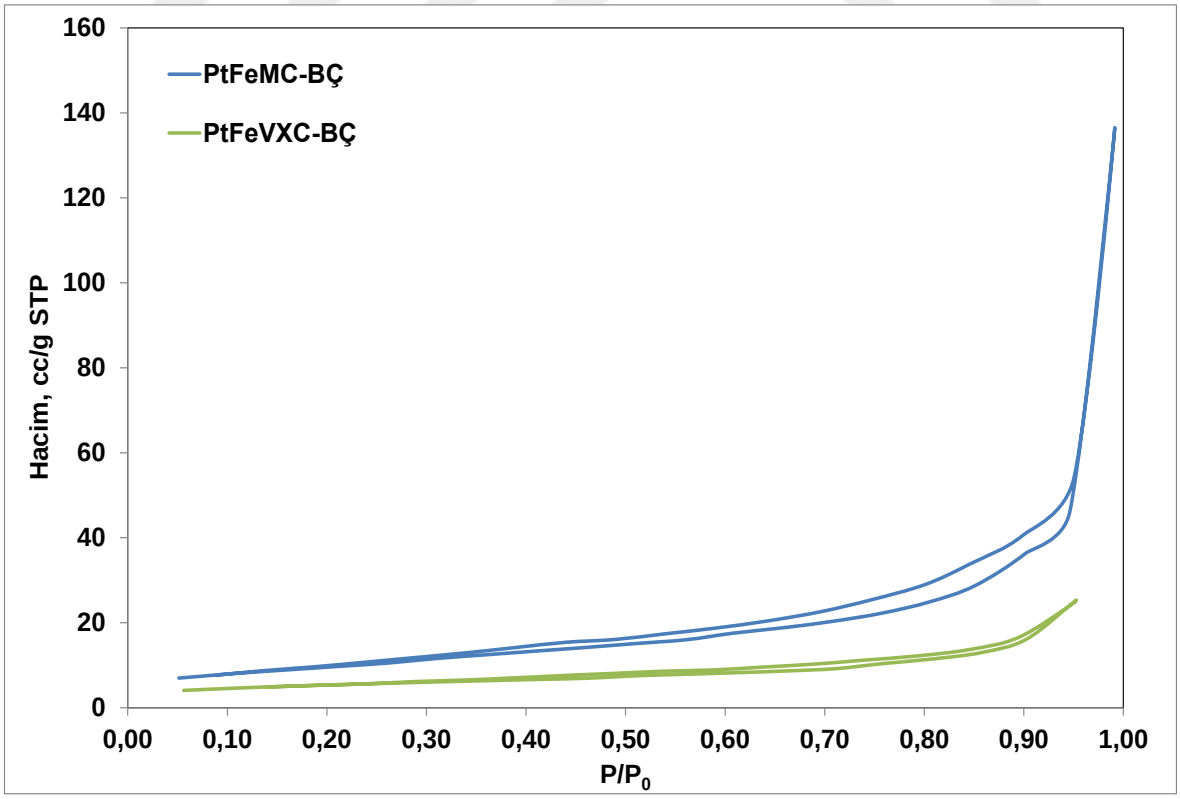
Tip 5 izotermi yukarıda belirtildiği gibi bazı istisnalar haricinde mezogözenekli yapılarda görülmektedir. Tip5 izotermin karakteristik özellikleri, mezogözenekli yapılarda meydana gelen kılcal yoğunlaşma ile ilişkili histeresis döngüsü ve yüksek P/P_0 değerinde sınırlı olması şeklinde söylenmektedir. Histeresis döngüsü de genellikle mezogözenekli yapılarda görülmektedir. Bu açıdan bu katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğu sonucuna ulaşılabilmektedir. Histeresis döngüsünde görülen azot desorpsiyonunun daha düşük

basınçta gerçekleşmesinin sebebi ise adsorpsiyon sırasında mezogözeneklerde olan azotun gözenek yüzeyi ile oluşturduğu zayıf bağların kapiler yoğunlaşma ile kararlı bağlara dönüşmesidir. Gecikme döngüsü diğer katalizörlere göre belirgin olarak bulunan PtFe-Ni-Co/MC-E katalizörlerinin P/P_0 aralığının 0,4 değerinde başlayıp 0,9 değerinde bittiği Şekil 4.13, 4.15 ve 4.17' te görülmektedir. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen üçlü ve dörtlü katalizörlerde izoterm olarak çok belirgin davranış göstermemesine rağmen şekillerden anlaşılacağı üzere P/P_0 aralığı daha erken başlamıştır. Gecikme döngüsü kapiler yoğunlaşma ne kadar geç başlarsa daha büyük çaplı mezogözeneklere sahip katalizörler olduğu söylenebilir.

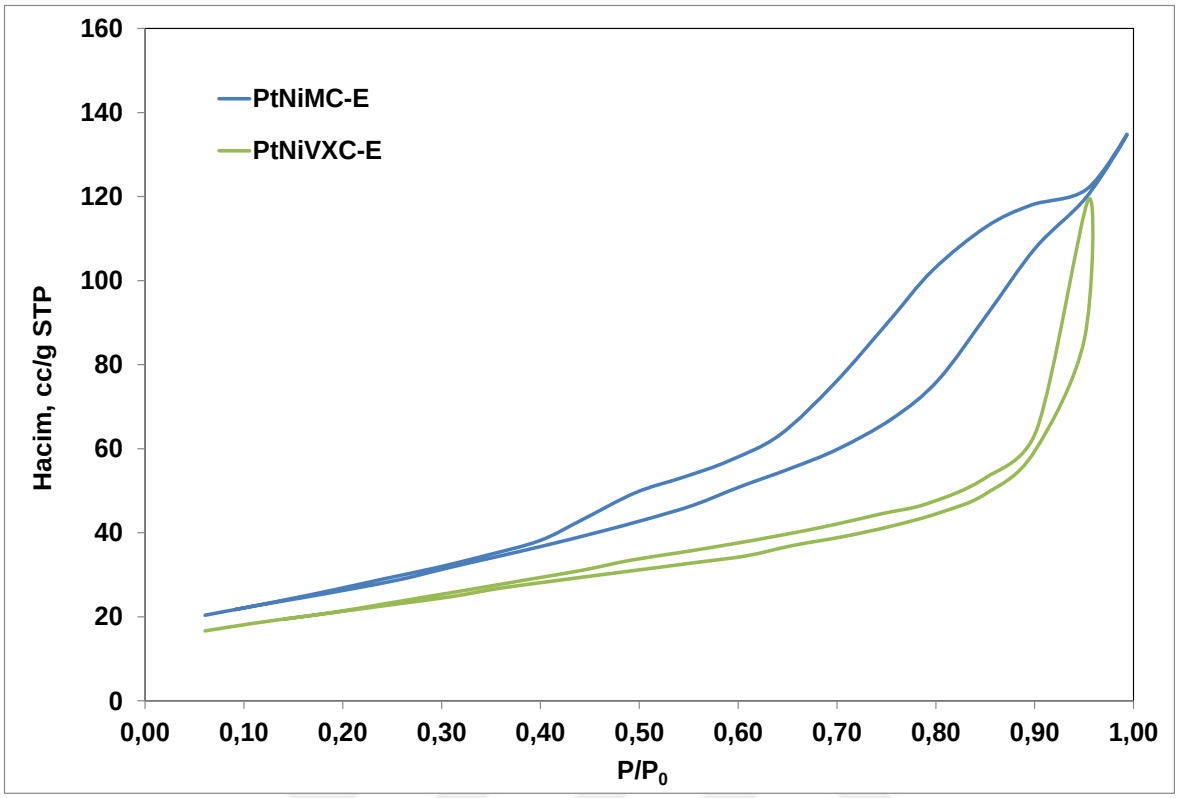
Katalizörler arasında en az adsorplama gücünün olduğu katalizör yaklaşık 20 cc/g hacim değeriyle PtFe/VXC-BÇ katalizörüdür. Adsorplama gücü az olan ikinci katalizör ise yaklaşık 60 cc/g hacim değeri ile PtNi/MC-BÇ katalizörüdür. İkili katalizörlerde birlikte çöktürme hazırlama yönteminin emdirme yöntemine göre yüksek gözenek hacim değerleri vermediği ve demir metalinin verilen şekillerdeki adsorplama gücüne bakıldığında karbon desteği olarak Vulcan XC-72 ile birlikte kullanılmaması öngörülmektedir. Katalizörlerin arasında en çok azot adsorplayan ise Şekil 4.15' te verilen PtCoVXC-E katalizörüdür. Tüm katalizörlerde adsorplanan azot değerleri farklı olmuştur. Dolayısıyla, tüm katalizörlerin de yüzey alan değerleri birbirinden farklıdır. Bu durum BET izoterm modelinin çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleştirmesinden kaynaklanmaktadır. Vulcan XC-72 destekli üçlü ve dörtlü katalizörlerde, daha yüksek adsorplama değerlerinin olduğu görülmektedir. Bu durumda platinin üçlü veya daha fazla metal bileşimli katalizörlerinde Vulcan XC-72 desteğinin kullanılması aktiviteyi arttıracak yönünde ifadesi kullanılabilir. Böylelikle atomlar elektron alışverişi ile elektrokimyasal yolu izleyerek reaksiyonu tamamlamaktadır. Son olarak da üçlü ve dörtlü katalizörlerde görülen birbirine yakın izotermlerin arasında çok fazla bir fark bulunmayıp yaklaşık aynı P/P_0 değerlerini vermişlerdir.



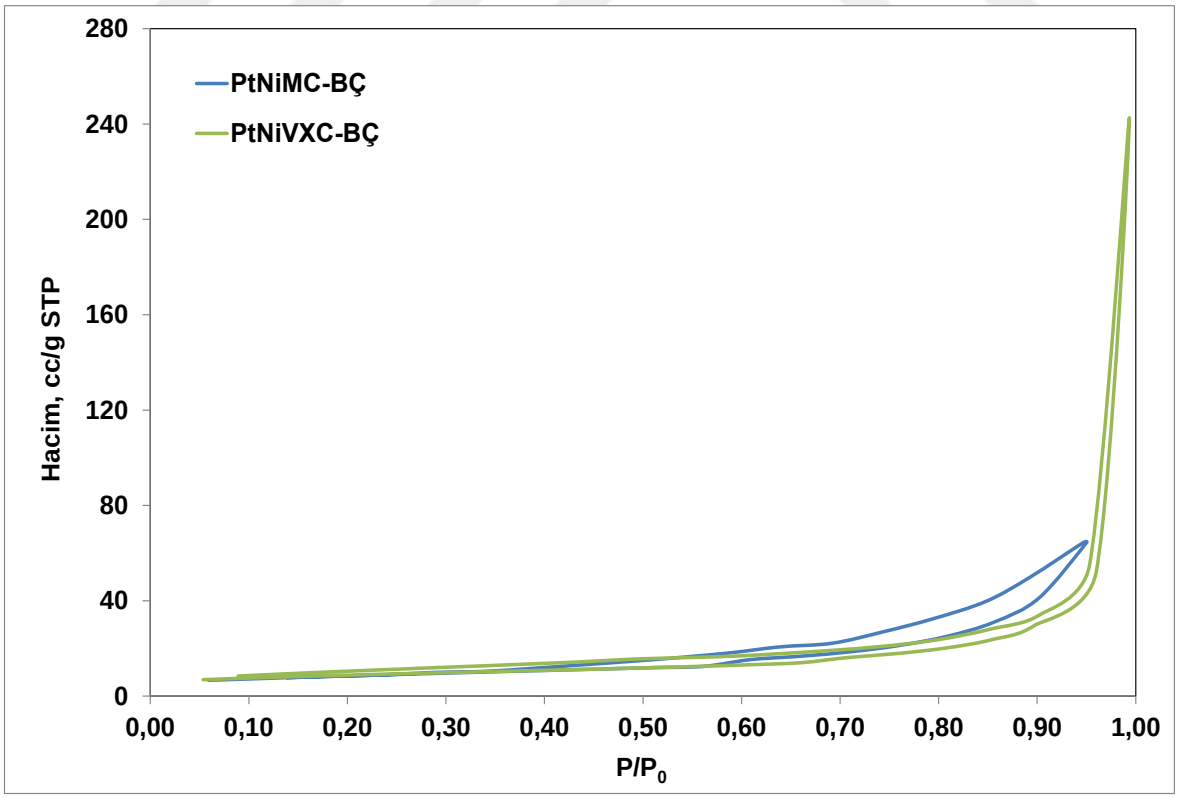
Şekil 4.13. PtFe/C-Emdirme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



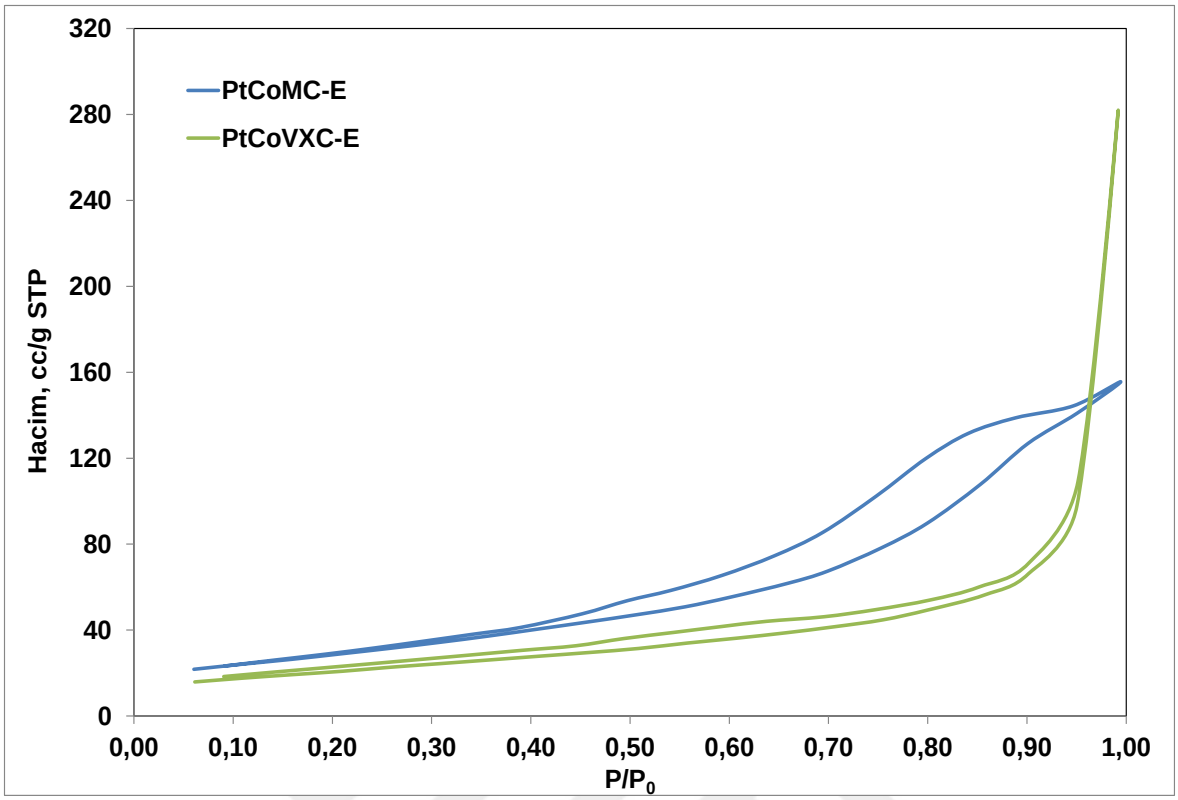
Şekil 4.14. PtFe/C-Birlikte çöktürme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



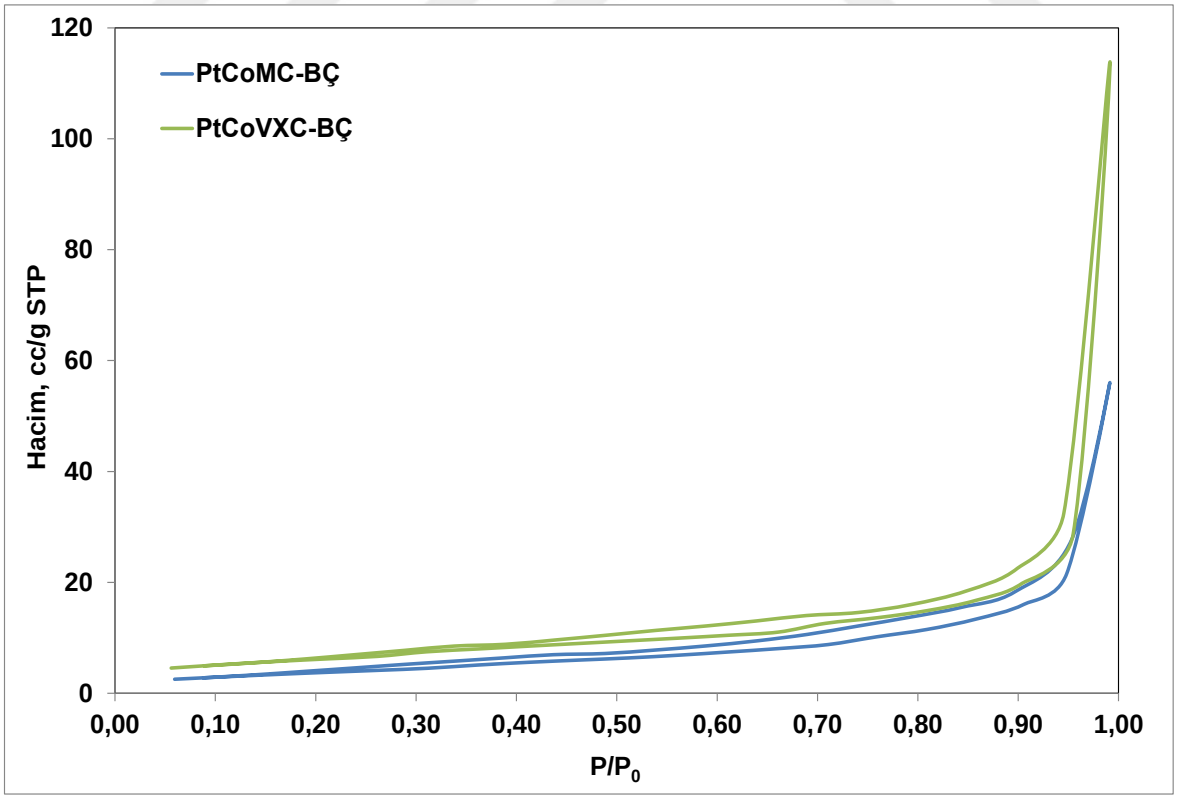
Şekil 4.15. PtNi/C-Emdirme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



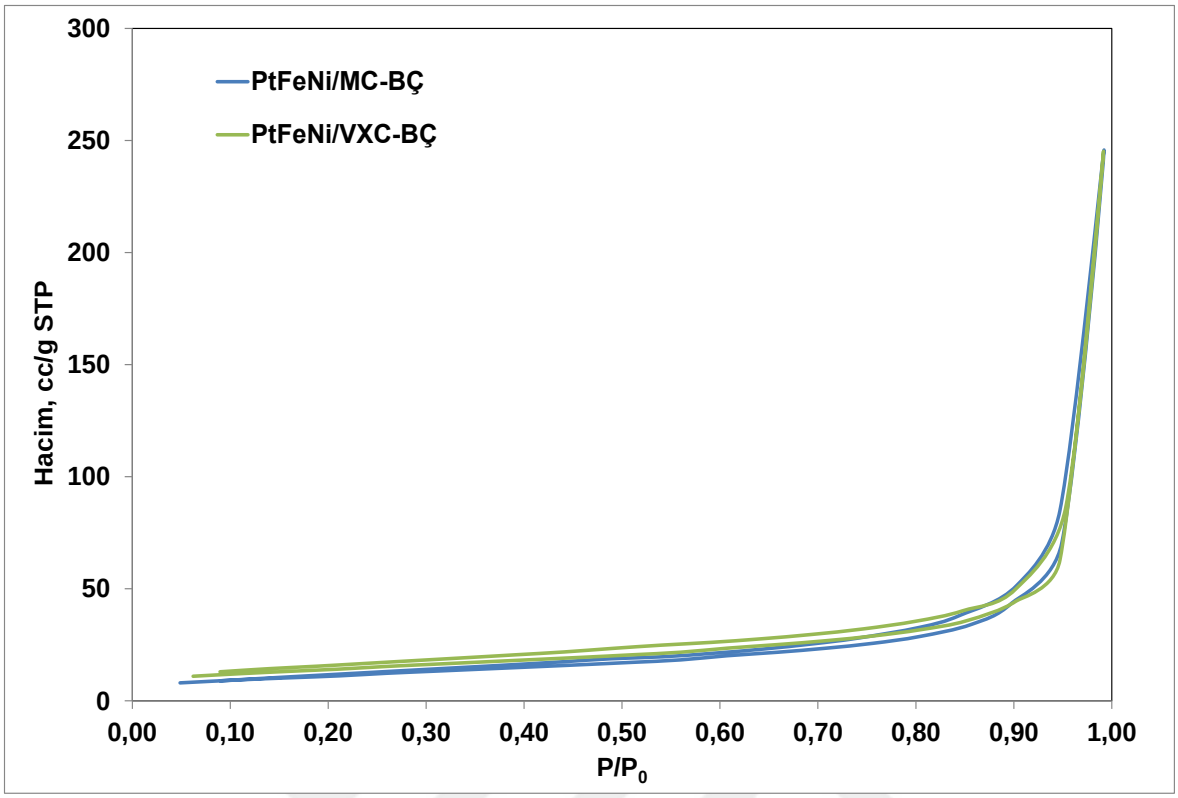
Şekil 4.16. PtNi/C-Birlikte çöktürme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



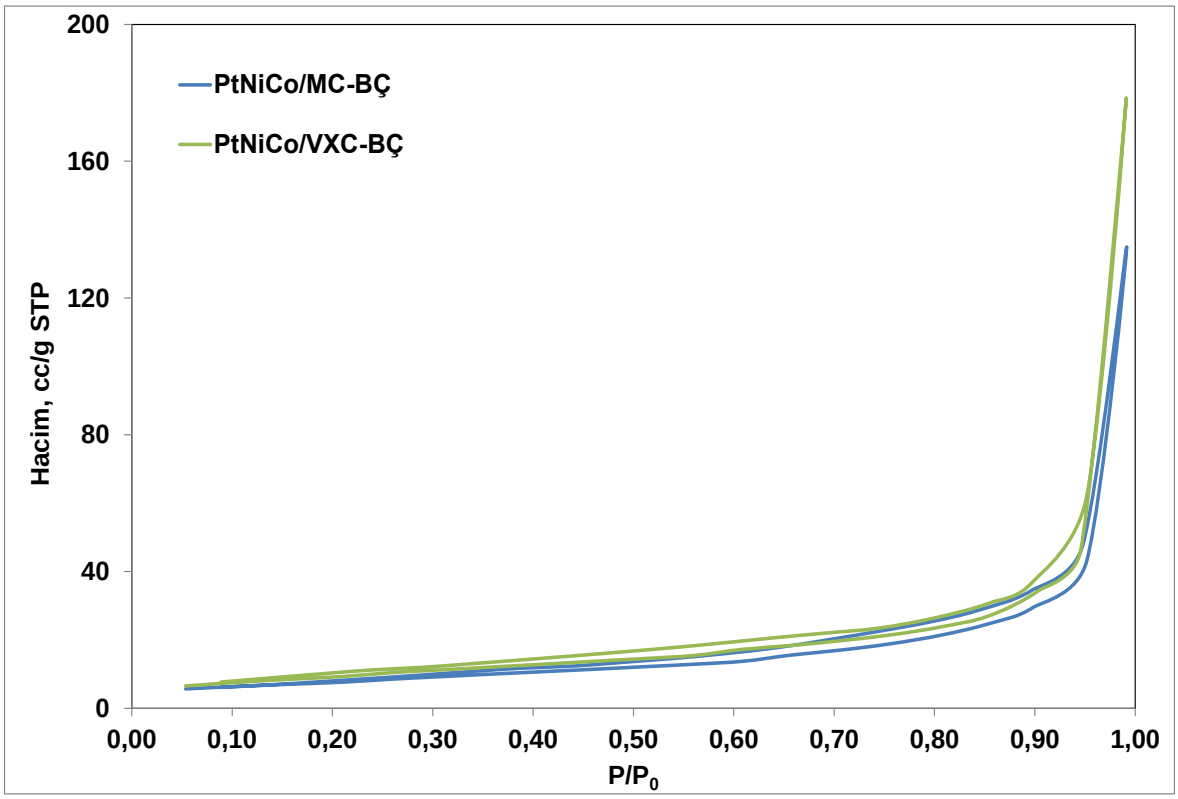
Şekil 4.17. PtCo/C-Emdirme ikili katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



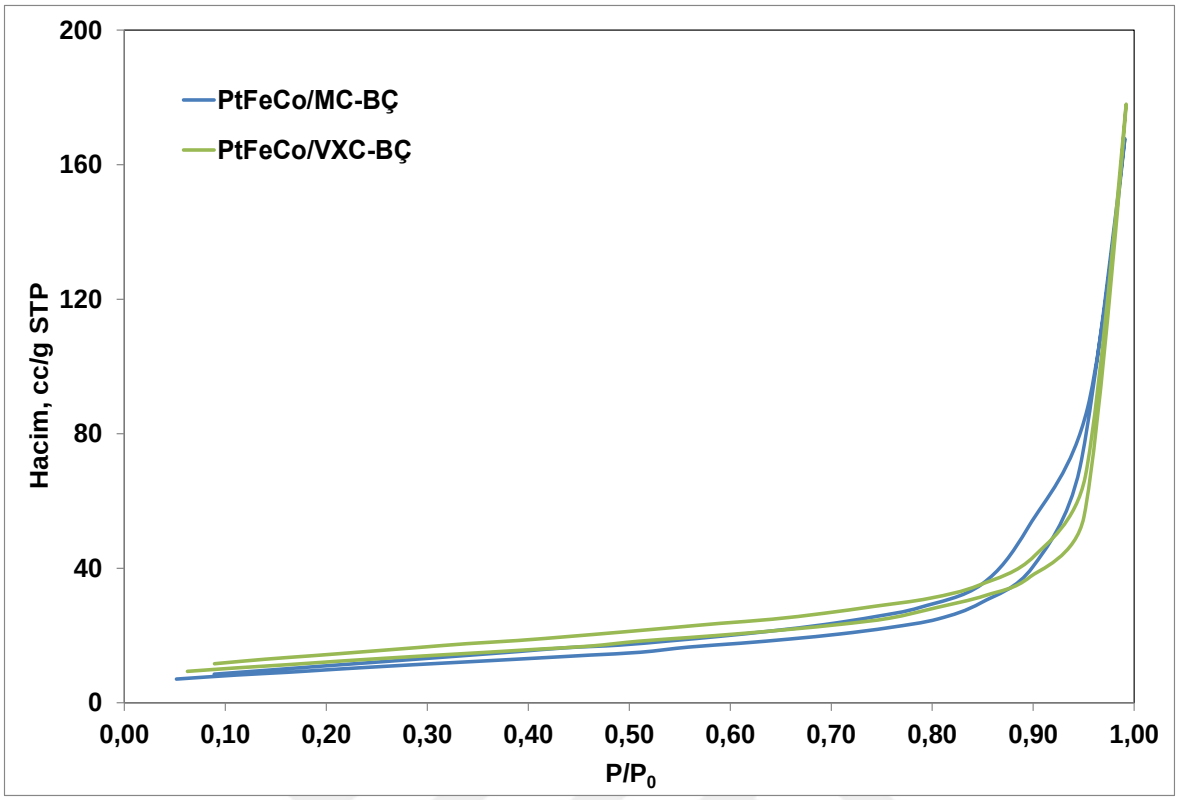
Şekil 4.18. PtCo/C-Birlikte çöktürme katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



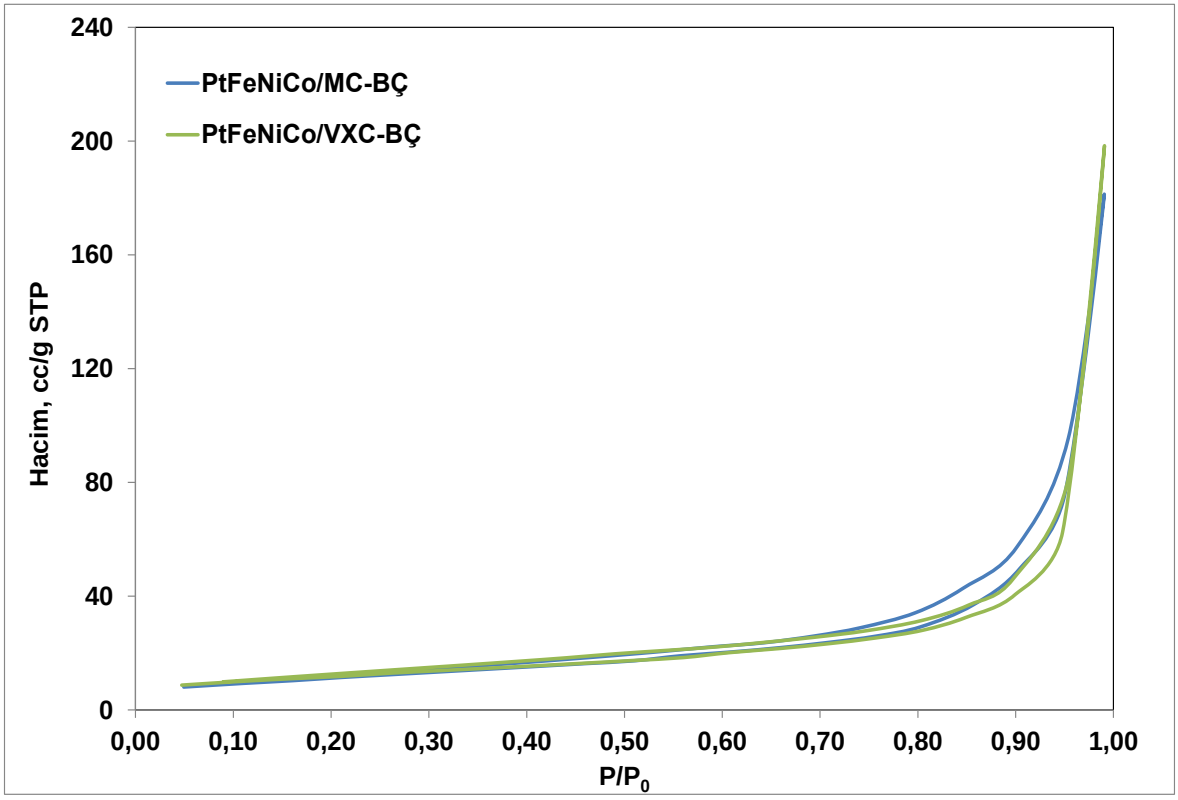
Şekil 4.19. PtFeNi/C-Birlikte çöktürme üçlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.20. PtNiCo/C-Birlikte çöktürme üçlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.21. PtFeCo/C-Birlikte çöktürme üçlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.22. PtFeNiCo/C-Birlikte çöktürme dörtlü katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Gözenek hacim değerleri

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden elde edilen mikrogözenek, mezogözeneklerde ve toplam gözeneklerde adsorplanan sıvı N_2 hacimleri Çizelge 4.5' te verilmiştir. Çizelgedeki değerler, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminde mikrogözenek ve mezogözenek gaz hacim değerleri, bağıl basınç değeri 0.96 olduğunda desorplanan gaz hacim değerinin sıvı hacim değerine çevrilmesi ile bulunmuştur. Çizelgeye göre, verilen yüzey alanı değerleri histeresis aralığı genişliği ile kıyaslandığında, aralığı geniş olan katalizörlerin daha yüksek yüzey alan değeri verdiği görülmüştür. Böylelikle gecikme döngüsü görülen katalizörler aralık genişliği açısından kıyas yapıldığında yukarıda verilmiş olan Şekil 4.13, Şekil 4.15 ve Şekil 4.17' den gecikme döngü aralığı okunarak PtNi/MC-E < PtCo/MC-E < PtFe/MC-E şeklinde sıralanmaktadır. Aynı sıralama yüzey alan değerleri için de yapıldığında sıralamayı doğrulamaktadır. Buradan yüzey alanının büyük değerde olmasının daha iyi aktivite verebilir sonucuna ulaşılabilir. Böylelikle emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve mezo-gözenekli karbon destekli katalizörlerden daha iyi aktivite sonucu beklenmektedir. Yapıya metaller eklendikçe yüzey alan değeri de P/P_0 0,99' daki toplam gözenek hacminin azaldığı görülmüştür.

Metal kullanılmadan saf Platin ile sentezlenen karbon destekli katalizörlere göre Pt ve metal kullanılarak sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları, gözeneklerde biriken Pt nedeniyle daha düşük değerde olabilmektedir. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında Trens ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Pt/C katalizörlerinin yüzey alan değerleri platinin yanına eklenen metalli katalizörlere göre daha büyük değerdedir [127].

Çizelge 4.5. Platinin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin yüzey alanları

Katalizörler	V_{Toplam} (cm^3/g)	V(mikro+mezo) (cm^3/g)	Çok Noktalı BET Yüzey Alan Değerleri (m^2/g)
PtFe/MC-E	0,22	0,19	123,10
PtFe/VXC-E	0,27	0,22	92,14
PtNi/MC-E	0,21	0,19	97,50
PtNi/VXC-E	0,24	0,19	76,03
PtCo/MC-E	0,24	0,23	106,3
PtCo/VXC-E	0,42	0,22	75,33
PtFe/MC-BÇ	0,21	0,11	35,60
PtFe/VXC- BÇ	0,06	0,04	18,60
PtNi/MC- BÇ	0,10	0,10	30,00
PtNi/VXC- BÇ	0,35	0,13	30,40
PtCo/MC- BÇ	0,08	0,05	14,30
PtCo/VXC- BÇ	0,17	0,09	22,80
PtFeNi/MC-BÇ	0,37	0,20	41,05
PtFeNi/VXC-BÇ	0,37	0,18	50,33
PtNiCo/MC-BÇ	0,20	0,11	28,70
PtNiCo/VXC-BÇ	0,27	0,13	35,31
PtFeCo/MC-BÇ	0,26	0,16	36,42
PtFeCo/VXC-BÇ	0,27	0,14	43,75
PtFeNiCo/MC-BÇ	0,28	0,17	41,50
PtFeNiCo/VXC-BÇ	0,30	0,15	42,40

Çizelge 4.5’ teki toplam gözenek hacim değerleri, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminde bağıl basınç değeri 0,99 olduğunda desorplanan gaz hacim değerinin sıvı hacim değerine çevrilmesi ile bulunmuştur. Toplam gözenek hacim değerlerine bakıldığında, en düşük toplam gözenek hacim ve mikro ve mezo gözenek hacim değerleri sırasıyla 0,06 cm^3/g ve 0,04 cm^3/g sahip olan PtFe/VXC-BÇ katalizörüdür. Gözenek hacim değeri arttıkça yüksek yüzey alan değeri anlamına gelmesiyle bu sonucu kanıtlar niteliktedir. Yüzey alan değerindeki azalma yüzeyde bulunan metallerin birikimi ile

orantılı olduğundan, gözenek hacminin azalmasının alan değeriyle bağlantılı olduğunu göstermektedir.

İkili katalizörler ile metallerin yanına eklenen diğer geçiş metallerinin yüzey alanı üzerine kullanılan destek açısından etkisi incelendiğinde, ikili metal katalizörlerinin mezo-gözenek destekli sentezleri, Vulcan XC-72 desteğine göre daha yüksek yüzey alanı sonucu verdiği görülmüştür. Geçiş metallerinin yapıya eklenmesi ile Vulcan XC-72 destekli katalizörlerin daha yüksek yüzey alanı değeri verdiği görülmüştür. Bu durumdan yola çıkarak ikili katalizörlerde mezo-gözenekli destek, ikiden daha fazla metal ile sentezlenen platinli katalizörlerde ise Vulcan XC-72 desteğinin kullanılması aktivite açısından tercih sebebi olmaktadır. Hazırlama yöntemi açısından başka bir karşılaştırma yapılırsa, ikili katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezlenmesiyle daha yüksek yüzey alan değerleri verdiği Çizelge 4.5' ten görülmektedir. Birlikte çöktürme ile sentezlenen ikili katalizörlere eklenen her bir geçiş metali sonucunda katalizörlerin alan değerlerinde çok fazla bir artış olmamasına karşın pozitif yönde bir yükseliş mevcuttur. Böylelikle üçlü ve dörtlü sentez katalizörlerin üretilmesi verimlilik açısından literatüre katkı sağlayacak durumdadır.

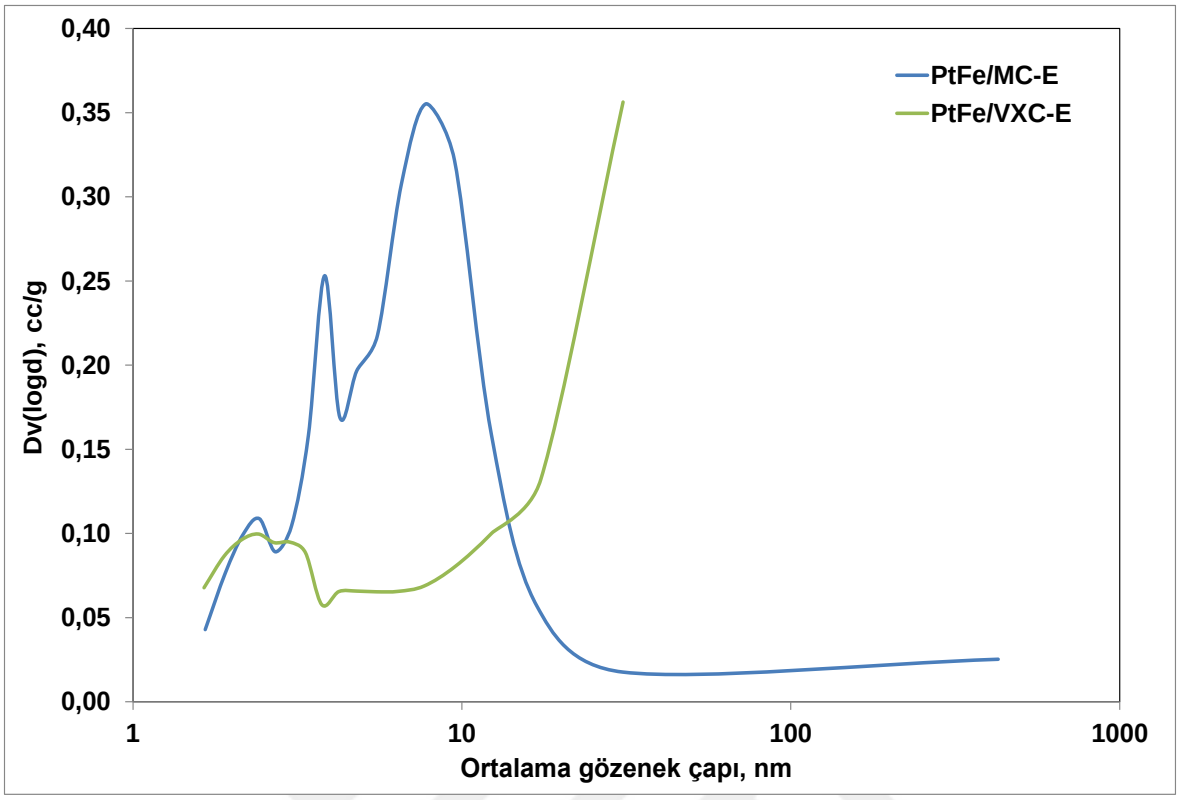
Ortalama gözenek çapı

Katalizörlerin ortalama gözenek çapları BJH desorpsiyon metodu ile belirlenmiştir. Katalizörlerin birden fazla ortalama gözenek sahip oldukları belirlenmiştir. Yüksek ısıl işlem sonucu katalizörlerin yapısında çok farklı gözenek çap değerlerinde gözenekler oluşmuştur. Katalizörlerin ortalama gözenek çapları Çizelge 4.6' dan görülmektedir. Ayrıca yapıya metal eklenince ortalama gözenek çapının küçüldüğü görülmüştür.

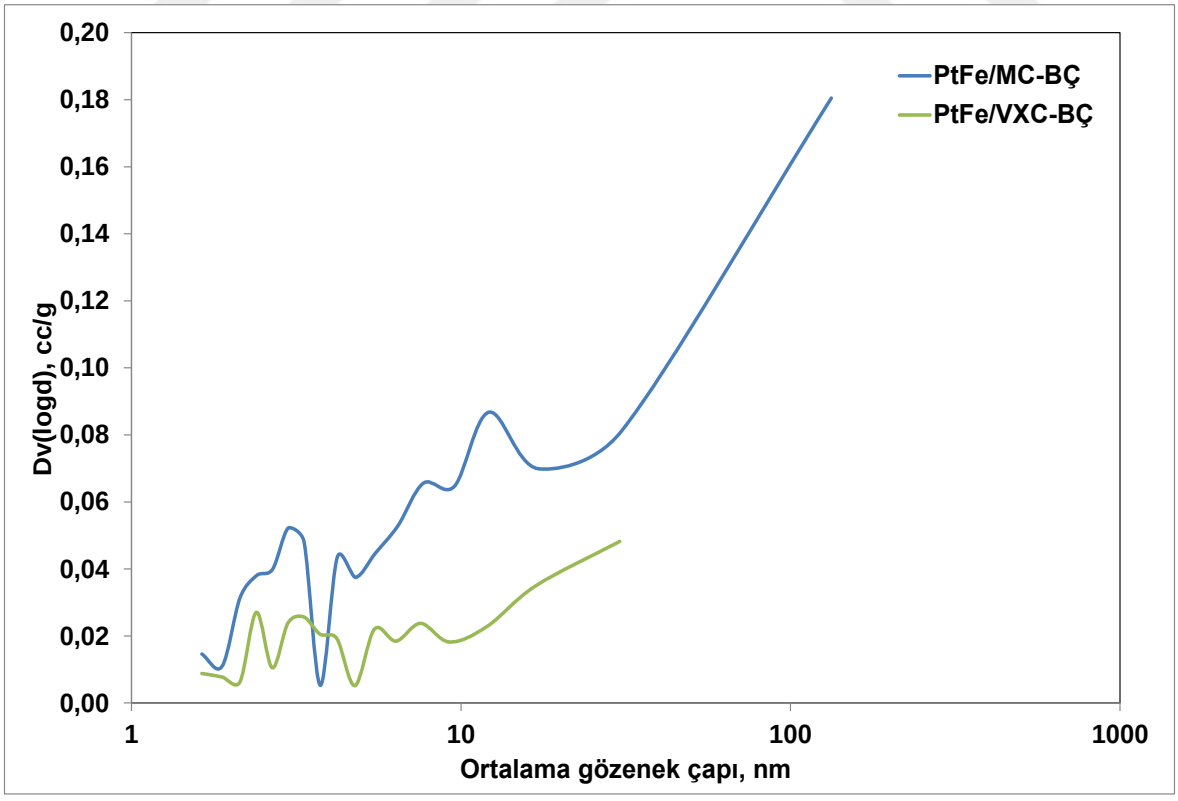
Çizelge 4.6. Platinin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin ortalama gözenek çap değerleri

Katalizörler	Mezo-gözenekli karbon desteği				Vulcan XC-72 karbon desteği
	d_1(nm)	d_2(nm)	d_3(nm)	d_4(nm)	d aralığı(nm)
PtFe-E	2,4	3,8	7,8	-	2,1-3,3
PtNi-E	2,1	3,4	7,8	-	d_1=3,8
PtCo-E	2,7	3,8	7,7	-	d_1=3,8
PtFe-BÇ	3,0	4,2	7,7	-	d_1=2,4 d_2=3,3 d_3=5,5 d_4=7,5
PtNi-BÇ	2,4	5,5	9,3	16,6	d_1=3,7
PtCo-BÇ	2,4	7,5	-	-	d_1=2,7 d_2=4,2
PtFeNi-BÇ	3,7	-	-	-	d_1=3,7
PtNiCo-BÇ	2,7	3,7	6,4	-	d_1=2,1 d_2=2,7-5,5
PtFeCo-BÇ	2,7	3,7	6,4	-	d_1=2,1 d_2=3,7 d_3=7,6
PtFeNiCo-BÇ	2,1	2,7	12,1	-	d_1=3,7 d_1=5,5

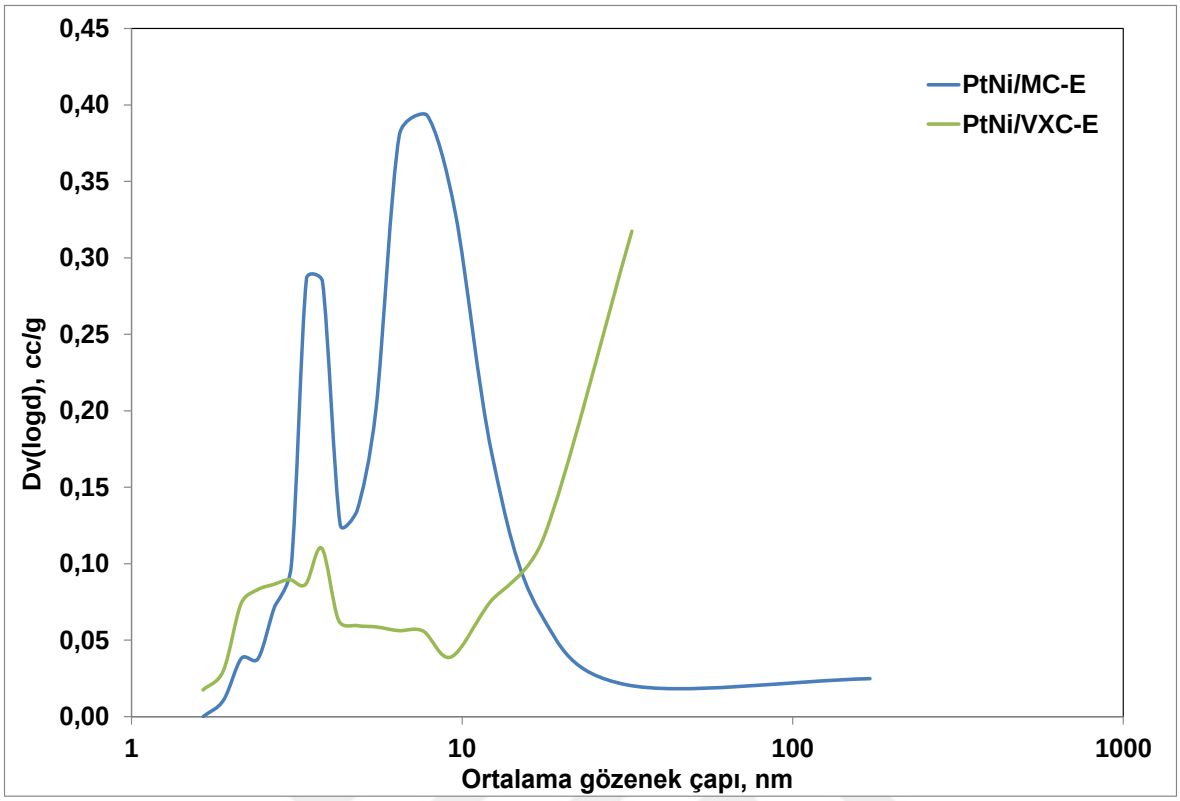
Katalizörlerinin gözenek çapları mezo-gözenek boyutundadır. Değerlerin birbirine yakın fakat mezo-gözenekli karbon desteğinin kullanıldığı katalizörlerde daha belirgin bir noktada toplanmış gözeneklerin olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin gözenek çapı-gözenek hacim dağılımı ise Şekil 4.23-32 arasında verilmektedir. İkili katalizörlerde mezogözenekli karbon destekli ve emdirme yöntemi ile hazırlamanın çok daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Tek tipte gözenek dar gözenek dağılımı emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde görülmektedir. Ayrıca dağılımın daha dar olması düzenli bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir.



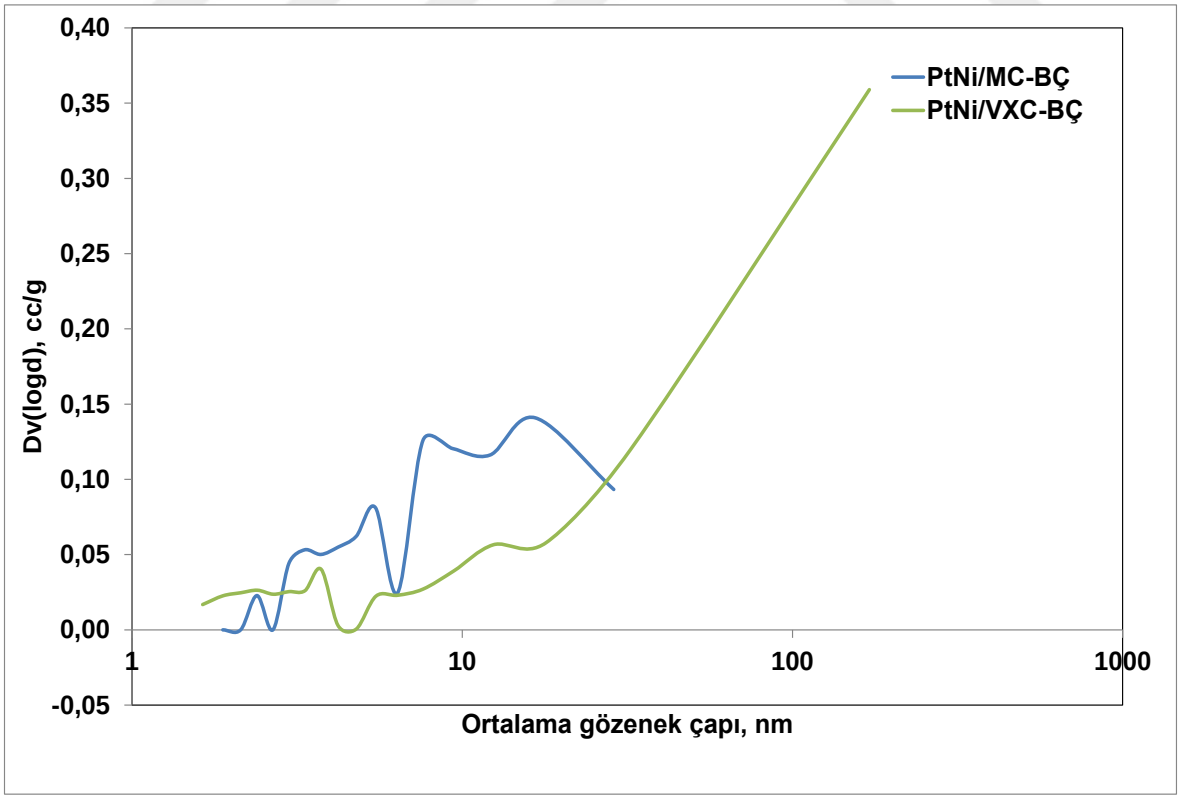
Şekil 4.23. PtFe/C-E katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



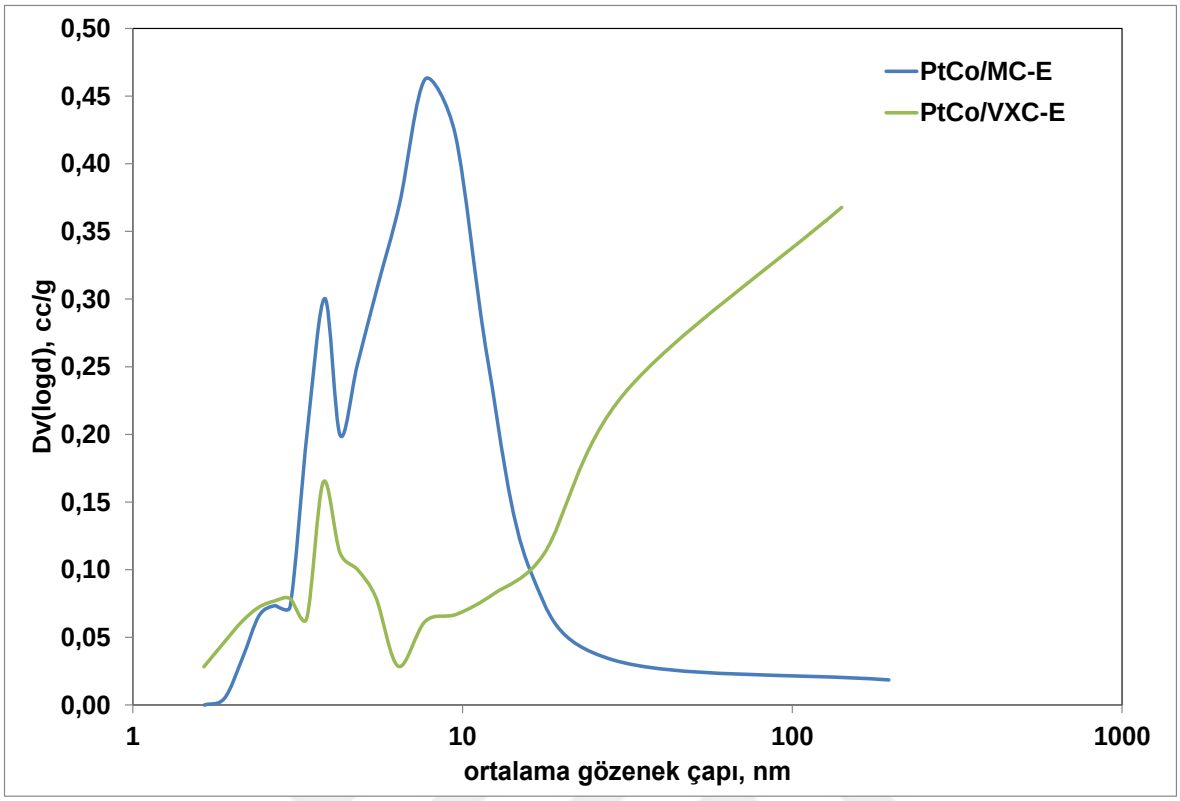
Şekil 4.24. PtFe/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



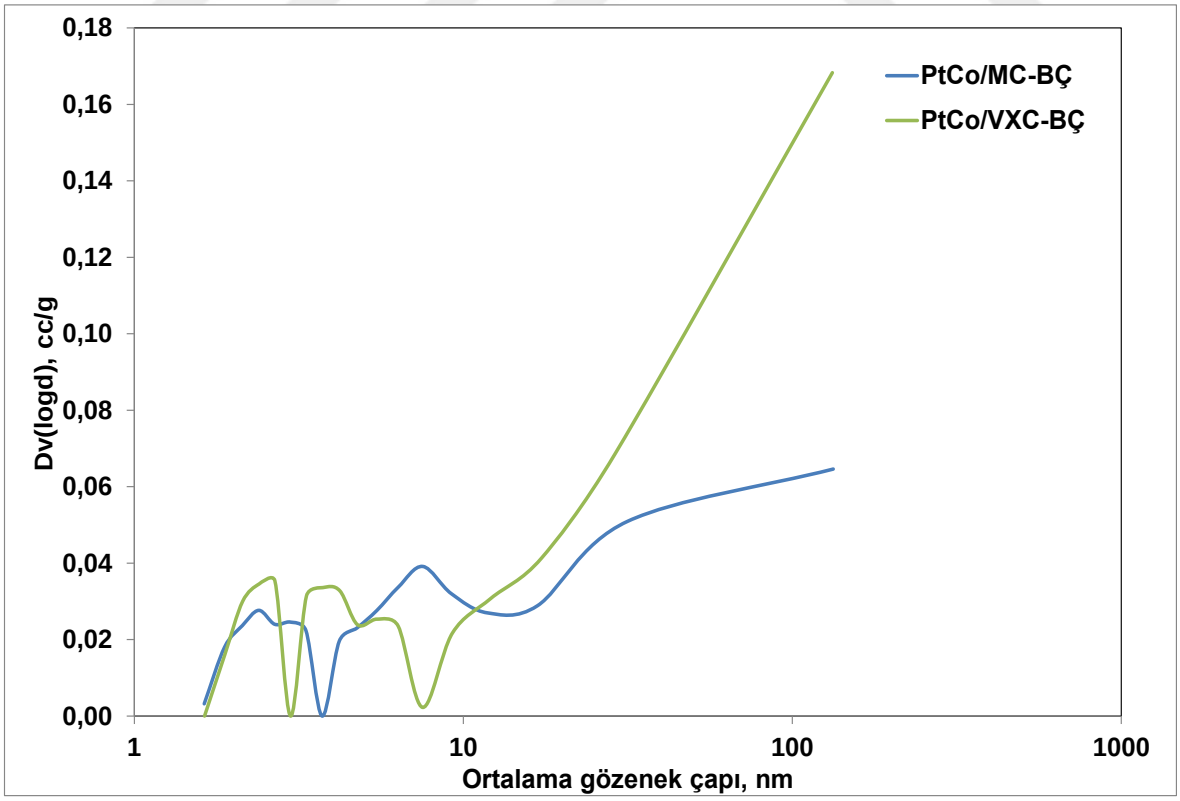
Şekil 4.25. PtNi/C-E katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



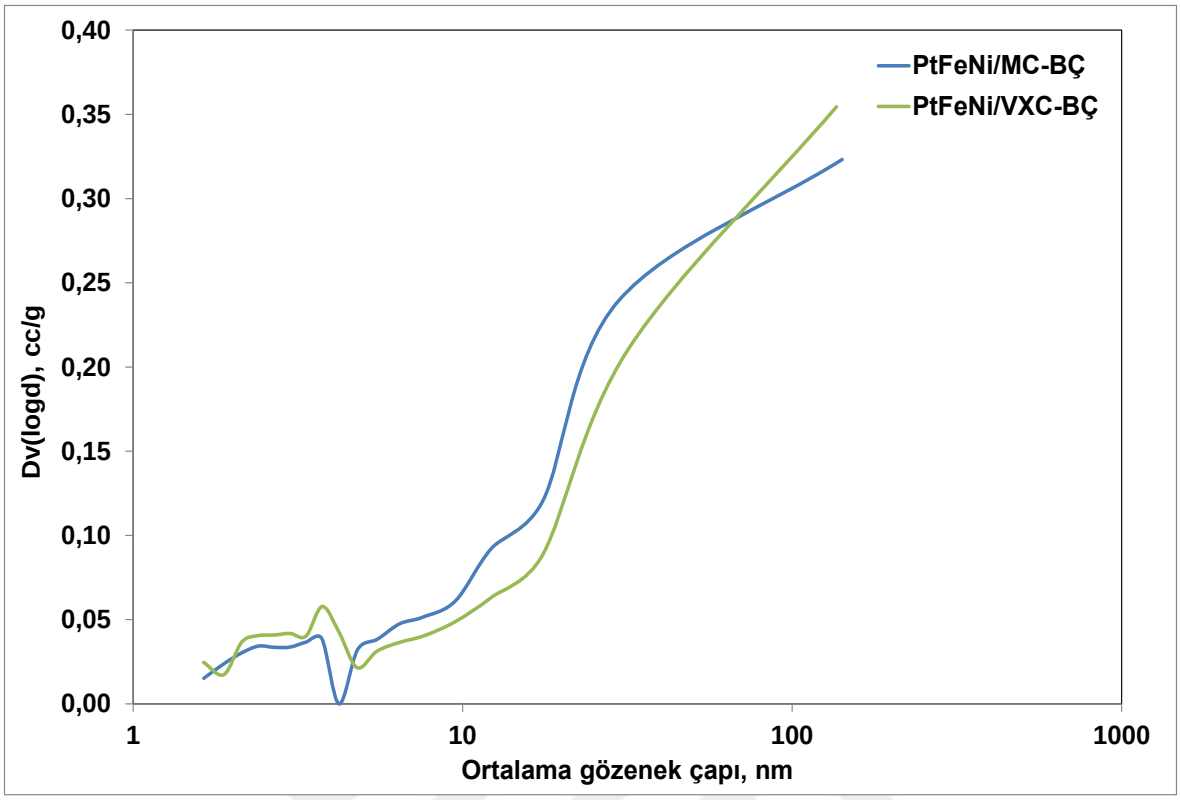
Şekil 4.26. PtNi/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



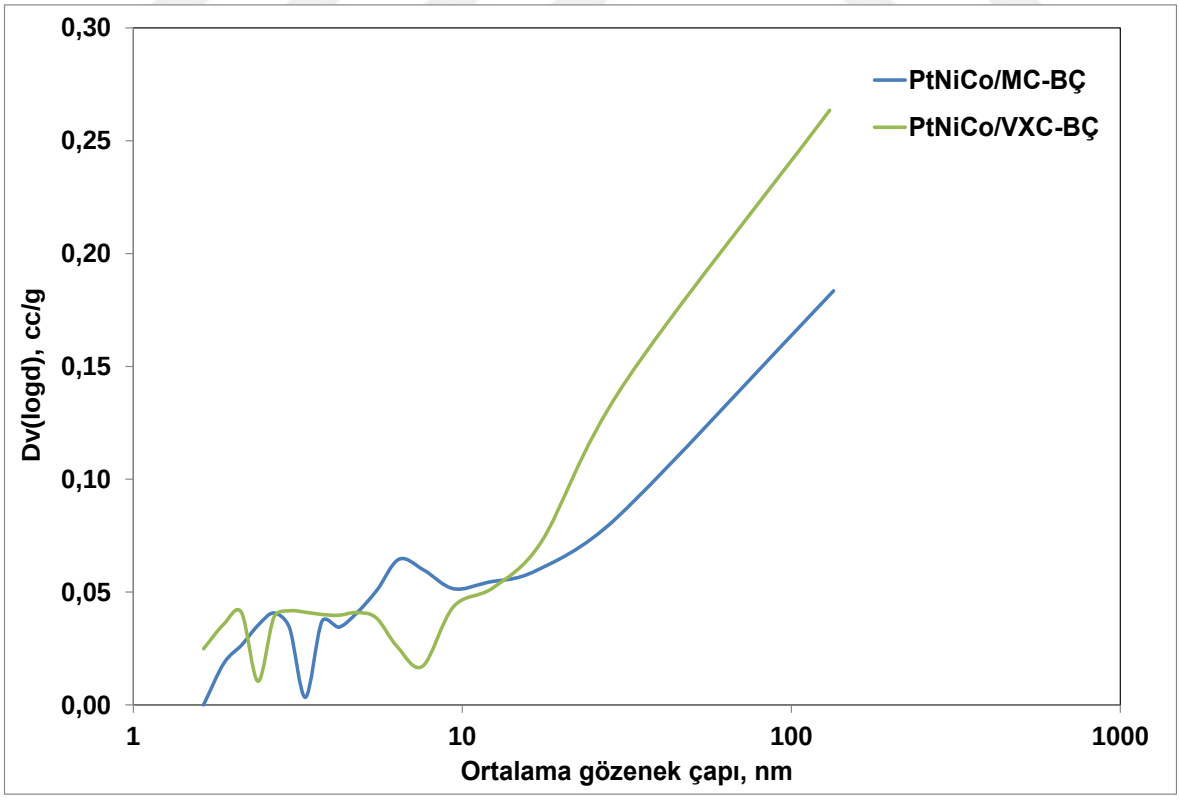
Şekil 4.27. PtCo/C-E katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



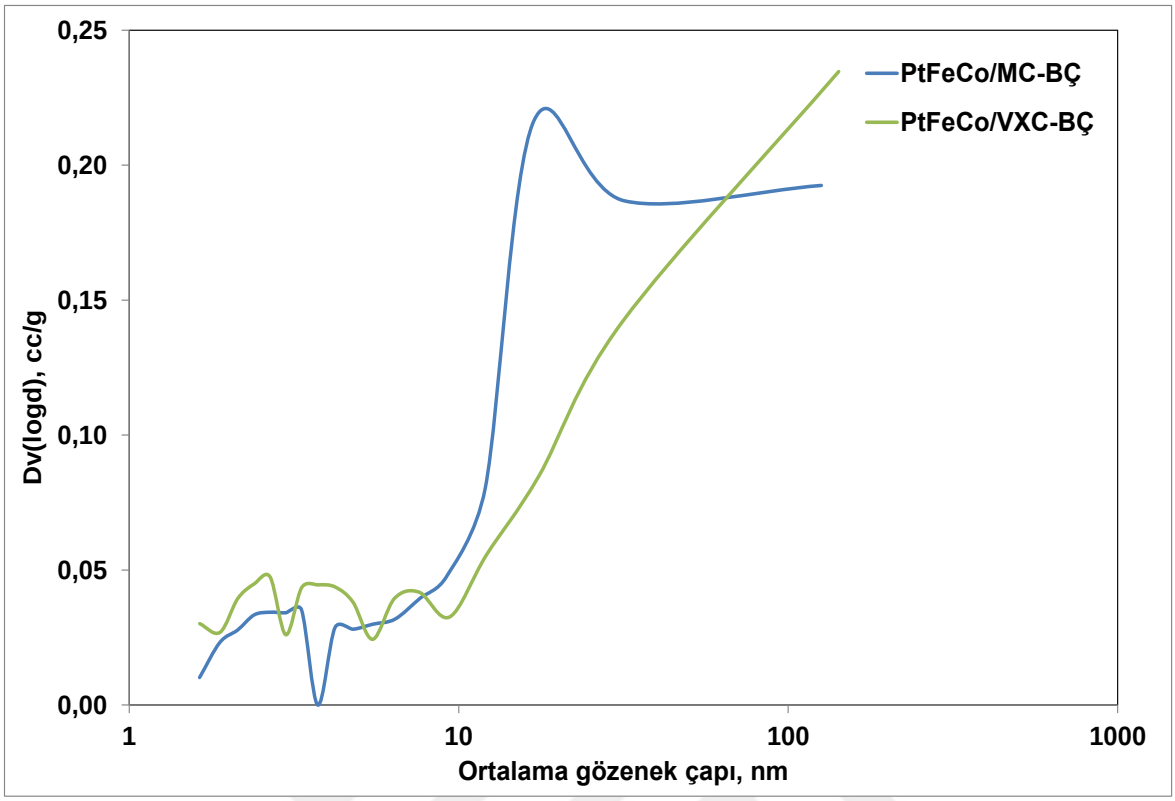
Şekil 4.28. PtCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



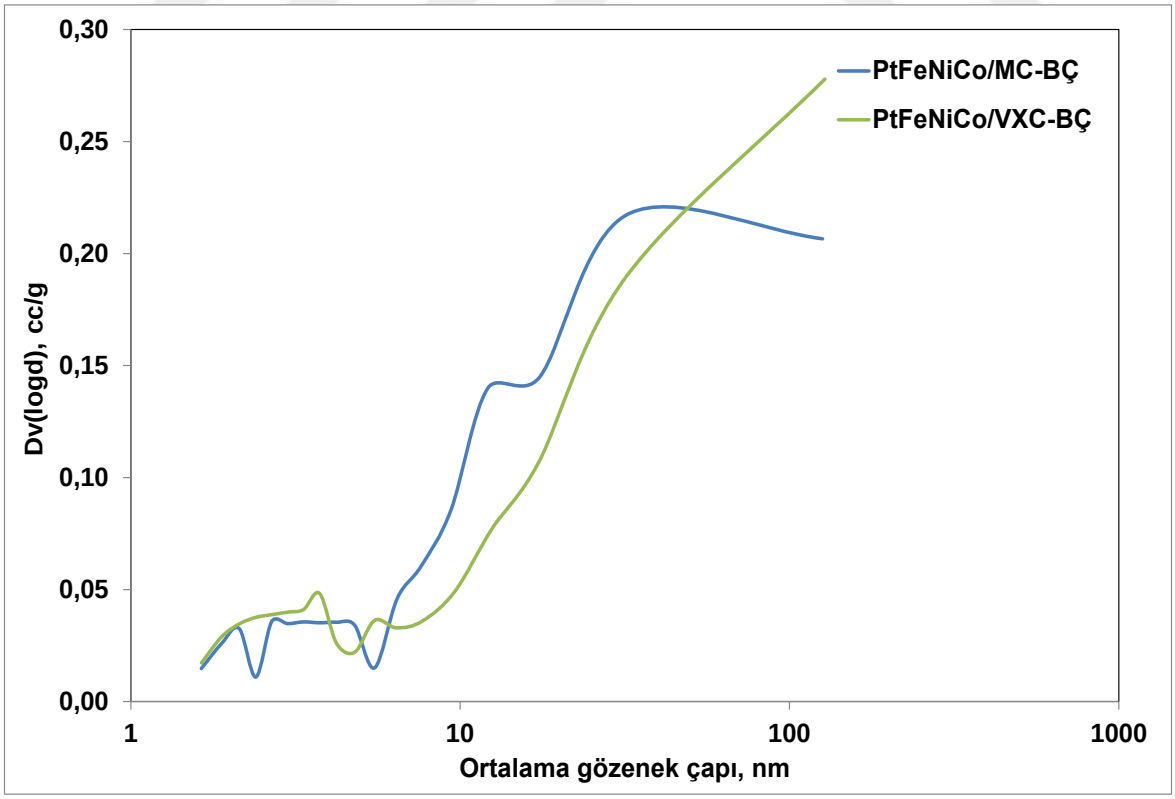
Şekil 4.29. PtFeNi/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



Şekil 4.30. PtNiCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



Şekil 4.31. PtFeCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı



Şekil 4.32. PtFeNiCo/C-BÇ katalizörünün BJH metodu ile gözenek boyut dağılımı

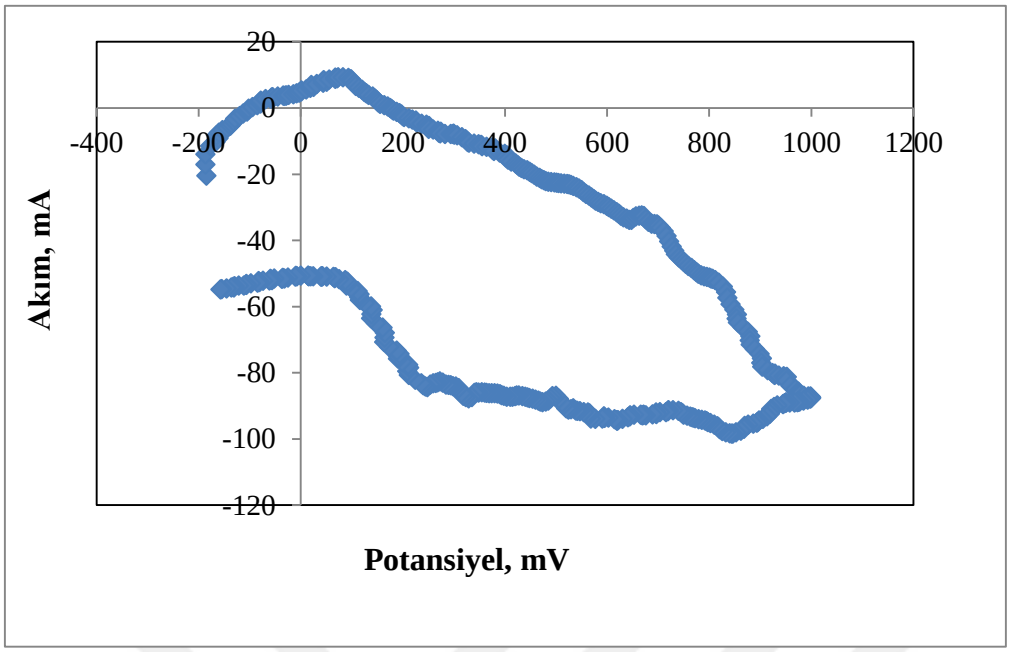
Sentezlenen katalizörlerde aktivitelerinin yüksek olması ve daha iyi performans göstermesi açısından geniş yüzey alanı ve buna bağlı olarak küçük gözenek çap değerlerine sahip olmasıyla ilişkilidir.

Azot fizisorpsiyon analizi ile sentezlenmiş olan tüm katalizörlerin fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler (gözenekliliği, gözenek çapı vb.) elde edildiği gibi, katalizörlerin gösterecekleri aktiviteleri hakkında önden bilgi elde edilebilmektedir. İkili katalizörlerde BET yüzey alan değerleri daha büyüktür. Pt' nin yanına metal eklendikçe yüzey alan değerleri düşmektedir. Ayrıca kullanılan mezo-gözenek destekli katalizörlerde yine BET yüzey alan değerleri daha yüksektir. Diğer önemli nokta ise elektrokimyasal yüzey alanı, BET çok noktalı alandan farklıdır. Sadece elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği alanı belirtmektedir.

4.3. Döngülü Voltametre (CV) Analizi Sonuçları

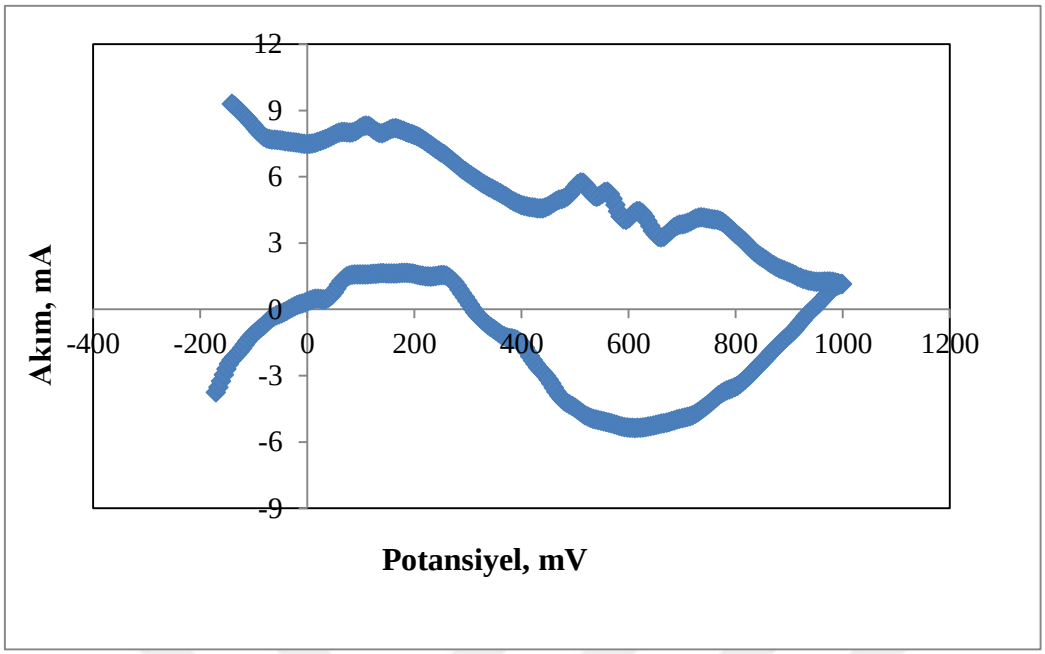
Bu bölümde, Bölüm 3.2.2' de aktarıldığı üzere hazırlanma basamakları tamamlanan ve sentezlenen katalizörlerin döngülü voltametre analizleri yapılmış ve voltamogramlar elde edilmiştir.

Emdirme yöntemi ile sentezlenen PtFe/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.33' te görülmektedir. Anodik taramada -0,2 ile 0,1 V arasında hidrojenin desorpsiyonu gerçekleşmektedir. -0.2 - 0.1 V arasındaki ilk bölge, hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonunu gösterir. Bu bölge, destek malzemesi ve katalizörlerin yapısı gibi birçok faktörden etkilenebilecek olan elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplaması için PtFe/MC-E katalizöründe kullanılmıştır. Düşük potansiyel bölgesindeki hidrojen desorpsiyon piki yaklaşık 10 mA akım değerine kadar çıkmaktadır. Düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi (double-layer region) boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerinde oluşan yük miktarı katot katalizörü için kullanılmıştır. Her malzemenin elektrokimyasal aktif yüzey alanını hesaplamak için H_2 desorpsiyonu için yük transferi kullanılmıştır. Katodik tarama bölgesinde beklenen oksijen indirgenme piki görülmemektedir. Bunun nedeni taramada oksijen indirgenmesine bağlı olarak akım artışı olmasına rağmen potansiyel azaldıkça akımda azalmanın olmayışı katalizörde safsızlıkların olduğunu göstermektedir. Adsoprsiyon piki görülmemektedir. Pikin altında kalan yük miktarı Eş. 3.3 kullanılarak 26,82 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 441,92 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla Eş. 3.4 ve Eş. 3.5 kullanılarak 1221,45 mA/mg ve 28 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Özgül aktivitesinin düşük oluşunda elektrokimyasal aktif yüzey alanının büyük oluşu en önemli etkendir. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek oluşunun nedeni ise kullanılan katalizör içerisindeki platin miktarının düşük oluşudur.



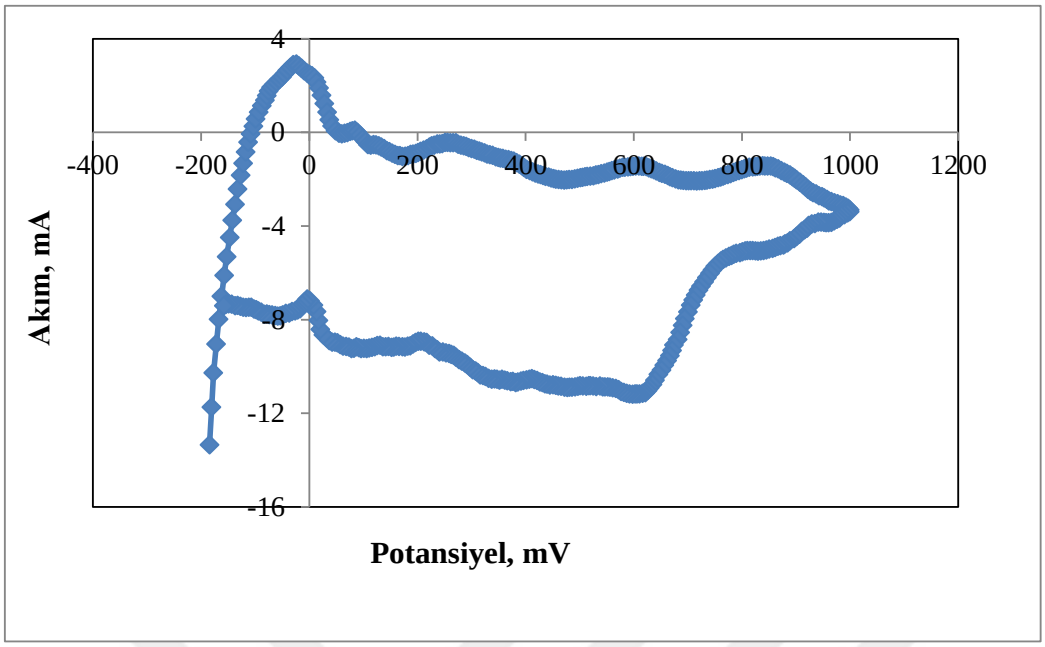
Şekil 4.33. PtFe/MC-E katalizörünün döngülü voltamogramı

Emdirme yöntemiyle sentezlenen PtFe/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.34' te görülmektedir. Anodik taramada 0,1 V değerinde hidrojenin desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Düşük potansiyel bölgesindeki hidrojen desorpsiyon piki 8 mA akım değerine kadar çıkmaktadır. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait pikler gözlenmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerinde oluşan yük miktarı katot katalizörü için kullanılmıştır. Hidrojen adsorpsiyon piki görülmektedir. Her malzemenin elektrokimyasal aktif yüzey alanını hesaplamak için H_2 desorpsiyonu için yük transferi kullanılmıştır. Katodik taramada, PtFe/VXC-E katalizörü için 0,6 V değerinde net bir oksijen indirgenme piki görülmektedir. Bu potansiyel değeri oksijenin indirgenme aralığına düşmektedir ancak negatif potansiyellere kaymıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 8,05 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 132,64 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 170,6 mA/mg ve 13 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Özgül aktivitesinin düşük oluşunda elektrokimyasal aktif yüzey alanının büyük oluşu en önemli etkendir. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek oluşunun nedeni ise kullanılan katalizör içerisindeki platin miktarının düşük oluşudur.



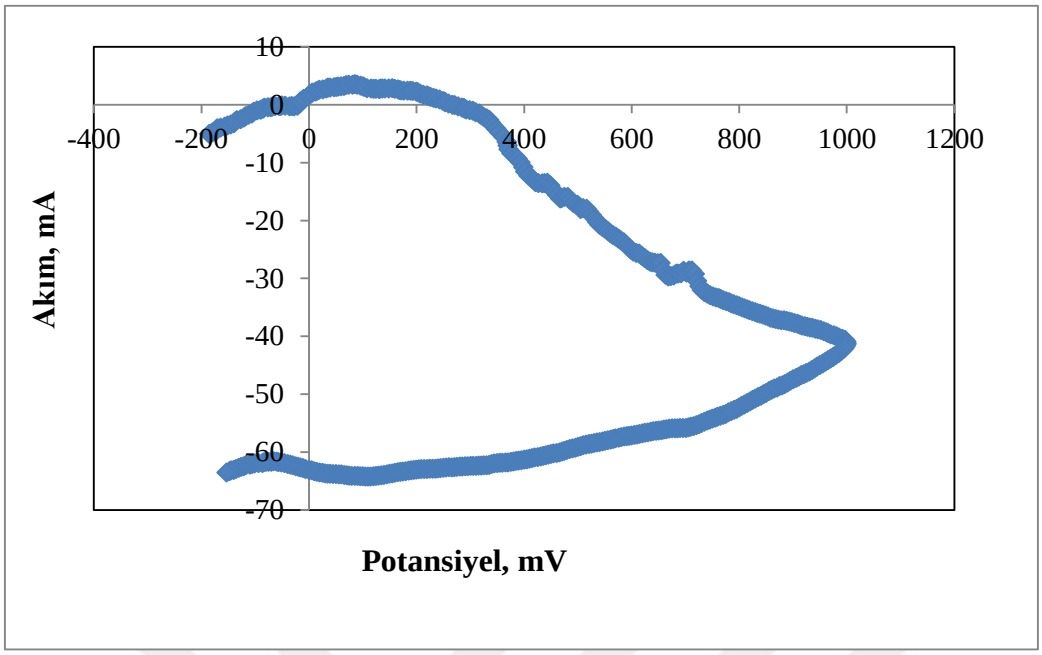
Şekil 4.34. PtFe/VXC-E katalizörünün döngülü voltamogramı

Emdirme yöntemiyle sentezlenen PtNi/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.35' te görülmektedir. Anodik taramada küçük negatif potansiyel değerinde hidrojenin desorpsiyonu görülmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait belirgin olmayan pikler gözlenmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerinde oluşan yük miktarı katot katalizörü için kullanılmıştır. Her malzemenin elektrokimyasal aktif yüzey alanını hesaplamak için H_2 desorpsiyonu için yük transferi kullanılmıştır. Katodik taramada, PtNi/MC-E katalizörü için 0,6 V değerinde net bir oksijen indirgenme piki görülmektedir. Daha sonra eğim artmış ve artan akım değerleri kaydedilmiştir. 0,6V potansiyel değeri oksijenin indirgenme aralığına düşmektedir ancak negatif potansiyellere kaymıştır. Hidrojen desorpsiyon pikinin alanının hesaplanmasında kullanılan taban çizgisi çifte tabaka desorpsiyon bölgesinin ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. PtNi/MC-E katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 5,85 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 96,34 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 71,52 mA/mg ve 7,4 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



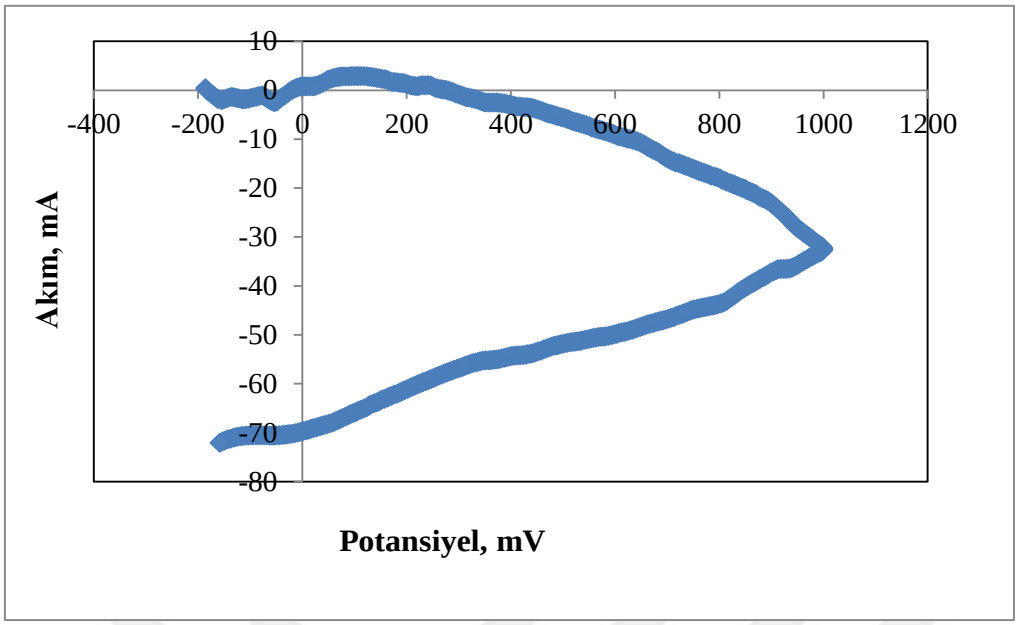
Şekil 4.35. PtNi/MC-E katalizörünün döngülü voltamogramı

Emdirme yöntemiyle sentezlenen PtNi/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.36' da görülmektedir. Anodik taramada belirgin olmayan 0,1V potansiyel değerinde hidrojenin desorpsiyon piki görülmektedir. Katodik taramada, PtNi/VXC-E katalizörü için katot tarama bölgesinde net bir oksijen indirgenme piki görülmemektedir. Bunun nedeni taramada oksijen indirgenmesine bağlı olarak akım artışı olmasına rağmen potansiyel azaldıkça akımda azalmanın olmayışı katalizörde safsızlıkların olduğunu göstermektedir. Katodik tarama bölgesinde oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen akım değerlerinde artış görülmektedir fakat potansiyeldeki azalma akım değerlerini etkilememesi yapıdaki indirgenebilir safsızlıkların var olduğunu göstermektedir. Potansiyel boyunca indirgenme görülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu ile bu alan bulunabilir. Pikin altında kalan yük miktarı 13,19 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 217,33 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 1003,5 mA/mg ve 46,2 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek oluşunun nedeni ise kullanılan katalizör içerisindeki platin miktarının düşük oluşudur.



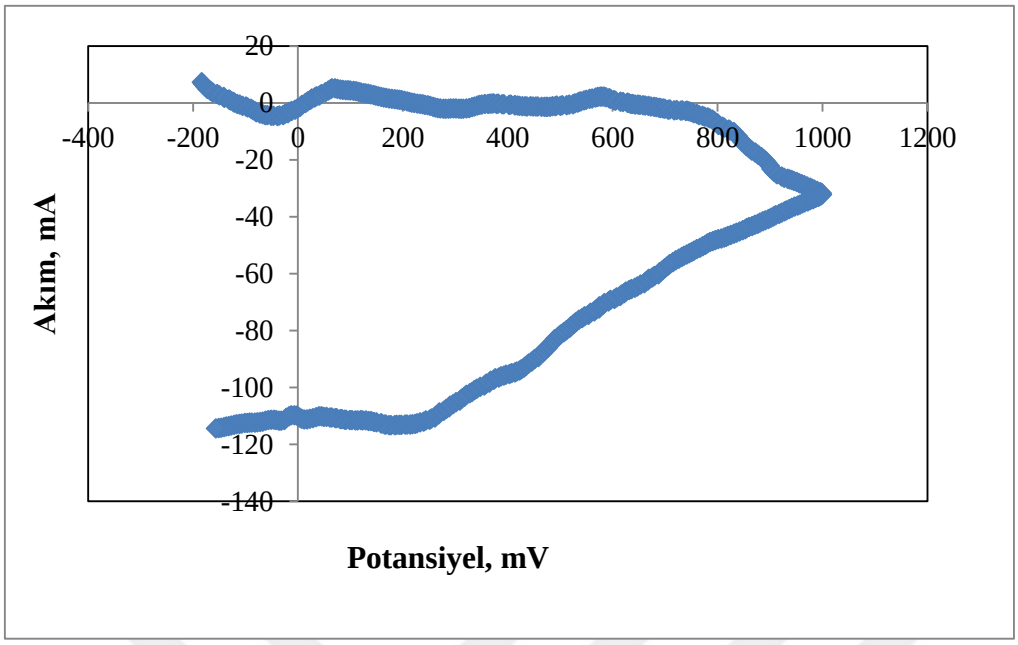
Şekil 4.36. PtNi/VXC-E katalizörünün döngülü voltamogramı

Emdirme yöntemiyle sentezlenen PtCo/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.37' de görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyonuna ilişkin belirgin bir pik görülmemektedir. Düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi (double-layer region) boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. Katodik tarama bölgesinde beklenen oksijen indirgenme piki görülmemektedir. Bunun nedeni taramada oksijen indirgenmesine bağlı olarak akım artışı olmasına rağmen potansiyel azaldıkça akımda azalmanın olmayışı katalizörde safsızlıkların olduğunu göstermektedir. Katodik tarama bölgesinde oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen akım değerlerinde artış görülmektedir fakat potansiyeldeki azalma akım değerlerini etkilememesi yapıdaki indirgenebilir safsızlıkların var olduğunu göstermektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu bu alan bulunabilir. Pikin altında kalan yük miktarı 9,65 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 159,04 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 477,51 mA/mg ve 30 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.37. PtCo/MC-E katalizörünün döngülü voltamogramı

Emdirme yöntemiyle sentezlenen PtCo/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.38' de görülmektedir. Anodik taramada küçük negatif potansiyel değerinde hidrojenin desorpsiyonu görülmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi (double-layer region) boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait belirgin olmayan pikler gözlenmektedir. Katodik taramada, PtCo/VXC-E katalizörü için net bir oksijen indirgenme piki görülememektedir. Bu durumun sebebinin katalizörde safsızlıkların olduğu düşünülmektedir. PtCo/VXC-E katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 5,85 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 96,34 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 71,52 mA/mg ve 4 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Özgül aktivitesinin düşük oluşunda elektrokimyasal aktif yüzey alanının büyük oluşu en önemli etkendir.



Şekil 4.38. PtCo/VXC-E katalizörünün döngülü voltamogramı

Tüm katalizörler yüksek potansiyellerde bir karakteristik Pt yükseltgenme/indirgenme zirvesi verirken, düşük potansiyellerde H_2 adsorpsiyon/desorpsiyon tepe değerleri sergilenmektedir. Katalizörler hidrojen desorpsiyon/adsorpsiyon bölgeleri ve Pt-oksit oluşumu/ indirgenmesi gibi benzer döngülü voltametre özelliklerini göstermekteler ancak geçiş metallerinin etkisinden dolayı elektrokatalizör aktivitesinde farklılıklar elde edilmiştir. Platin ile kullanılan ikili ve üçlü katalizörleri ile sadece platin metaliyle sentezi yapılan katalizöre göre karşılaştırıldığında oksijen indirgeme reaksiyonundaki elektrokatalitik aktivitenin artması platinin yanında kullanılan geçiş metallerinin katalizör uygulamasında geliştirilmesi ve tasarlanmasının günümüzdeki önemi vurgulanmaktadır [128]. Platinin ikili katalizörlerinin döngülü voltametre deneyinde daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmektedir. Literatürden karşılaştırıldığında, elektrot yüzeyindeki oksijen oluşumu daha küçük voltajlarda gözlemlenirken, metalli katalizörler ileri voltajlarda anodik oksit oluşumu gözlenmektedir [129]. Bunun sebebi de destek elektrolitindeki mevcut serbest su miktarıdır. Buradan destekle platinin metal oluşumlu katalizörlerinin yüksek başlangıç potansiyel seviyelerine sahip olduğunu söylenebilmektedir. Ayrıca Şekil 4.33' te akım değerleri diğer emdirme yöntemiyle hazırlanmış Pt' nin ikili katalizörlerine göre çok daha fazladır. Bu durum kullanılan Fe metalinde yüksek oksijen var olduğunu göstermektedir.

Platin oksijen indirgenme pikinin potansiyeldeki küçük de olsa kaymanın, oksit türlerinin serbest enerjisinin desorpsiyonunun bir azalmasıdır. Bu da platinin ikili katalizörlerinin adsorpsiyon gücünün platin metalli katalizörlere göre daha düşük olduğunu gösterir. Geçiş metallerinin platine eklenmesiyle yüzey boşluk faktörü artar, bu durumda katalizörlerin elektrokimyasal reaksiyonlar için uygun yüzeyini birleştirir.

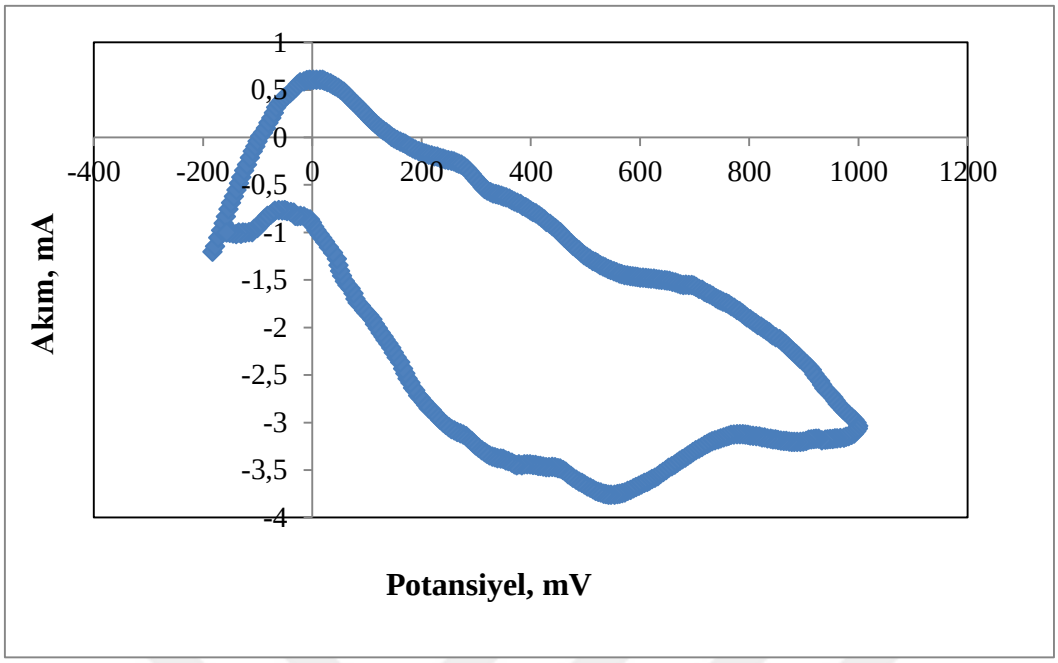
Bir katalizörün aktif yüzey alanı farklı elektrokatalitik materyalleri karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Emdirme yöntemiyle sentezlenen platinin ikili katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Emdirme yöntemiyle sentezlenen platinin ikili katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri

Katalizörler	Elektroaktif Yüzey Alanı (m^2/g_{Pt})	Kütle aktivitesi (mA/mg_{Pt})	Özgül aktivite (mA/cm^2_{Pt})
PtFe/MC	441,92	1221,45	28,00
PtFe/VXC	132,40	170,59	13,00
PtNi/MC	96,34	71,52	7,40
PtNi/VXC	217,33	1003,46	46,20
PtCo/MC	159,04	477,51	30,00
PtCo/VXC	184,54	74,39	4,00

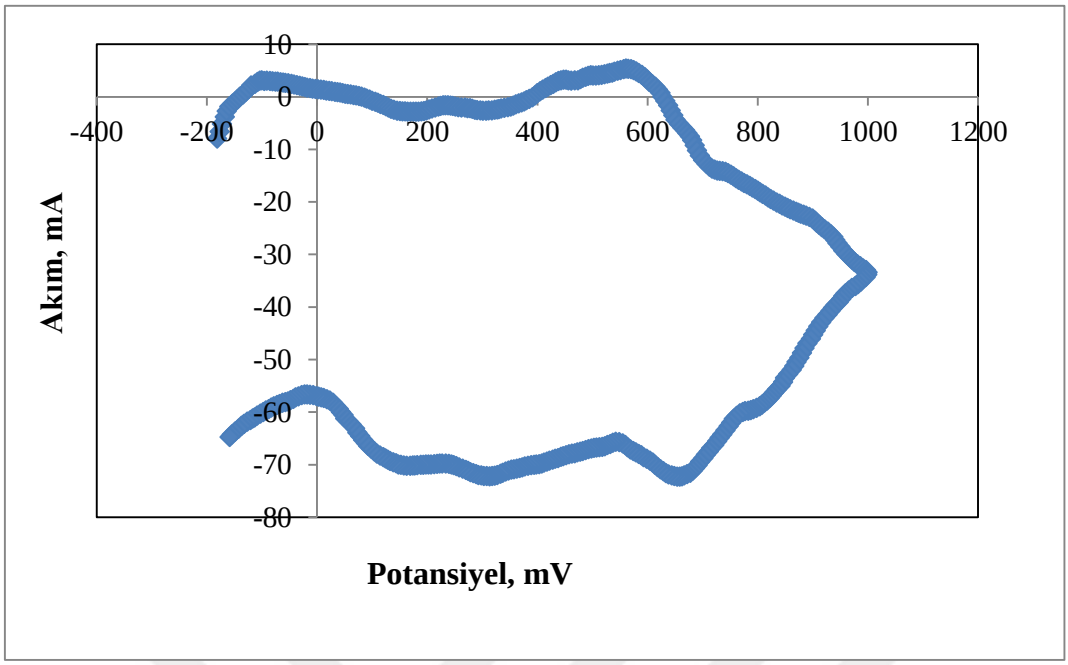
Elektroaktif yüzey alan değeri en yüksek olan katalizör PtFe/MC katalizörüdür. Daha sonra onu takip eden ikili katalizör PtNi/VXC' de ise özgül aktivite değeri en fazla olana katalizördür. Analiz sonuçlarından yola çıkarak, demir geçiş metali mezo-gözenek destek ile birlikte sentezlenirse, elektrokimyasal yüzey alan değeri en fazla olan katalizör olmaktadır. Ayrıca bu katalizörün döngülü voltamogramına bakıldığında döngünün tamamlanmamış olmasına rağmen deneyin daha küçük potansiyel değerlerinde gerçekleşmesi durumunda döngü kapanacağı sonucuna ulaşılabilir. Emdirme yönteminde demir metali ile sentezlenen Pt' nin ikili katalizöründe mezo-gözenek desteği elekrokatalitik etkiyi artmıştır. Diğer geçiş metallerinde ise Vulcan XC-72 desteği mezo-gözenekli karbon desteğine göre elektrokimyasal alanı yüksek değerler vermiştir. Böylelikle demir ile mezo-gözenek desteği, kobalt ve nikel geçiş metali ile Vulcan XC-72 desteğinin kullanılması verimliliği pozitif yönde etkileyecektir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFe/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogramı (CV) Şekil 4.39' da görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmektedir. (-0.1) - (0.2) V arasındaki ilk bölge, hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonunu gösterir. Bu bölge, destek malzemesi ve katalizörlerin yapısı gibi birçok faktörden etkilenebilecek olan elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplaması için PtFe/MC-BÇ katalizöründe kullanılmıştır. Düşük potansiyel bölgesindeki oldukça düzgün olan hidrojen desorpsiyon piki 0,5 mA akım değerine kadar çıkmaktadır. Düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölge boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerinde oluşan yük miktarı katot katalizörü için kullanılmıştır. Her malzemenin elektrokimyasal aktif yüzey alanını hesaplamak için H_2 desorpsiyonu için yük transferi kullanılmıştır. Anodik taramada potansiyel değeri arttıkça akım değeri azalmakta ve çift tabak bölgesinin oluşumu gözlenmemektedir. Platin oksit oluşumuna bağlı olarak akım değerlerinde artma beklenirken potansiyel katodik taramaya geçince katodik akım gerçekleşmektedir. Taramanın katodik bölgesinde 0,5 V potansiyelde oksijenin indirgenme piki görülmektedir. Hidrojenin deserpsiyonu nedeniyle akım değeri artıp küçük negatif potansiyelde pik görülmektedir. Bu pikin ise yapıdaki safsızlıklara ya da bağlayıcı olarak kullanılan nafiondan kaynaklandığı düşünülmektedir. 0,5 V potansiyel değeri oksijenin indirgenme aralığına düşmektedir ancak negatif potansiyellere kaymıştır. Hidrojen desorpsiyon pikinin alanının hesaplanmasında kullanılan taban çizgisi çifte tabaka desorpsiyon bölgesinin ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. Pikin altında kalan yük miktarı 18,33 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 302,03 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 53,98 mA/mg ve 2 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



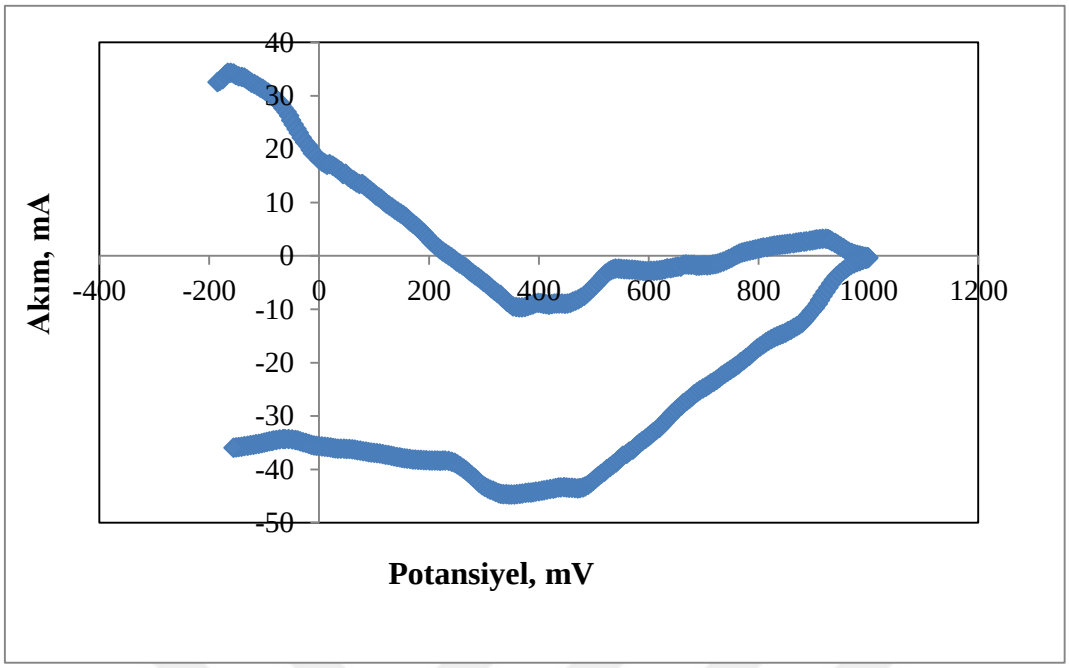
Şekil 4.39. PtFe/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFe/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.40' ta görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmektedir. Düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölge boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. Bu tabakadan sonra potansiyel değerinin artmasıyla akım değerleri de artmış platin oksit oluşumun başlanmış olduğu düşünülmektedir. Taramanın katodik bölgesinde 0,6V potansiyel civarında oksijenin indirgenme piki görülmektedir. Şekil 4.29' da katodik tarama bölgesinde oluşan diğer belirgin olmayan piklerin yapıdaki safsızlıklara ya da bağlayıcı olarak kullanılan nafion reaksiyonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 7,55 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 124,52 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 415,22 mA/mg ve 33 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



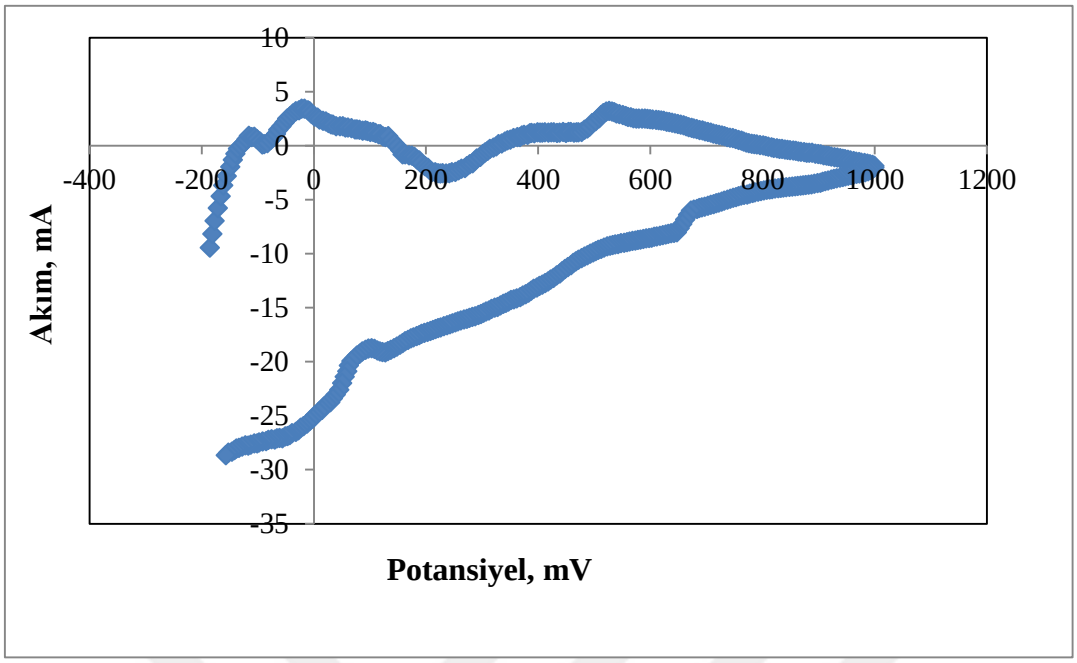
Şekil 4.40. PtFe/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtNi/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.41' de görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmemektedir. Kısmen düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait belirgin olmayan pikler gözlenmektedir. Bu tabakadan sonra potansiyel değerinin artmasıyla akım değerleri de artmış platin oksit oluşumun başlanmış olduğu düşünülmektedir. Katodik tarama bölgesinde oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen akım değerlerinde artış görülmektedir fakat potansiyeldeki azalma akım değerlerini etkilememesi yapıdaki indirgenebilir safsızlıkların var olduğunu göstermektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu bu alan bulunabilir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 8,58 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 141,4 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 60,21 mA/mg ve 4 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



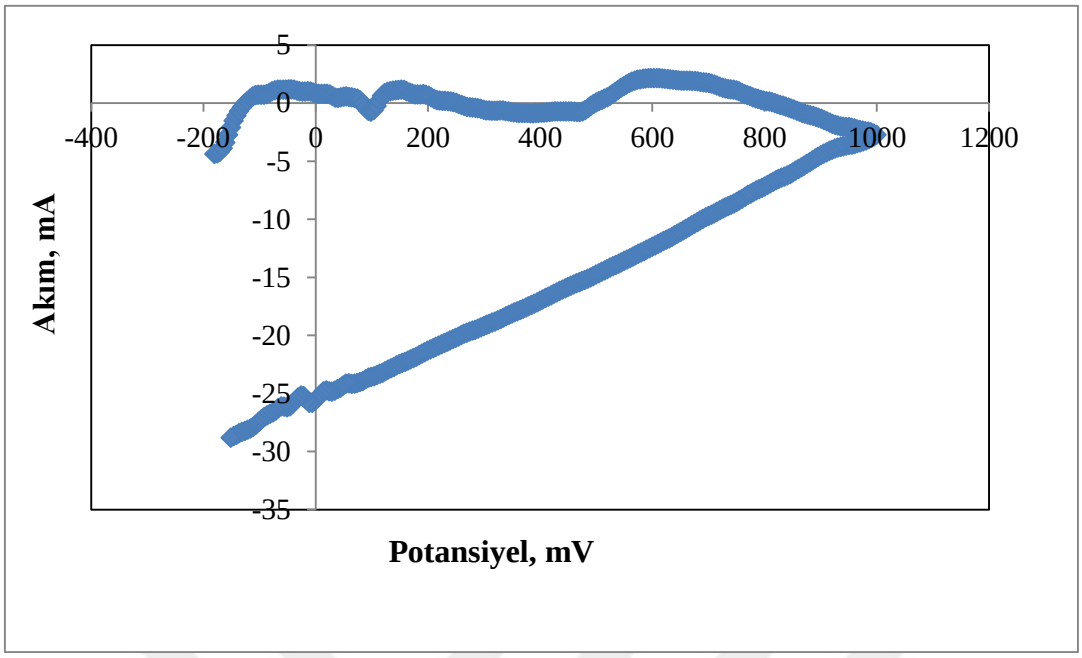
Şekil 4.41. PtNi/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtNi/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.42' de görülmektedir. Yükseltgenme reaksiyonun oluşumu gözlenmektedir. Fakat yüksek akım değerinde oluşan bu reaksiyon katalizördeki hidrojen desorpsiyonun nereden başladığını belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait belirgin olmayan pikler gözlenmektedir. Bu tabakadan sonra potansiyel değerinin artmasıyla akım değerleri de artmış platin oksit oluşumun başlanmış olduğu düşünülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu bu alan bulunabilir. Katodik tarama bölgesinde akım değeri artıp küçük negatif potansiyelde pik görülmektedir. Bu pikin ise yapıdaki safsızlıklara ya da bağlayıcı olarak kullanılan nafiondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 8,25 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 135,94 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 192,87 mA/mg ve 14 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



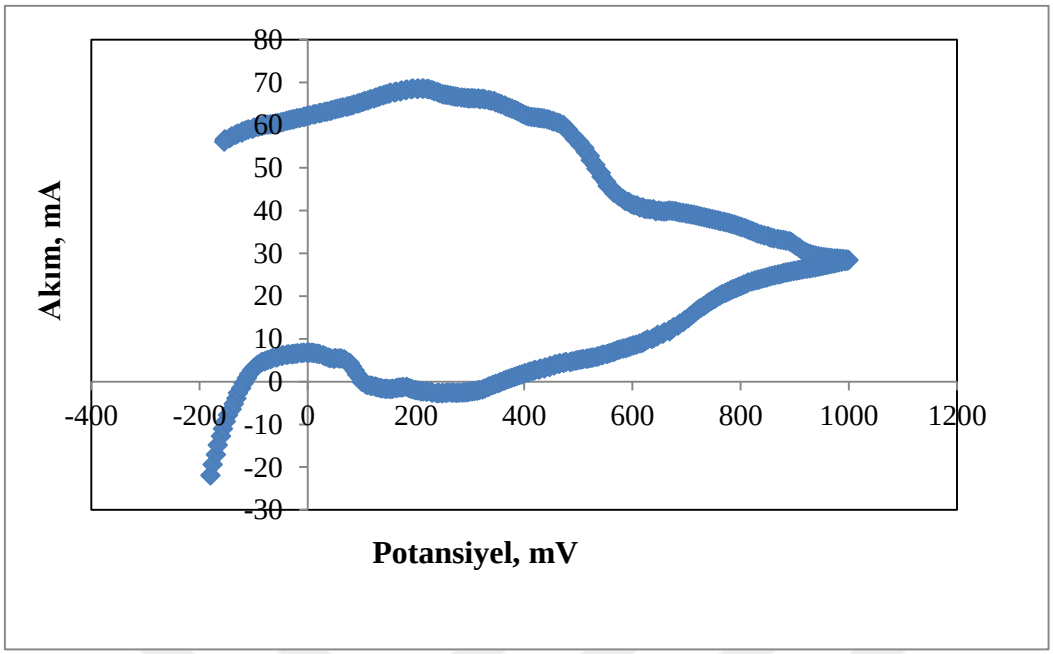
Şekil 4.42 PtNi/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtCo/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.43' te görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmemektedir. Kısmen düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Potansiyel değerinin artmasıyla akım değerleri de artmış platin oksit oluşumun başlanmış olduğu düşünülmektedir. Katodik tarama bölgesinde oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen akım değerlerinde artış görülmektedir fakat potansiyeldeki azalma akım değerlerini etkilememesi yapıdaki indirgenebilir safsızlıkların var olduğunu göstermektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu bu alan bulunabilir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 8,75 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 144,1 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 59,86 mA/mg ve 4 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.43. PtCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtCo/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.44' te görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmemektedir. Kısmen düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Bu tabakadan sonra potansiyel değerinin artmasıyla akım değerleri de artmış platin oksit oluşumun başlanmış olduğu düşünülmektedir. Katodik tarama bölgesinde oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen akım değerlerinde artış görülmektedir fakat potansiyeldeki azalma akım değerlerini etkilememesi yapıdaki indirgenebilir safsızlıkların var olduğunu göstermektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu ile bu alan bulunabilir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 22,36 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 368,43 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katalizörün kütle ve özgül aktivitesi sırasıyla 501,73 mA/mg ve 14 mA/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.44. PtCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

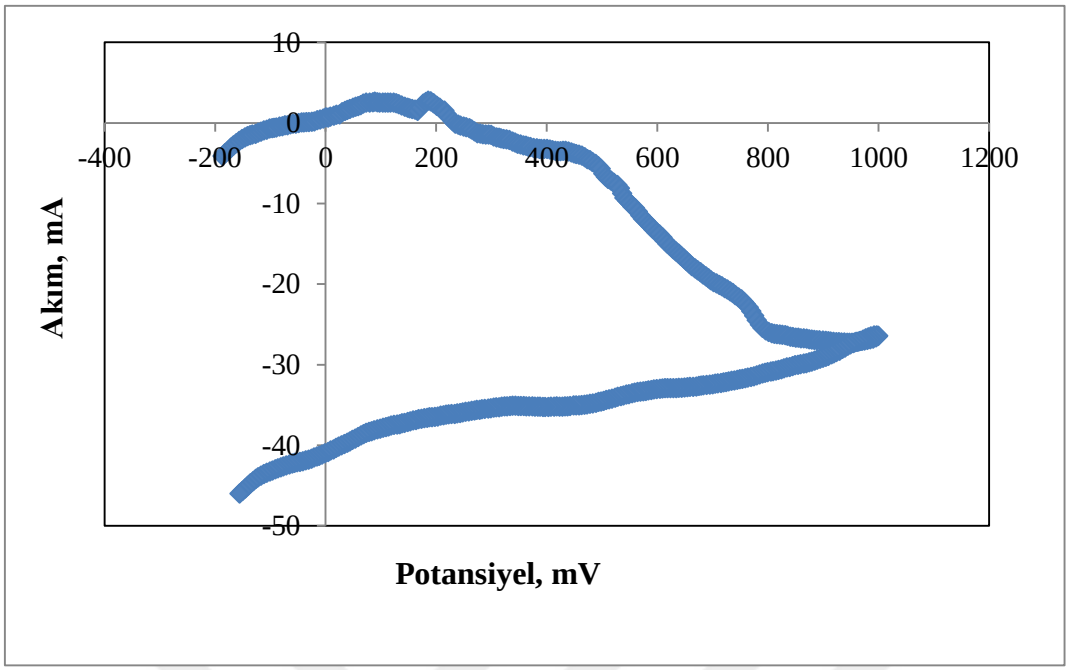
Birlikte çöktürme sentezlenen platinin ikili katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen platinin ikili katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri

Katalizörler	Elektroaktif Yüzey Alanı (m^2/g_{Pt})	Kütle aktivitesi (mA/mg_{Pt})	Özgül aktivite (mA/cm^2_{Pt})
PtFe/MC	302,03	53,98	2,00
PtFe/VXC	124,52	415,22	33,00
PtNi/MC	141,40	60,21	4,00
PtNi/VXC	135,94	192,87	14,00
PtCo/MC	144,10	59,86	4,00
PtCo/VXC	368,43	501,73	14,00

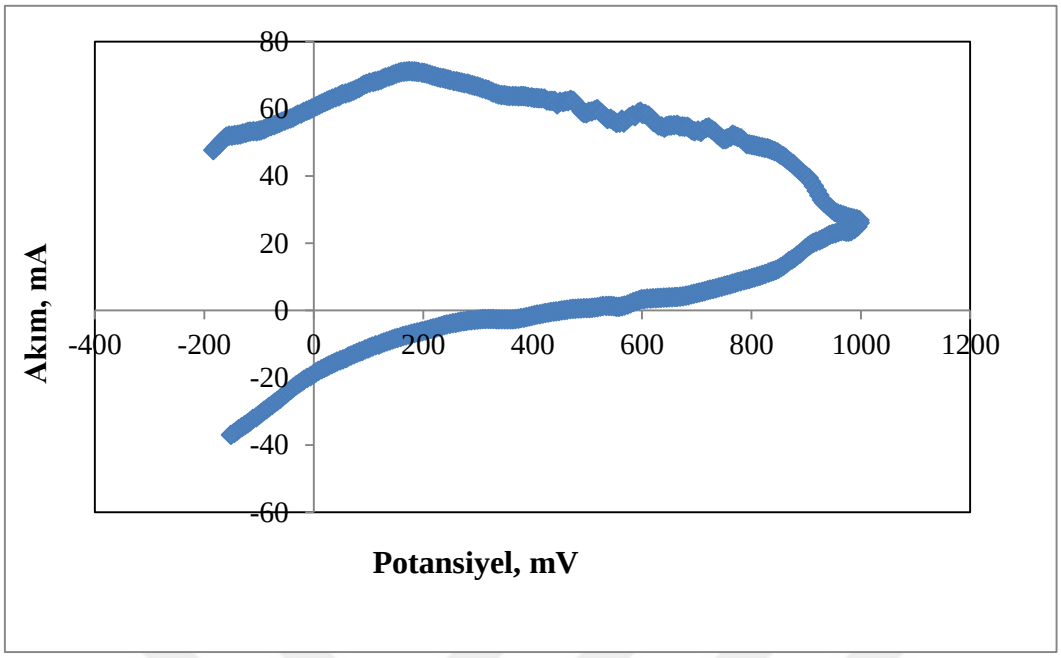
Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörler emdirme yöntemi sentezine göre hazırlama yöntemleri karşılaştırılmasında, ikili katalizörlerde emdirme yönteminde katalizörler arasında Fe geçiş metalinin elektrokimyasal aktif yüzey alan değeri en büyük iken, birlikte çöktürme yönteminde Co geçiş metali ile sentezlenen platinin ikili katalizörünün ESA değeri en büyüktür. Ayrıca hazırlama yöntemlerinin farklı olmasına ek olarak kullanılan destek karbonunda ESA değerinin üzerine etkisi görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.8' de görüldüğü üzere demir metalinde kullanılan desteğin katalizör üzerinde katalitik aktivite açısından çok büyük önem taşımaktadır. Demir metali ile sentezlenen platinin ikili katalizöründe mezo-gözenekli karbon desteği Vulcan XC-72 desteğine göre yüzey alan değerini arttırarak aktiviteyi arttırmaktadır. Ayrıca birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen bu altı katalizörde sadece Vulcan XC-72 destekli kobalt metali ile sentezlenen katalizörünün elektroaktif alanı yüksek bulunmuştur. Böylelikle desteği aynı kalıp hazırlama yönteminin değişmesiyle nikel metalinin aktivitesinin de etkilendiği görülmektedir. Platinin demir, nikel ve kobalt geçiş metalleri ile üçlü ve dörtlü katalizörlerinin mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbon destekleriyle ve birlikte çöktürme yöntemi sentezlenmiş olan katalizörlerin döngülü voltametre ölçümleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFeNi/MC üçlü katalizörünün döngülü voltamogramı (CV) Şekil 4.45' te görülmektedir. Anodik taramada 0,2V potansiyel değerinde hidrojen desorpsiyon piki görülmektedir. Katodik tarama bölgesinde beklenen oksijen indirgenme piki görülmemektedir. Bunun nedeni taramada oksijen indirgenmesine bağlı akım artışına rağmen potansiyel değeri azaldıkça akımda azalmanın olmayışı katalizörde safsızlıkların olduğunu göstermektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu bu alan bulunabilir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 9,12 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 150,33 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak 678,2 mA/mg, özgül aktivitesi 45 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek olmasının nedeni sentezlenen ikili katalizörlere göre eklenen bir diğer geçiş metali ile bu üçlü katalizör içerisindeki platin miktarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



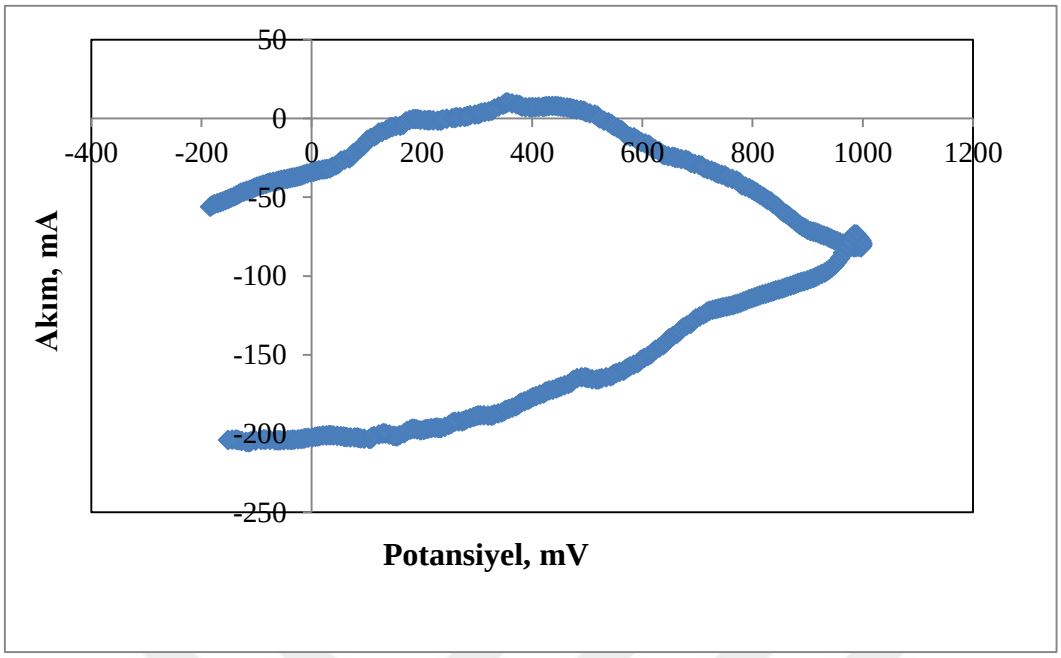
Şekil 4.45. PtFeNi/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFeNi/VXC üçlü katalizörünün döngülü voltamogramı (CV) Şekil 4.46' da görülmektedir. Anodik taramada 0,2 V potansiyel değerinde hidrojen desorpsiyon piki görülmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait pikler gözlenmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerinde oluşan yük miktarı katot katalizörü için kullanılmıştır. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu ile bu alan bulunabilir. Yük miktarı 40,21 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 662,55 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak 1847,75 mA/mg, özgül aktivitesi 28 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu katalizörde değişen destek karbonu ile yüzey alanının arttığını böylece daha aktif bir katalizör sentezlendiği düşünülmektedir.



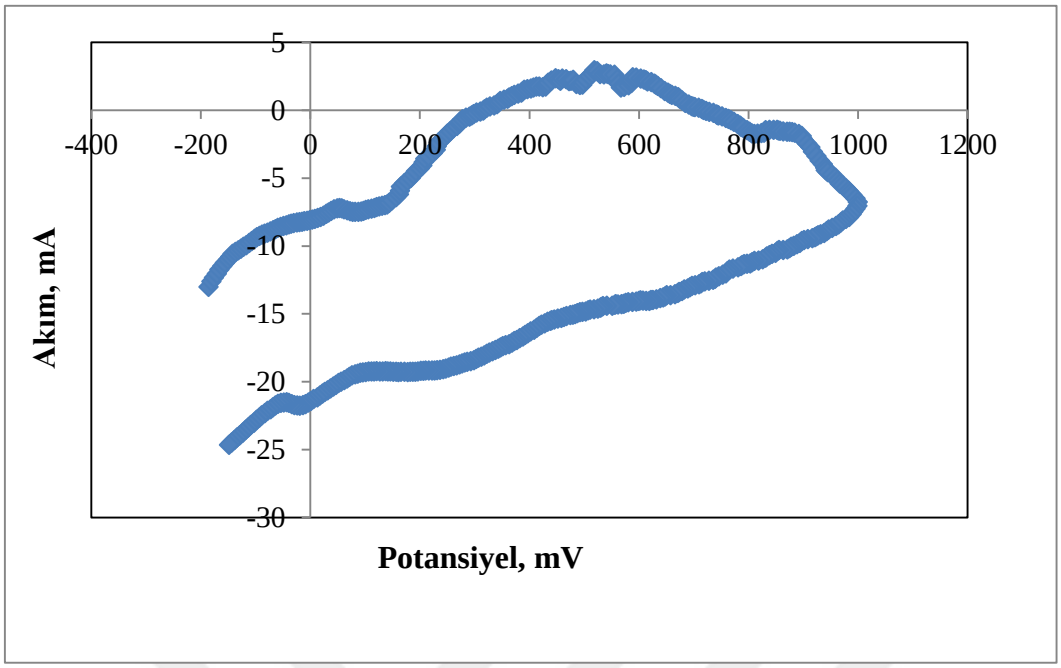
Şekil 4.46. PtFeNi/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtNiCo/MC üçlü katalizörünün döngülü voltamogramı (CV) Şekil 4.47' de görülmektedir. Anodik taramada 0,4V potansiyeli civarlarında çok belirgin olmayan hidrojen desorpsiyon piki görülmektedir. PtNiCo/MC katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 20,63 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 339,92 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak 1003,5 mA/mg, özgül aktivitesi 29 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Co geçiş metalinin katalizöre eklenmesiyle platinin ikili katalizörüne göre yüzey alanını nerdeyse 2 kat arttırdığı görülmüştür. Fakat kullanılan platin miktarının üçlü katalizörde daha az miktarda olmasından dolayı kütle aktivite değeri çok büyük bir değere ulaşmıştır.



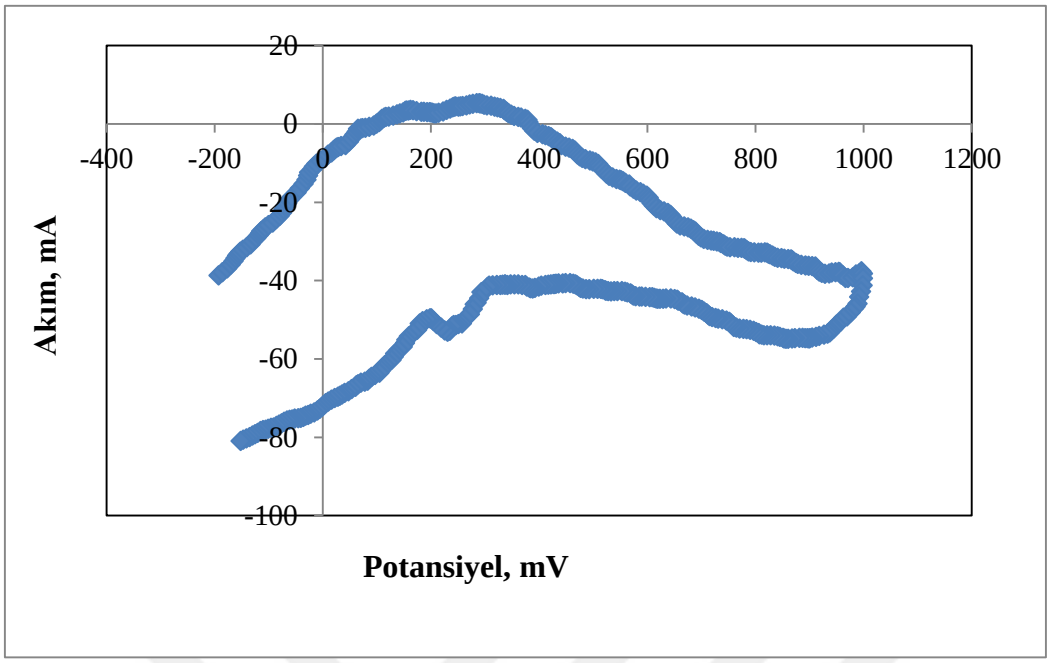
Şekil 4.47. PtNiCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtNiCo/VXC üçlü katalizörünün döngülü voltamogramı (CV) Şekil 4.48' de görülmektedir. Anodik taramada 0,1V potansiyel değerinde hidrojen desorpsiyon piki görülmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait pikler gözlenmektedir. PtNiCo/VXC katalizörünün elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanmasında hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan için belirgin pik olmamasına rağmen çift tabaka bölgesinin ekstrapolasyonu dikkate alınmıştır. Pikin altında kalan yük miktarı 13,22 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 217,83 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi katodik taramanın 0,7 V potansiyelinde hücreden çekilen katodik akım dikkate alınarak 72,66 mA/mg, özgül aktivitesi 3 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu katalizörde değişen destek karbonu ile yüzey alanının azaldığı böylece mezo-gözenekli karbon desteğinin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Buna ek olarak üçlü katalizörlerde kullanılan geçiş metallerinin aktivite yönünde karşılaştırma yapıldığında, demir metalinin yerine gelen kobalt metalinin yüzey alanı değerini azalttığını demir metalinin daha aktif bir metal ve platin ile aktivitesi yüksek bir katalizör oluşturduğu gözlenmektedir.



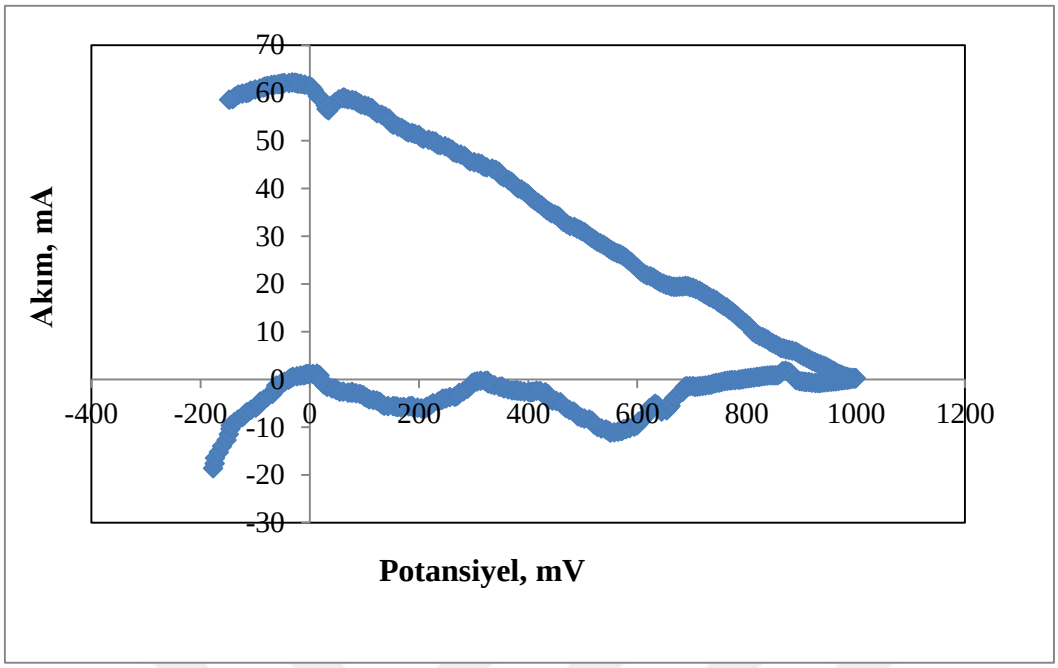
Şekil 4.48. PtNiCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFeCo/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.49' da görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmemektedir. Kısmen düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesi nedeniyledir. Katodik taramada oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen akım değerlerinde artış görülmektedir fakat potansiyeldeki azalma yapıdaki safsızlıkların var olduğunu göstermektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 18,62 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 306,81 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi 100,35 mA/mg, aktivitesi 3 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Özgül aktivitesinin düşük olmasında elektrokimyasal aktif yüzey alan değerinin büyük oluşu en önemli etkendir. Hesaplanan kütle aktivite değerinin yüksek olmasının nedeni sentezlenen ikili katalizörlere göre eklenen bir diğer geçiş metali ile bu üçlü katalizör içerisindeki platin miktarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Kullanılan mezo-gözenekli karbon desteğinin de kütle aktivitesini arttırdığını böylece verimi biraz azalttığı da gözlenmiştir.



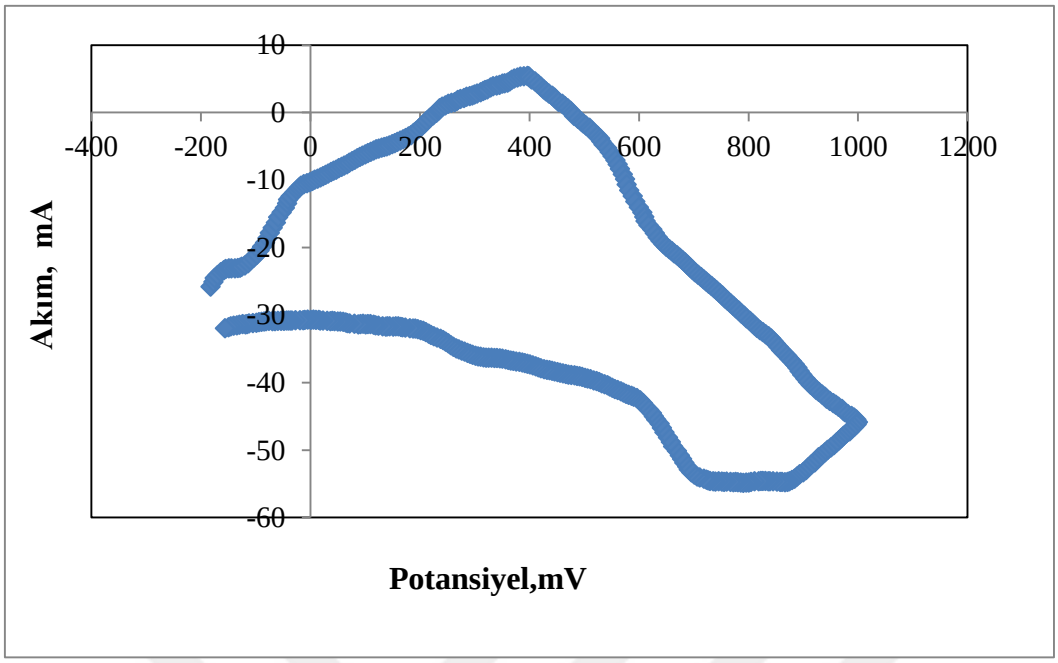
Şekil 4.49. PtFeCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFeCo/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.50' de görülmektedir. Anodik taramada 0,1V potansiyel değerinde çok belirgin olmayan hidrojen desorpsiyon piki görülmektedir. Taramanın katodik bölgesinde 0,6V potansiyel civarında oksijenin indirgenme piki görülmektedir. Şekil 4.2.18' de katodik tarama bölgesinde oluşan diğer belirgin olmayan piklerin yapıdaki safsızlıklara ya da bağlayıcı olarak kullanılan nafion reaksiyonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 22,71 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 374,2 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi 50,17 mA/mg, özgül aktivitesi 1,34 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Özgül aktivitesinin düşük olmasında elektrokimyasal aktif yüzey alan değerinin büyük oluşu en önemli etkendir. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek olmasının nedeni ise sentezlenen ikili katalizörlere göre eklenen bir diğer geçiş metali ile bu üçlü katalizör içerisindeki platin miktarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kullanılan destek malzemesinin geçiş elementleri ile aktivitesi değişmekte olup Vulcan XC-72 desteğinin daha yüksek aktivite verdiği görülmektedir.



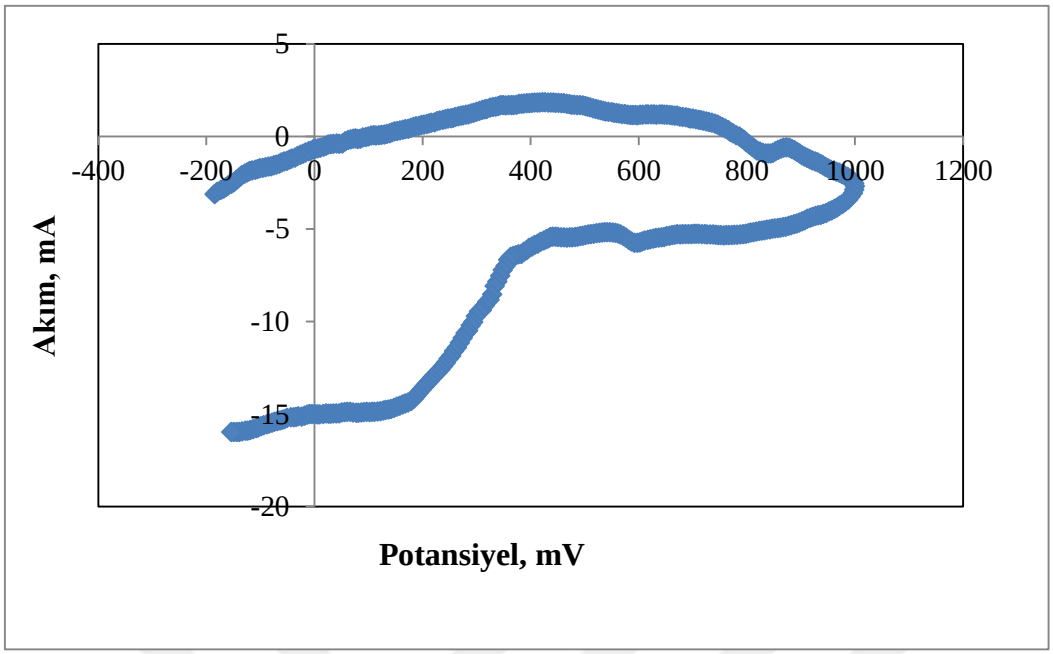
Şekil 4.50. PtFeCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFeNiCo/MC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.51' de görülmektedir. Anodik taramada ilk bölge, hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonunu göstermektedir ve hidrojenin desorpsiyon piki 0,4V değerinde belirgin şekilde görülmektedir. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölgesi boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. Potansiyel değerleri tersine çevrilince katodik taramaya geçmiş ve katodik akım gerçekleşmektedir. Taramanın katodik bölgesinde 0,6-0,7 V potansiyelleri civarında oksijenin indirgenme piki görülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 15,3 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 252,1 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi ve özgül aktivitesi sırasıyla 813,15 mA/mg ve 32 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Elde edilen kütle aktivitesinin yüksek oluşunun nedeni ise kullanılan katalizör içerisindeki platin miktarının düşük oluşudur. Ayrıca daha düşük potansiyel değerlerinde taramanın yapılmasıyla döngünün tamamlanacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.51. PtFeNiCo/MC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen PtFeNiCo/VXC katalizörünün potansiyel-akım ilişkisini gösteren döngülü voltamogram (CV) Şekil 4.52' de görülmektedir. Anodik taramada hidrojenin desorpsiyon piki belirgin şekilde görülmemektedir. Kısmen düz olan bölgeye anodik ve katodik taramada voltajları belirterek hiçbir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmemiştir ve kaydedilen akım polarize edilmiş ana yüzeydeki elektrolitten yüklerin birikmesinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen pikinin bitiminde çift tabaka bölge boyunca safsızlıkların yükseltgenmesine ait net bir pik gözlenmemektedir. Taramanın katodik bölgesinde 0,6 V potansiyel civarında oksijenin indirgenme piki görülmektedir. Hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan alan hesabı için hidrojen desorpsiyon pikinin altında kalan yük miktarı dikkate alınmıştır. Hidrojen desorpsiyon pikin altında kalan yük miktarı 15,53 mC, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ise 255,9 m^2/g olarak hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi 32,87 mA/mg, özgül aktivitesi 1,3 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Platinin dörtlü katalizöründe kullanılan faklı karbon desteği aktif yüzey alanı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, her iki karbon türünde de birbirine çok yakın değerler olduğu görülmüştür. Özgül aktivitesinin diğer üçlü ve dörtlü katalizörlere göre en küçük değerde olmasının nedeni diğer katalizörlerle kıyaslandığında platin miktarının en az bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.52. PtFeNiCo/VXC-BÇ katalizörünün döngülü voltamogramı

Birlikte çöktürme sentezlenen platinin üçlü ve dörtlü katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri Çizelge 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen platinin üçlü ve dörtlü katalizörlerinin elektroaktivite özellikleri

Katalizörler	Elektroaktif Yüzey Alanı (m^2/g_{Pt})	Kütle aktivitesi (mA/mg_{Pt})	Özgül aktivite (mA/cm^2_{Pt})
PtFeNi/MC	150,34	678,20	45,00
PtFeNi/VXC	662,55	1847,75	28,00
PtNiCo/MC	339,92	1003,46	29,00
PtNiCo/VXC	217,83	72,66	3,00
PtFeCo/MC	306,81	100,35	3,00
PtFeCo/VXC	374,20	50,173	1,34
PtFeNiCo/MC	252,10	813,15	32,00
PtFeNiCo/VXC	255,90	32,87	1,30

Platinin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörleri ile yapılan döngülü voltametri analizinde toplam 20 adet katalizörün yüzey alan değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9' daki tüm veriler ve hesaplamalar için şu çıkarımlarda bulunulabilir:

– Fe metali ile sentezlenen Pt' nin ikili katalizörlerinde yöntem olarak emdirme, destek olarak mezo-gözenekli karbon desteği kullanılmasıyla yüksek alan değerleri elde edilmektedir.
– Çizelge 4.8' deki PtNi/MC-VXC ile Çizelge 4.9' daki PtNiCo/MC-VXC katalizörlerinin alan değerleri karşılaştırılmasında birlikte çöktürme yöntemi ve Vulcan XC desteğinin birlikte kullanılması ile yüzey alan değeri azalmaktadır. Eklenen kobalt metali yüzey alan değerini arttırmakta ve aynı zamanda mezo-gözenekli karbon desteğinin kullanılması da yüzey alan değerini arttırmaktadır.
– Platinin dörtlü katalizörlerinde farklı karbon destek kullanılmasına rağmen yüzey alan değerleri birbirine yakındır. İki ve üç metalli katalizörlere göre alan değeri düşmüştür.

Genel olarak elektrokimyasal yüzey alan değeri katalizörün yüzey alanıyla alakalı aktivite belirlemede önemli bir parametredir. Bundan dolayı yüzeyde aktif olan metallerin yüzey alan değerlerini kapsadığından yüzey alan değerine etki eden diğer önemli parametrelerle beraber yorum yapılmalıdır. Bunlar katalizörün ortalama kristal boyutlarıdır (platin ve diğer geçiş metallerinin ortalama kristal boyutları). Sadece yüzey alan değeri değil bu değerler de göz önüne alınıp katalizörün aktivitesi hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Katalizörlerin kütle aktiviteleri katodik taramada 0,7 volt değerine karşılık gelen akımın katalizörde bulunan platinin kütlesine oranlayarak bulunmaktadır. Katodik taramada potansiyel bölgesindeki geniş pik PtO' nun indirgenmesine aittir. Böylelikle oksijen indirgeme reaksiyonunun katalizör yüzeyinde hangi potansiyeli ve akım değerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Kütle aktivitesi ORR reaksiyonu için bir kıstas olabilmektedir. Buna göre hem en yüksek alan değeri hem de en yüksek kütle aktivitesi veren katalizörler PtFe/MC-E, PtCo/VXC-BÇ ve PtFeNi/VXC-BÇ katalizörleridir. Dolayısıyla OİR' nin yavaş kinetiği açısından bu katalizörler yüksek performans gösteren verimli katalizörler olarak nitelendirilebilir. Diğer yüksek kütle aktivitesi değeri gösteren fakat elektroalan değerleri çok yüksek olmayan katalizörlerde ise destek ve hazırlama yönteminin etkisi olduğu söylenebilir. Ayrıca saf platin kullanılan karbon destekli katalizörlere göre daha küçük kütle aktivitesini gösteren bu katalizörlerin metal ile platin

yükleme oranın birbirine eş olduğu böylelikle Pt yüzdesinin düşmesiyle aktivitenin azaldığı da belirtilmelidir.

Çizelgelerde belirtilen bir diğer önemli parametre ise özgül aktivitedir. Özgül aktivite kütle aktivitesinin yüzey alan değerine oranlanması ile bulunduğundan özgül aktivitenin sonucu kütle aktivite ve yüzey alan değerlerinin etkilendiği parametrelere bağlı olmaktadır. Buna göre, PtNi/VXC-E, PtFe/VXC-BÇ ve PtFeNi/MC-BÇ katalizörlerinin özgül aktivitelerinin diğer katalizörlere daha yüksek olması kullanılan desteğin ve katalizör dağılımının kütle aktivite üzerinde önemini vurgulamaktadır.

Pt atomu, Pt atomu ile oksijen atomu arasındaki etkileşimi arttırmaktadır, böylece ORR aktivitesini ve hücre performansını arttırmaktadır. Ni metalinde çalışma fonksiyonu ve elektronegatiflik Pd ve Fe arasındadır ve boş 3d orbitalidir. Bu fiziksel özellikler yardımıyla Ni atomu vasıtasıyla Pt atomuna elektron transferini kolaylaştıracaktır. Fe, Pt ve Ni metalleri arasındaki en küçük elektronegativiteye sahip olduğundan, Pt' nin nispi elektronegatifliği Fe' den Pt' ye elektron transferine yardımcı olmaktadır.

Katalizörlerin davranışlarını ve elektrokimyasal etkinliklerini inceleme açısından aktivite sonuçları ile karakterizasyon çalışmalarının birlikte ele alınması, en aktif katalizörü belirlemede son derece önemli olmaktadır. Öncelikle XRD analiz sonucu kendi içinde değerlendirildiğinde, katalizörlerdeki platinin ortalama kristal boyutunun küçük değerde olması ORR aktivitesinin ve yüzey alanının büyüklüğü ile bağlantılı olduğu için olabildiğince küçük boyutlarda istenilmektedir. Literatürde de bunu destekleyen çalışmalar mevcuttur [118-121]. Döngülü voltametre (CV) ile XRD sonuçlarının ortak yorumlanması ile ilgili olarak, tüm katalizörlerin voltamogramlarında görüldüğü üzere ileri tarama kısmında bulunan ve diğer çalışmalarda var olan Şekil 3.2’ deki eğride var olan Pt-O (Pt oksit) oluşumu görülememektedir. Bunun nedeni ise XRD sonuçları okunurken kullanılan geçiş metallerinin yapıda oksit formda olması ve Pt metalinin ise metal formda olmasından kaynaklanmaktadır. Metallerin oksit formda olmasıyla tekrardan oksit oluşum bölgesi oluşmamaktadır. Geri taramada oksit indirgenme pikinin oluşması ise katalizördeki oksitlerin indirgendiğinin göstergesidir.

İkili katalizörlerde yöntem olarak karşılaştırma yapıldığında, emdirme yöntemi ile sentezlenen tüm ikili katalizörlerde birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenenlere göre, Pt

parçacık boyutu ve geçiş metallerinin oksit fazlarının (Fe_2O_3, NiO, Co_3O_4) ortalama kristal boyutları daha büyüktür. İkili katalizörlerde kullanılan destek farkı karşılaştırması yapıldığında, her iki yöntemde de mezo-gözenekli karbona göre Vulcan XC-72 desteğinde Pt ortalama kristal boyutları daha küçüktür. Üçlü ve dörtlü katalizörler sadece birlikte çöktürme ile sentezlendiğinden destek türüne göre karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 4.9' daki sonuçlara göre Vulcan XC-72 destekli katalizörlere göre mezo-gözenekli karbon destekli katalizörler daha küçük ortalama Pt kristal boyutuna sahiptir. Hesaplanan tüm değerler ile yapılan karşılaştırmalar sonucunda ikili katalizörlerin sentezinde; yöntem olarak birlikte çöktürme, destek olarak Vulcan XC-72 karbonun kullanılması daha küçük kristallerin elde edileceğini ve aktivite çalışmalarında istenilen sonuca ulaşılacağını göstermektedir. Üçlü ve dörtlü katalizörlerde ise destek olarak mezo-gözenekli karbon kullanılması ile istenilen sonuca ulaşılabileceği ve literatüre yakın değerler elde edileceği belirlenmiştir. Azot fizisorpsiyon ile döngülü voltametre sonuçları ile karşılaştırıldığında ikili katalizörlere göre üçlü ve dörtlü katalizörlerde aktif yüzey alan değerlerinde azalma görülmektedir. Azot adsorpsiyon analizinde yüksek değerler veren ve döngülü voltametrede de aynı şekilde yüksek alan değerleri vermesi beklenen katalizörlerde aktif yüzey alan değerinin sadece yüzeydeki aktif metalleri içerdiği dolayısıyla dağılımla ilgili olduğu unutulmamalıdır.

Bölüm 3.2.2' de verilen ideal Pt/C katalizör voltagramında hidrojen pikinin ve oksit indirgenme pikinin net şekilde görülmektedir. Karşılaştırma amaçlı ticari Pt/C katalizörü olup Vulcan XC-72 karbon desteklidir ve kütlece %20 Pt içermektedir. Sentezlenen bazı katalizörlerdeki indirgenme ve yükseltgenme piklerinin belirgin olmaması, ESA değerlerinin küçük olması, hazırlanan katalizörlerde kullanılan Pt miktarının ticari olarak kullanılan Pt/C katalizörüne göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ideal Pt/C katalizörü indirgenmiş olduğundan belirgin hidrojen desorpsiyon piki görülmekte, sentezlenen katalizörlerde ise bu durum görülmemektedir. İdeal Pt/C katalizörü yüksek elektroaktif yüzey alanına sahiptir. Ayrıca 0,7 V potansiyel değerinde yüksek katalitik aktivite göstermiştir. İçerdiği Pt miktarının yüksek olmasıyla daha yüksek kütle aktivitesi verdiği görülmüştür [131]. Pt yüklemesi ikili katalizörlerde %10, üçlü katalizörlerde %6,67 ve dörtlü katalizörlerde ise %5' tir. Yapıya metallerin eklenmesiyle metal oranları değişmiş, buna bağlı olarak Pt/C katalizörüne göre ikili, üçlü ve dörtlü metal katalizörlerin yüzey alanı azalmıştır. Sonuçlar Pt yüklemesiyle elektroaktif yüzey alanın etkilediğini

göstermektedir. İkili katalizörlerdeki Pt miktarı üçlü ve dörtlü katalizörlere göre daha fazla olduğu için ikili katalizörlerin yüzey alanları artmış ve aktivite değerleri yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda metal yüklemesi de arttığı için üçlü ve dörtlü katalizörlerde yüzey alan değerlerinde düşüş olmuştur.

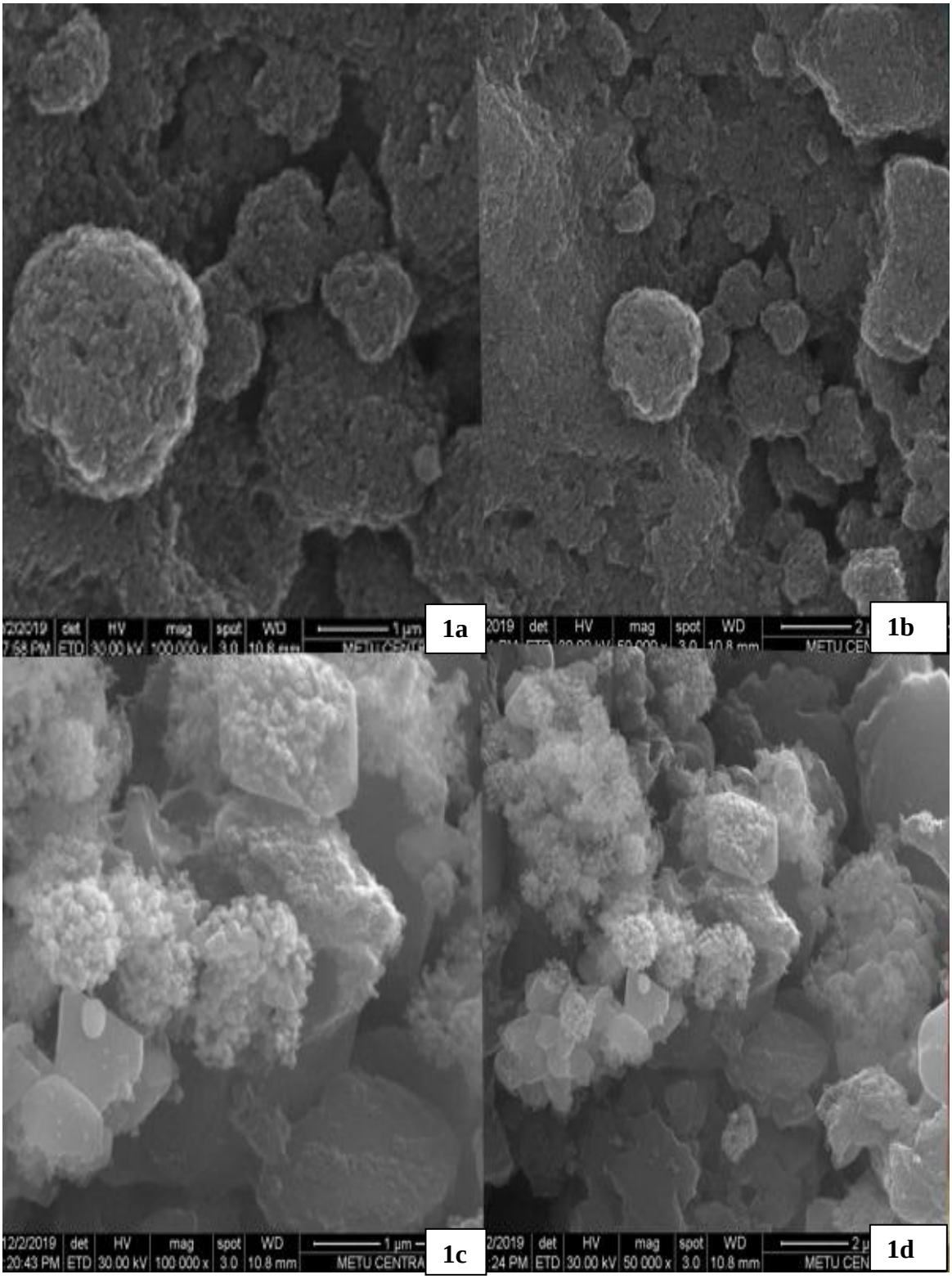
4.4. Taramalı Elektron Mikroskonu (SEM-EDS) Analizi Sonuçları

Taramalı elektron mikroskopisi ile analiz edilen ve görüntüleri çekilen katalizörler döngülü voltametre analiz sonuçlarında elektrokatalitik aktivite göstren yüzey alanı büyük olan ve azot fizisorpsiyon analizi sonuçlarında izoterm davranışı göstererek yüksek BET çok noktalı alana sahip PtFe/MC-E ve PtFe/MC-BÇ katalizörleridir. Aktif olan bu iki katalizörün SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları ile karşılaştırması yapılmıştır.

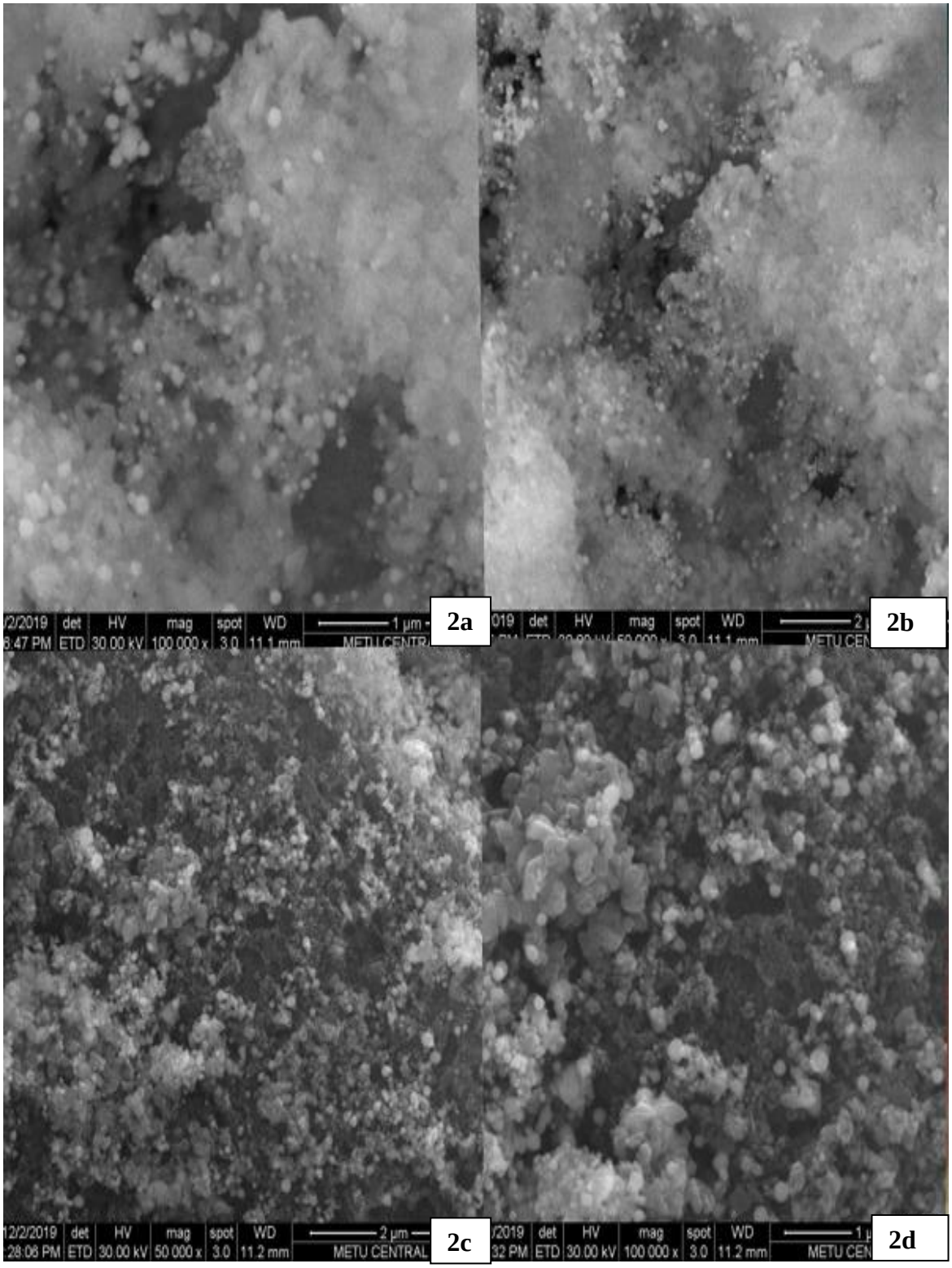
SEM-EDS analizi ile katalizörlerin yüzey yapısı ve yüzeyde bulunan bileşenlerin atomik ve molar oranlarda dağılımları hakkında bilgi elde edilmiştir. Resim 1 ve Resim 2' de aktif olarak belirlenen platinin ikili katalizörlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. 1a, 1b, 1c ve 1d PtFe/MC-E katalizörünün farklı büyütmeler ile 4 farklı görüntüsünü; 2a, 2b, 2c ve 2d ise PtFe/MC-BÇ katalizörünün farklı büyütmeler ile 4 farklı görüntüsünü belirtmektedir.

Resim 1 'de PtFe/MC katalizörünün tam homojen bir dağılım gösteremediği bazı bölgelerde yığılmalar bulunduğu görülmektedir. Parçacıkların dizilişi ve parçacıkların boşluk araları çok net görülememektedir. Aynı zamanda parçacık boyut dağılımı çok geniş bir skaladadır. Büyük ve çok küçük partiküller birlikte bulunmaktadır.

Resim 2 'de birlikte çöktürme ile sentezlenmiş PtFe/MC katalizörünün daha küçük parçacık boyutunda olduğu görülmüştür. Emdirme yöntemine göre daha homojen bir yapı sergilemiştir. Parçacıklar küresel şekildedir. Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerinin partikül boyutlarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. PtFe/MC-E' nin büyük partiküllere sahip olduğu da görülmektedir.



Resim 1. PtFe/MC-E katalizörünün SEM görüntüleri



Resim 2. PtFe/MC-BÇ katalizörünün SEM görüntüleri

Çizelge 4.10’ da farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş PtFe/MC katalizörlerinin atomik ve kütlesel oranları aşağıda verilmiştir. Çizelgeden Pt kütlesel oranının PtFe/MC-E katalizöründe daha yüksek olduğunu görülmektedir. Pt kütlesel oranının yüksek olması katalizörün elektroaktif yüzey alan sonucunun da yüksek olmasına etki etmiştir.

Çizelge 4.10. Emdirme ve birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan PtFe/MC katalizörlerinin EDS analiz sonuçları

Katalizörler	Elementler	Tasarlanan kütlesel oran, %	Gözlenen kütlesel oran, %
PtFe/MC-E	Pt	10	8,16
	Fe	10	6,79
	C	80	74,80
PtFe/MC-BÇ	Pt	10	4,29
	Fe	10	6,98
	C	80	64,85

PtFe/MC katalizörlerinin tasarlanan orandan biraz sapma olduğu, bu elementler haricinde yapıda klor ve flor gibi elementlerin de olduğu tespit edilmiştir. Platin başlangıç tuzu olarak kullanılan hidroplatinik asidin son derece nem tutma özelliğinden dolayı saflığını kaybetmesi nedeniyle platin oranı tasarlanan oranda çıkmamıştır. EK-6’ da verildiği üzere EDS analizi sonucu her iki katalizör yapısında oksijen miktarının çok olması demir metalinin hava ile temasından oksitlenme yaptığı düşünülmektedir.

4.5. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICPOES) Sonuçları

Katalizörler yapısında bulunan bileşenlerin oranlarını belirlemek için kimyasal analiz yöntemlerinden Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi -ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Katalizölerin yapısında bulunan bileşenlerin tasarlanan kütlesel oranları Çizelge 4.11'de gösterilmektedir. Çizelge 4.12' de ise katalizörlerin ICP-OES analizinden elde edilen kütlesel oranları verilmiştir.

Çizelge 4.11. Katalizörlerin tasarlanan kütlece yüzde metal ve karbon oranları

Katalizörler	Kütlece % Pt	Kütlece % Fe	Kütlece % Ni	Kütlece % Co	Kütlece % karbon desteği
PtFe/MC-E	10	10	-	-	80
PtFe/VXC-E	10	10	-	-	80
PtNi/MC-E	10	-	10	-	80
PtNi/VXC-E	10	-	10	-	80
PtCo/MC-E	10	-	-	10	80
PtCo/VXC-E	10	-	-	10	80
PtFe/MC-BÇ	10	10	-		80
PtFe/VXC-BÇ	10	10	-	-	80
PtNi/MC-BÇ	10	-	10	-	80
PtNi/VXC-BÇ	10	-	10	-	80
PtCo/MC-BÇ	10	-	-	10	80
PtCo/VXC-BÇ	10	-	-	10	80
PtFeNi/MC-BÇ	6,67	6,67	6,67	-	80
PtFeNi/VXC-BÇ	6,67	6,67	6,67	-	80
PtNiCo/MC-BÇ	6,67	-	6,67	6,67	80
PtNiCo/VXC-BÇ	6,67	-	6,67	6,67	80
PtFeCo/MC-BÇ	6,67	6,67	-	6,67	80
PtFeCo/VXC-BÇ	6,67	6,67	-	6,67	80
PtFeNiCo/MC-BÇ	5	5	5	5	80
PtFeNiCo/VXC-BÇ	5	5	5	5	80

Çizelge 4.12. Katalizörlere ait ICP-OES oranları

ELEMENT / NUMUNE	Pt(%)	Fe(%)	Ni(%)	Co(%)
01	8,9∓0,1	10,1∓0,1	-	-
02	9,4∓0,1	10,4∓0,1	-	-
03	8,8∓0,1	-	10,1∓0,1	-
04	9,6∓0,1	-	9,5∓0,1	-
05	8,9∓0,1	-	-	10,1∓0,1
06	8,1∓0,1	-	-	9,8∓0,1
07	20,3∓0,2	41∓1	-	-
08	25,7∓0,2	49∓1	-	-
09	34∓1	-	39∓1	-
10	35∓1	-	41∓1	-
11	34∓1	-	-	39∓1
12	38∓1	-	-	38∓1
13	20,9∓0,2	24,0∓0,4	20,6∓0,1	-
14	22,5∓0,2	25,3∓0,5	21,2∓0,1	-
15	29,7∓0,1	-	9,5∓0,1	27,6∓0,1
16	28,9∓0,4	-	9,4∓0,1	27,8∓0,1
17	22,2∓0,1	25,1∓0,2	-	22,4∓0,2
18	23,2∓0,1	26,1∓0,1	-	23,1∓0,3
19	16,5∓0,2	18,3∓0,2	17,5∓0,1	17,3∓0,1
20	17,1∓0,1	18,0∓0,1	18,0∓0,2	16,4∓0,1

Analiz sonucunda, hazırlama yöntem farklılığına bağlı olarak karbon yapıya girmemiş olabilir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde sentezlenen oran ile tasarlanan oran birbirine çok yakındır. Birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörler yapısında fazla miktarda Pt olduğu ve yapıda kullanılan karbon desteğin tasarlanan orandan daha az olduğu görülmüştür. Analiz sonucunda yapıda çok fazla metal olması, büyük partiküllerin oluşmuş olabileceğini ve fazla metal yüklemesi olduğu zaman büyük aktif siteler oluşmuş olabiliceği düşünülebilir. Döngülü voltametre analizinde voltagramlara bakıldığında aktivitesi yüksek olan katalizörlerin emdirme yöntemi ile hazırlanmış platinin ikili katalizörleri olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmada karbon üzerine kütlece %10-30 metal yüklemesi yapılan katalizörlerdeki yığılma ve yumaklaşma derecesi, kütlece %5 metal yüklemesi yapılan katalizöre göre daha büyüktür [130]. Böylece fazla metal yüklemesi olduğunda yığılma ile karşılaşılmaktadır. Yığılma sonucu büyük aktif siteler oluşmasına bağlı olarak katalizörlerin aktivitelerinin azaldığı görülmüştür. Bu durumda, Pt' nin emdirme yöntemi ile hazırlanmış ikili katalizörleri daha yüksek aktivite vermiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen Yüksek Lisans çalışması kapsamında PEM yakıt hücresi katodunda oksijen indirgeme reaksiyonun yavaş kinetiğini hızlandıracak, yüksek yüzey alanına sahip, kararlı yapıdaki yüksek aktivite gösteren katalizörlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaç ile değerli ve nadir elementlerden olan platin ile maliyeti düşürecek olan aynı zamanda platinle kullanıldığında yüksek aktivite sonucu veren Demir (Fe), Nikel (Ni), Kobalt (Co) geçiş metalleri kullanılmıştır. Emdirme yöntemiyle ve birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerde karbon desteklerinden olan mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbonu kullanılmıştır. Öncelikle, PtFe/C-E, PtFe/C-BÇ, PtNi/C-E, PtNi/C-BÇ, PtCo/C-E ve PtCo/C-BÇ ikili katalizörleri iki farklı karbon desteği ile sentezlenmiştir. İkili katalizörlerin aktivasyon ve karakterizasyon çalışmalarından sonra birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenenlerin daha yüksek elektroaktif yüzey alan değeri verdiği ve katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Çalışmanın devamında platinin üçlü ve dörtlü katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile PtFeNi/C-BÇ, PtNiCo/C-BÇ, PtFeCo/C-BÇ ve PtFeNiCo/C-BÇ şeklinde sentezlenmiştir. Katalizörlerin elektrokimyasal özelliklerini ve kimyasal karakterizasyonda başvurulan yöntem döngülü voltametre analiziyle yüzey alanları ve kütle aktiviteleri belirlenmiştir. N_2 adsorpsion/desorpsiyon analizi ve BET yüzey alan analizi ile adsorplama özellikleri, BET çok noktalı yüzey alan değerleri, homojen dağılımları ve gözeneklilikleri incelenmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri alınmış, yüzey yapısı incelenerek homojen bir dağılıma sahip olup olmamasına ve parçacıkların biçimlerine karar verilmiştir. EDS analizi ile tasarlanan kütlesel oranlarda olması durumu incelenmiş ve aktif iki katalizör üzerinde karşılaştırma yapılmıştır. ICP-OES analizi ile de katalizörlerin kimyasal bileşenlerinin kütlesel oranları belirlenmiştir. Böylelikle yapılan analizlerle birlikte bu çalışmadaki sonuçlar aşağıda özet halinde maddelenmiştir.

- Yapılan araştırmalarda ve diğer çalışmalarda saf platine göre Platin ile birlikte kullanılan metallerin sentezlenmesine olanak sağladığı ortaya konmuştur.
- X-ışını kırınım analizi ile katalizörlerin en şiddetli piklerden ortalama Platin ve diğer metal oksit fazların kristal boyutları hesaplanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Vulcan XC-72 desteği kullanılan ikili katalizörlerde mezogözenekli karbon destekli katalizörlere göre daha küçük ortalama kristal boyutuna sahiptir. Üçlü

ve dörtlü katalizörlerde karbon desteği mezogözenekli olanların daha küçük ortalama kristal boyutlarda olduğu görülmektedir.

- Döngülü voltametre analizinde, üçlü ve dörtlü katalizörlerde destek olarak Vulcan XC-72' li katalizörler, ikili katalizörlerde demir metalini içeren mezogözenekli karbon ve emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörler daha büyük yüzey alan değeri vererek katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür.
- Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde ise BET izoterm davranışlarının en belirgin olduğu katalizörler ikili katalizörler ve mezogözenek destekli emdirmeyle sentezlenmiş katalizörler olduğu görülmüştür. Bu katalizörlerin Tip-V izoterm davranışı göstermelerinin yanı sıra belirgin gecikme döngüleri ile BET çok noktalı alanlarının daha büyük değerlerde olması ile döngülü voltametre sonuçları örtüşmektedir. Üçlü ve dörtlü katalizörlerde Vulcan XC-72 desteği kullanılmasıyla yüzey alan değerleri mezogözenekli karbon destekli olan katalizörlere göre artmaktadır. Böylelikle döngülü voltametre analiz sonuçları ile çıkan sonuçlar ve azot adsorpsiyon analizindeki veriler destek ve sentez yöntemi olarak incelendiğinde birbirini doğrular niteliktedir.
- SEM ve EDS analizi sonucu emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile hazırlanmış PtFe/MC katalizörlerinin homojen yapıda olmadığı, kümelenmenin görüldüğü, bazı bölgelerde yığılmanın var olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca yapıdaki Fe metalinin hava ile teması sonucu oksitlenmesi ile oksijenin EDS spektrumunda görülmesine sebep olmuştur.
- ICP-OES analizi sonucu Pt' nin ikili katalizörlerinde tasarlanan orana çok yakın şekilde kütlesel bileşim oranları eldeedilmiştir. Bu katalizörlerin döngülü voltametre analizinde yüksek aktivite verdiği görülmüştür.

Döngülü voltametre elektrokimyasal analizinde en yüksek yüzey alan değerini veren ve kütle aktivitesi diğer katalizörlere göre en fazla olan PtFe/MC-E katalizörüdür. Çok noktalı BET yüzey alan değeri, döngülü voltametre analizi ve karakterizasyon sonuçları göz önünde bulundurularak emdirme yöntemi ve mezogözenekli karbon kullanılarak sentezlenmiş PtFe/MC-E katalizörünün en aktif katalizör olduğuna karar verilmiştir.

Öneriler;

- Katalizörler için kalsinasyon ve sentezleme aşamasında tek bir sıcaklık değil birden fazla değer aralıklarında analizler yapılabilir. XRD ve CV analizleri yapılarak farklı sıcaklıklarda kristal fazların ya da elektrokatalitik özelliklerinin sıcaklıkla ilişkisi incelenebilir.
- Geleneksel katalizör hazırlama yöntemlerinin yanı sıra sol-gel ve diğer modern hazırlama teknikleri kullanılabilir.
- Karbon dışı malzemelerin katalizörlerde destek olarak kullanılmasına yönelik yapılan yeni ve sınırlı çalışmalarla, çoğunlukla karbon malzemelerine odaklanan çok sayıda katalizör desteği çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalarda grafen, en iyi teknoloji ürünü katalizör desteği olarak görünmektedir. Böylelikle mezo-gözenekli karbon ve Vulcan XC-72 karbon desteklerinin yerine yüksek yüzey alanına ve iyi dağılıma sahip olan grafen karbon desteği kullanılabilir.
- Maliyetli olan Pt metalinin kullanılması gerektiren, katalizörlerdeki en önemli reaksiyon olan oksijen indirgeme kinetiği üzerinde yavaş reaksiyon hızının arttırılması yönünde farklı çalışmalar yapılabilir. Döngülü voltametre analizinden sonra diğer literatür değerleriyle karşılaştırılabilir olması açısından dönen disk voltametresi kullanılarak ORR' ye dair bilgi edinilebilir.
- Yüksek yüzey alanına ve etkin katalizör desteğine (karbon bazlı veya karbon dışı) sahip olan aktif bir katalizör için metal ağırlık oranı, destek yüzdesi veya başlangıç tuzlarının nitrat formlarının yerine klor formlarının kullanılması gibi parametreler değişikliği ile sentez yapılabilir.
- İkili katalizörlerde emdirme yöntemiyle sentezlenenler daha yüksek yüzey alanı, üçlü ve dörtlü katalizörlerde birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenenler daha yüksek yüzey alanı vermiştir. Ticari bakımdan piyasada olan katalizörlerden beklenti ve en önemli taleplerden yüksek yüzey alan değeri sağlayan bu katalizörler dayanıklılık testine tabi tutularak daha yüksek kararlılık gösteren ve dayanıklı olan katalizörler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Das, D., Veziroğlu, T. (2011). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(1), 13-28.

2. Ramachandran, R., Menon, R. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(7), 593-598.

3. Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M. ve Vellone, R. (2001). Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 171-187.

4. İnternet: Reducing Transport Greenhouse Gas Emissions: Trends and Data 2010. International Transport Forum: OECD. *Küresel enerji talebi*.URL: https://www.itf-oecd.org/reducing-transport-greenhouse-gas-emissions-trends-and-data-2010, Son Erişim Tarihi: 04.12.2019.

5. İnternet: Yakıt Hücresi (2004). *PEM yakıt hücresinin temel çevrimi*. URL: http://uskudar.biz/m%C3%BChendishane/makaleler/yak%c4%b1t-h%c3%bccresi.html, Son Erişim Tarihi: 04.12.2019.

6. Hsieh, S., Hsu, M., Liu, W. ve Chen, W. (2013). Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell. *Applied Surface Science*, 277, 223-230.

7. Esmaeilifar, A., Rowshanzamir, S., Eikani, M. ve Ghazanfari, E. (2010). Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. *Energy*, 35(9), 3941-3957.

8. Wang, Y.-J., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, T.-W. ve Wang, H.(2015). Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity. *Chemical Reviews*, 115, 3433-3467.

9. Guo, N., Leu, M., Koylu, U. (2014). Bio-inspired flow field designs for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36), 21185-21195.

10. Wang, Y., Chen, K., Mishler, J., Cho, S. ve Adroher, X. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981-1007.

11. Wang, D., Xin, H., Hovden, R., Wang, H., Yu, Y., Muller,D., DiSalvo, F. ve Abruña, H. (2013). Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Materials*, 12(1), 81-87.

12. Elezovic, N., Radmilovic, V.,Krstajic, N. (2016). Platinum nanocatalysts on metal oxide based supports for low temperature fuel cell applications. *RSC Advances*, 6(8), 6788-6801.

13. Khan, A., Nath, B., Chutia, J. (2015). Conical nano-structure arrays of Platinum cathode catalyst for enhanced cell performance in PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). *Energy*, 90, 1769-1774.

14. Wagner, F., Lakshmanan, B., Mathias, M. (2010). Electrochemistry and the Future of the Automobile. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2204-2219.

15. Kongkanand, A., Subramanian, N., Yu, Y., Liu, Z., Igarashi, H. ve Muller, D. (2016). Achieving High-Power PEM Fuel Cell Performance with an Ultralow-Pt-Content Core–Shell Catalyst. *ASC Catalysis*, 6(3), 1578-1583.

16. Martinez-Vazquez, B., Sanchez, D., Castillo, J., Friedrich, K. ve Garcia-Ybarra, P. (2015). Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs made-up by electrospray. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(15), 5384-5389.

17. Cavarroc, M., Ennadjaoui, A., Mougenot, M., Brault, P., Escalier, R., Tessier, Y., Durand, J., Roualdès, S., Sauvagee, T. ve Coutanceauf, C. (2009). Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings. *Electrochemistry Communications*, 11(4), 859-861.

18. Wang, Y., Luo, H., Li, G. ve Jiang, J. (2016). Highly active platinum electrocatalyst towards oxygen reduction reaction in renewable energy generations of proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy*, 173, 59-66.

19. Jung, W., Xie, T., Kim, T., Ganesan, P. ve Popov, B. (2015). Highly Active and Durable Co-Doped Pt/CCC Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 167, 1-12.

20. Zhang, Q., Yu, X., Ling, Y., Cai, W. ve Yang, Z. (2017). Ultrathin nitrogen doped carbon layer stabilized Pt electrocatalyst supported on N-doped carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (15), 10354-10362.

21. Singh, R.N., Awasthi, R., Sharma, C.S. (2014). Review: An overview of recent development of platinum-based cathode materials for direct methanol fuel cells. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(10), 5607-5639.

22. Limpattayanate, S., Hunsom, M. (2014). Electrocatalytic activity of Pt–Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells: Effect of supports. *Renewable Energy*, 63, 205-211.

23. Zhao, J., Ji, S., Wu, W., Guo, H., Sun, J., Sun, H., Liu, Y., Li, Q. ve Huang, L. (2012). Transition metal complexes with strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states: from molecular design to applications. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2(5), 1712-1728.

24. Samad, S., Loh, K., Wong, W., Lee, T., Sunarso, J., Chong, S.T. ve Daud, W. (2018). Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7823-7854.

25. Grove, W.R. (1839). On voltaic series and the combination of gases by Platinum. *Philosophical Magazine*, 14, 127-130.

26. Stone, C., Morrison, A. E. (2002). From Curiosity to 'Power to Change the World*'*, *Solid State Ionics*, 152-153, 1-13.

27. İnternet: Fuel Cell Today - The leading authority on fuel cells. *Yakıt hücresi tarihçesi*. URL: http://www.fuelcelltoday.com/, Son Erişim Tarihi: 04.12.2019.

28. Barbir, F. (2005). *PEM fuel cells: Theory and Practice*. (First Edition). United States of America: Elsevier Academic Press, 4-9.

29. Wang, Y., Chen, K., Mishler, J., Cho, S. ve Adroher, X. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981–1007.

30. Fıçıcılar, B. (2013-2016). PEM Yakıt Pillerinde Su ve Isı Yönetiminin İyileştirilmesi için Hidrofobik Nanoparçacıklar ile Yüksek Performanslı ve Dayanıklı Yakıt Pili Bileşenlerinin Geliştirilmesi, TÜBITAK Projesi, 113M205.

31. Basu, S. (2007). *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. New York, USA and New Delhi, İndia: Springer with Anamaya Publishers, 2.

32. Şenol, R., Üçgül, İ., Acar, M. (2008). Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 47, 563.

33. Carcadea, E., Varlam, M., Marinoiu, A., Raceanu, M., Ismail, M.ve Ingham, D.B. (2019). Influence of catalyst structure on PEM fuel cell performance – A numerical investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12829-12841.

34. Ostwald, W. (1894). Catalysis, *Zeitschrift für Physikalische Chemie.*, 15, 705-706.

35. Mallat, T., Baiker, A. (2000). Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers. *Applied Catalysis A: General*, 200 (1-2), 3-22.

36. Haller, G. (2003). New catalytic concepts from new materials: understanding catalysis from a fundamental perspective, past, present, and future. *Journal of Catalysis*, 216 (1-2), 12-22.

37. Stevenson, S. A. (1987). *Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion*. New York, USA: Van Nostrand Reinhold Co, 25.

38. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloelf, K., Turek, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-11.

39. Munnik, P., de Jongh, P., de Jong, K. (2015). Recent Developments in the Synthesis of metal

40. Perego, C., Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, 281-305.

41. Le Page, J-F., Limido, J., Miller, E. B. ve Miller, R. L. (1987). *Applied heterogeneous catalysis: Design, manufacture, use of solid catalysts*. Paris, France: Éditions Technip.

42. Twigg, M. V. (1989). *Catalyst Handbook*. (Second Edition), London, UK: CRC Press, 17-32.

43. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J. Unger, K. (2008). *Handbook of heterogeneous catalysis*. (Second, completely revised and enlarged edition). Germany: Wiley-VCH, 1-8.

44. Deraz, N. M. (2018). The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. Precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2 (2).

45. Che, M., Clause, O., Marcilly, C. (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis*. New York: Wiley-VCH.

46. Debe, M.K. (2012). Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, 486, 43-51.

47. Wu, J., Yang, H. (2013). Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts. *Accounts of Chemical Research*, 6, 1848-1857.

48. Thompsett, D. (2002). *Catalyst for the proton exchange membrane fuel cell*. Florida, USA: CRC Press LLC.

49. Jacob, T. (2006). The mechanism of forming H_2O from H_2 and O_2 over a Pt catalyst via direct oxygen reduction. *Fuel Cell*, 6, 159-181.

50. Ursua, A., Gandia, L.M., Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100,410-426.

51. Carmo, M., Fritz, D., Mergel, J. ve Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (12), 4901-4934.

52. Ruiz-Camacho, B., Valenzuela, M., Perez-Galindo, J., Pola, F., Miki-Yoshida, M., Alonso-Vante, N. ve Gonzalez-Huerta, R.G. (2010). Oxygen Reduction Reaction on Pt/C Catalysts Prepared by Impregnation and Liquid Phase Photo-Deposition. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 13(3), 183-189.

53. Stacy, J., Regmi, Y., Leonard, B. ve Fan, M. (2017). The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 401-414.

54. Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P. ve Chenitz, R. (2016). Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*, 116, 3594-3657.

55. Antolini, E. (2009). Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environment Science*, 2, 915-931.

56. Garsuch, A., Michaud, X., Wagner, G., Klepel, O. ve Dahn, J. (2009). Templated Ru/Se/C electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 54 (4), 1350-1354.

57. Wang, X., Choi, S.-I., Roling, L.T., Luo, M., Ma, C., Zhang, L., Chi, M., liu, J., Xie, Z., Herron, J. ve Mavrikakis, M. (2015). Palladium-platinum core-shell icosahedra with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction. *Nature Communications*, 6(1), 7594.

58. Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D.P. ve Wang, H. (2006). Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *Journal of Power Sources*, 156, 171-182.

59. Overbury, S., Bertrand, P., Somorjai, G. (1975). Surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions. *Chemical Reviews*, 75(5), 547-560.

60. Che, M., Clause, O., Marcilly, Ch. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., ve Weitkamp, J. (1997). (eds.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH, 1, 191.

61. Foger, K., in Anderson, J. R., Boudart, M. (1984). *Catalysis: Science and Technology*. Berlin: Springer, 6, 228.

62. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B. ve Wagner F.T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysid B Environmental*, 56, 9-35.

63. Cetinbas, F.C., Wang, X., Ahluwalia, R.K., Kariuki, N.N., Winarski, R.P., Yang, Z., Sharman, J. ve Myers, D.J. (2017). Microstructural analysis and transport resistances of low-platinum-loaded PEFC electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (14), F1596-F1607.

64. Kriston, A., Xie, T., Gamliel, D., Ganesan, P. ve Popov B.N. (2013). Effect of ultra-low Pt loading on mass activity of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 243, 958-963.

65. Kriston, A., Xie, T., Popov B.N. (2014). Impact of ultra-low platinum loading on mass activity and mass transport in H_2-oxygen and H_2-air PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 121, 116-127.

66. Mani, P., Srivastava, R., Strasser, P. (2011). Dealloyed binary PtM_3 (M = Cu, Co, Ni) and ternary $PtNi_3M$ (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*,196 (2), 666-673.

67. Morris, A., Skoglund, M., Holles, Jii. (2015). Characterization of Ni@Pt and Co@Pt overlayer catalysts using XAS studies. *Applied Catalysis A: General*, 489, 99-110.

68. Zhang,J., Lima, F.H.B., Shao, M. H., Sasaki, K., Wang, J.X., Hanson, J. ve Adzic, R.R.. (2005). Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O_2 reduction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (48), 22701-22704.

69. Zhang, J., Vukmirovic, M. B., Sasaki, K., Nilekar, A. U., Mavrikakis, M. ve Adzic, R. R. (2005). Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (36), 12480-12481.

70. Xing, Y., Cai, Y., Vukmirovic, M. B., Zhou, W., Karan, H., Wang, J. X. ve Adzic, R. R. (2010). Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd–Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (21), 3238-3242.

71. He, T., Kreidler, E., Xiong, L., Luo, J. ve Zhong C.J. (2006). Alloy electrocatalysts: combinatorial discovery and nanosynthesis. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, A1637-A1643.

72. Mukerjee, S., McBreen, J. (1998). Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448, 163-171.

73. Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M.P. ve McBreen, J. (1995). Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction. XRD, XAS, and electrochemical studies. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 4577-4589.

74. Stamenkovic, V., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G.F., Ross, P.N., Lucas, C.A. ve Markovic, N.M. (2007). Improved oxygen reduction activity on $Pt_3Ni(111)$ via increased surface site availability. *Science*, 315, 493-497.

75. Greeley, J., Stephens, I.E.L., Bondarenko, A.S., Johansson, T.P., Hansen, H.A., Jaramillo, T.F., Rossmeisl, J., Horkendorff, I. ve Nørskov, J.K. (2009). Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 1, 552-556.

76. Salgado, J.R.C., Antolini, E., Gonzales, E.R. (2004). Structure and activity of carbon-supported Pt–Co electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (46), 17767-1777.

77. Arico, A.S., Shukla, A.K., Kim, H., Park, S., Min, M. ve Antonucci, V. (2001). An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. *Applied Surface Science*, 172 (1-2), 33-40.

78. Zhu, Z., Zhai, Y., Dong, S. (2014). Facial synthesis of PtM (M = Fe, Co, Cu, Ni) bimetallic alloy nanosponges and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (19), 16721-16726.

79. Drillet, J., Ee, A., Friedemann, J., Kötz, R., Schnyder B., Schmidt, V.M. (2002). Oxygen reduction at Pt and $Pt_{70}Ni_{30}$ in H_2S0_4/CH_3OH solution. *Electrochimica Acta*, 47 (12), 1983-1988.

80. Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H. ve Watanabe, M. (1999). Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (10), 3750.

81. Mukerjee, S., Srinivasan, S. (1993). Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1-2), 201-224.

82. Antolini, E. (2007). Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells: part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 324-336.

83. Copper, C.L., Koubek, E. (1999). An experiment to demonstrate how a catalyst affects the rate of a reaction. *Journal of Chemical Education*, 76, 1714.

84. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. ve Smalley R.E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.

85. Lázaro, M.J., Calvillo, L., Celorrio, V., Pardo, J.I., Perathoner, S. ve Moliner, R. (2011). Study and application of carbon black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells. *Carbon black: production, properties and uses*, 41.

86. Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 1-24.

87. Wang, Y.-J., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X.T. ve Wang, H. (2015). Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity. *Chemical Reviews*, 115, 3433-3467.

88. Wang, Y.-J., Wilkinson, D.P., Zhang, J. (2011). Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts. *Chemical Reviews*, 111, 7625-7651.

89. Knights, S.D., Colbow, K.M., St-Pierre, J. ve Wilkinson, D.P. (2004). Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*, 127, 127-134.

90. Virkar, A.V., Zhou, Y. (2007). Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 154, B540-B547.

91. Zhang, Z., Liu, J., Gu, J., Su, L. ve Cheng L. (2014). An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. *Energy and Environmental Science*, 7, 2535-2558.

92. Graves, J.E., Pletcher, D.,. Clarke, R.L. ve Walsh F.C. (1991). The electrochemistry of magnéli phase titanium oxide ceramic electrodes. Part I. The deposition and properties of metal coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 848-857.

93. Wang, Y.-J., Wilkinson, D.P., Guest, A., Neburchilov, V., Baker, R., Nan, F., Botton, G.A. ve Zhang, J. (2013). Synthesis of Pd and Nb-doped TiO_2 composite supports and their corresponding Pt-Pd alloy catalysts by a two-step procedure for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 221, 232-241.

94. Haile, S.M. (2003). Fuel cell materials and components, *Acta Materialia*, 51, 5981-6000.

95. Ralph, T.R., Hards, G.A., Keating, J.E., Campbell, S.A., Wilkinson, D.P., Davis, M., St-Pierre, J. ve Johnson, M.C. (1997). Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells: performance in single cells and Ballard stacks. *Journal of The Electrochemical Society*, 144, 3845-3857.

96. Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. (Second edition). Houston, Texas*:* National Association of Corrosion Engineers, Chapter 4, 1-17.

97. Shao, Y., Yin, G., Zhang, J., Gao, Y. (2006). Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 51 (26), 5853-5857.

98. Siroma, Z., Fujiwara, N., Ioroi, T., Yamazaki, S., Yasuda, K. ve Miyazaki, Y. (2004). Dissolution of Nafion® membrane and recast Nafion® film in mixtures of methanol and water. *Journal of Power Sources*, 126 (1-2), 41-45.

99. Debe, M., Schmoeckel, A., Hendricks, S., Vernstrom, G., Haugen, G. ve Atanasoski, R. (2006). Durability Aspects of Nanostructured Thin Film Catalysts for PEM Fuel Cells. *ECS Transactions*, 1 (8), 51-66.

100. Dubau, L., Lopez-Haro, M., Castanheira, L., Durst, J., Chatenet, M., Bayle-Guillemaud, P., Guétaz, L., Caqué, N., Rossinot, E. ve Maillard, F. (2013). Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt_3Co/C nanocrystallites during a 3422 h PEMFC ageing test. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 801-808.

101. Subban, C., Zhou, Q., Leonard, B., Ranjan, C., Edvenson, H.M., DiSalvo, F.J., Munie, S. ve Hunting, J. (2010). Catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368, 3243-3253.

102. Wang, Y.-J., Wilkinson, D.P., Zhang, J. (2011). Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts. *Chemical Reviews*, 111, 7625-7651.

103. Wang, Y.-J., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X.T. ve Wang, H. (2015). Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity. *Chemical Reviews*, 115, 433-3467.

104. Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. Boca Raton, USA: FL.CRC Press, Chapter VI.

105. Song, S., Liang, Y., Li, Z., Wang, Y., Fu, R., Wu, D. et al. (2010). Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 132-137.

106. Faulkner, L. R. (1983). Understanding electrochemistry: Some distinctive concepts. *Journal of Chemical Education*, 60, 262.

107. Nicholson, R.S. (1965). Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Analytical Chemistry*, 37, 1351–1355.

108. Gosser, D.K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. New York, USA: Wiley-VCH.

109. Do, C.L., Pham, T.S., Nguyen, N.P. ve Tran, V.Q. (2013). Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cell. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, (3-9).

110. Gregg, J., Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption surface area and porosity*. London, Newyork: Academic Press, 45-65.

111. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P. ve Joy, D. C. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (Second edition). New York: Plenum Press.

112. McMahon, G. (2007). *Analytical instrumentation: A Guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instruments*. (First edition). Chichester: *Wiley*, 296.

113. Wahab, M.A., Darain, F., Karim, M.A. ve Beltramini, J.N. (2015). Nano-confined Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Carbon and its Performance as Electrode Material for Electrochemical Behavior of Riboflavin (Vitamin B2) and Dopamine. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 7732-7742.

114. Ma, Y., Wang, H., Ji, S., Goh, J., Feng, H. ve Wang, R. (2014). Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 133, 7, 391-398.

115. Li, W., Zhou, W., Li, H., Zhou, Z., Zhou, B., Sun, G. ve Xin, Q. (2004). Nano-stuctured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49(7), 1045-1055.

116. Xiong, L., Kannan, A., Manthiram, A. (2002). Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communication*, 4(11), 898-903.

117. Song, C., Zhang, J. (2008). *Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*. Springer, 89-134.

118. Mayrhofer, K.J.J., Strmcnik, D., Blizanac, B.B., Stamenkovic, V., Arenz, M. ve Markovic, N.M. (2008). Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: from Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochimica Acta*, 53 (7), 3181-3188.

119. Mayrhofer, K.J.J., Strmcnik, D., Blizanac, B.B., Stamenkovic, V., Arenz, M.ve Markovic, N.M. (2005). The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (30), 14433-14440.

120. Sattler, M., Ross P. (1986). The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black. *Ultramicroscopy*, 20 (1–2), 21-28.

121. Hwang, J.T., Chung, J.S. (1993). The morphological and surface properties and their relationship with oxygen reduction activity for platinum-iron electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, 38 (18), 2715-2723.

122. Maillard, F., Martin, M., Gloaguen, F. ve Leger, J.-M. (2002). Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition. *Electrochimica Acta*, 47 (21), 3431-3440.

123. Peuckert, M., Yoneda, T., Betta, R.A.D., Boudart, M. (1986). Oxygen reduction on small supported platinum particles. *Journal of Electrochemical Society*, 133 (5), 944-947.

124. Bond, R.L. (1967). *Porous Carbon Solids*. New York: Academic Press, Chaps. 1, 5, and 6.

125. Tang, D., Hu, S., Dai, F., Yi, R., Gordin, M.L., Chen, S., Song, J. ve Wang, D. (2016). Self-Templated Synthesis of Mesoporous Carbon from Carbon Tetrachloride Precursor for Supercapacitor Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 11, 6779-6783.

126. Ma, Y., Wang, H., Ji, S., Goh, J., Feng, H. ve Wang, R. (2014). Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 133, 391-398.

127. Trens P., Denoyel R., Glez J. C. (2004). Comparative adsorption of argon and nitrogen for the characterisation of hydrophobized surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 245(1-3), 93-98.

128. Colón-Mercado, H., Popov, B. (2006). Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155(2), 253-263.

129. Katsounaros, I., Schneider, W., Meier, J., Benedikt, U., Biedermann, P., Auer, A. ve Mayrhofer, J. (2012). Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 7384-7391.

130. Pech- Pech, I., Gervasio, D., Aguila, S.A. ve Perez-Robles, J. F. (2018). Electrocatalysis of oxygen reduction when varying the mass ratio of metal nanoparticles to carbon support for catalysts with a 10 to 10 to 80 mol% of Pt and Pd on Ag. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 32, 15205-15216.

131. Pozio, A., Francesco, M., Cemmi, A., Cardellini, F.ve Giorgi, L. (2002). Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105,1,13-19.

EKLER

EK-1. Katalizörlerin miktarlarının hesaplanması

Kullanılan kimyasal maddeler
MA ($H_2PtCl_6.6H_2O$) = 517,91 g/gmol
MA ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) = 404 g/gmol
MA ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) = 291 g/gmol
MA ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) = 290,79 g/gmol
(MA= Moleküler Ağırlık)

1 gram katalizör sentezi için 800 mg karbon destek 200 mg metal kullanılmıştır. Böylelikle katalizörün kütlece %80' ini karbon destek (mezogözenekli karbon ve Vulcan XC-72), kütlece %20' sini ise metal oluşturmaktadır. Platin ve metal oranı 1:1' dir. 0,5 g 1:1 oranda PtFe/MC katalizörü için emdirme ve birlikte çöktürme yöntemli örnek hesaplama yapılmıştır.

Emdirme Yöntemi

$$\frac{0{,}100\ g\ Pt}{1\ g\ katalizör} \times \frac{1\ mol\ Pt}{195{,}084\ g} \times \frac{1\ mol\ PtA}{1\ mol\ Pt} \times \frac{517{,}91\ g}{1\ mol\ PtA} = 0{,}2655 g\ Platinik\ asit$$

0,5 g katalizör için 0,133 g platinik asit kullanılmıştır.

$$\frac{0{,}100 g\ Fe}{1\ g\ katalizör} \times \frac{1\ mol\ Fe}{55{,}845\ g} \times \frac{1\ mol\ FeN}{1\ mol\ Fe} \times \frac{404\ g}{1\ mol\ FeN} = 0{,}7234\ mg\ FeN$$

0,5 g katalizör için 0,362 g demirnitrat başlangıç tuzu kullanılmıştır.

0,5 g katalizör için 0,4 g karbon destek kullanılmıştır.

Birlikte Çöktürme Yöntemi

$Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ metal tuz çözeltilerinin istenilen 1:1 kütlesel oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

EK-1 (devam) Katalizörlerin miktarının hesaplanması

$$0{,}1\ \text{M} = \frac{n_{metal}}{V_{\text{çöz.}}} \times 1000\ mL$$

$$n_{metal} = \frac{m_{PtA}}{MA_{PtA}} + \frac{m_{FeN}}{MA_{FeN}} = \frac{0{,}13275\ g}{517{,}91\ g/gmol} + \frac{0{,}3617\ g}{404\ g/gmol} = 1{,}156 \times 10^{-3} mol$$

$$0{,}1\ \text{M} = \frac{1{,}156 \times 10^{-3}}{V_{\text{çöz.}}} \times 1000\ mL$$

$$V_{\text{çöz}} = 11{,}52\ mL$$

$$V_{gerçek} = V_{toplam} - \left(m_{katı} - m_{hidrat\ suyu}\right)$$

$$V_{gerçek} = \ 11{,}52 - (0{,}13275 + 0{,}3617) + \left(18\frac{g}{gmol} \times 1{,}156 \times 10^{-3} \times 9\right)$$

$V_{gerçek} = 10{,}84$ mL deiyonize su kullanılmıştır.

Bu hesaplamalar diğer katalizörler için de yapılmıştır.

EK-2. Ortalama kristal boyutu ve kafes parametre hesaplaması

ODTÜ Merkez Laboratuvar' ında bulunan cihaz yardımıyla X ışını ölçümleri ve verileri alınmıştır.

Scherrer Denklemi ; $d = \frac{0,9\lambda_{K\alpha l}}{B_\theta \cos\theta_{max}}$ (3.1)

d= ortalama Platin partikül boyutu

$\lambda_{K\alpha l}$ = ışın kaynağının dalga boyu (Cu Kα için λ= 1,5418 Å)

B_Θ= maximum şiddeti veren pikin yarı yolda genişliği (radyan cinsinden)

Θ_{max} = pikin tepe noktasına karşılık gelen Bragg açısı

PtCoMC-E katalizörü için örnek platin kristal boyut hesaplama:

B_Θ= ($2\Theta_{yüksek}$ - $2\Theta_{düşük}$)/2

B_Θ= (40,3- 38,42) /2 = 0,94

0,94 x (π / 180˚) = 0,01641 radyan

Θ_{max} grafikten 39,74˚ olarak okundu. Bu açı 2Θ açısı olduğu için Θ= 19,855˚ dir.

cosΘ = cos (19,855)= 0,9405

$d = \frac{0,9\times1,5418}{0,01641\times0,9405}$ = 89,909 Å= 8,9909 nm

PtCoMC-E katalizörü için örnek Co_3O_4 kristal boyut hesaplama:

B_Θ= ($2\Theta_{yüksek}$ - $2\Theta_{düşük}$)/2 $= \frac{37,6-36,02}{2} = 0,79$

0,79 × (π / 180˚) = 0,013788 radyan

Θ_{max} grafikten 36,83˚ olarak okundu. Bu açı 2Θ açısı olduğu için Θ= 18,415˚ dir.

$d = \frac{0,9\times1,5418}{0,013788\times\cos(18,415)} = 106$ Å= 10,6 nm

EK-2 (devam) Ortalama kristal boyutu ve kafes parametre hesaplaması

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

PtFeMC-E katalizörü için örnek hesaplama:

Fe_2O_3 oksit fazı için en şiddetli pikinin düzlemi indisler sırsaıyla (h k l) (1 0 4) olduğu görülmüştür. 2Θ açısı 33,16 olarak grafikten okunmuştur. Θ = 16,58˚ bulunmuştur.

$$d = \frac{1 \times 1{,}5418}{2 \times \sin(16{,}58)} = 2{,}70156$$

$$\frac{1^2 + 0^2 + 4^2}{a^2} = \frac{1}{(2{,}70156)^2}$$

$$a = 11{,}14\ nm$$

EK-3. Döngülü voltametre analizi ile elektro-aktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve özgül aktivitenin hesaplaması

Analizde Pt' nin ikili, üçlü ve dörtlü katalizörlerinin ORR aktiviteleri ölçülmüştür. Platinin yüzeyinde meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme olayları reaksiyon hızı ile bir akım oluşturmaktadır. Toplam yük miktarı ile verilen denklem yardımıyla elektroaktif yüzey alanı belirlenmektedir.

$$ECSA_{Pt}(m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left[\frac{Q_h(mC)}{0{,}21(mC/cm^2Pt)xL_{Pt}(g_{Pt}/cm^2)xA_{geo}(cm^2)}\right] \quad (3.3)$$

Çözelti miktarı = 200 µL Nafion + 250 µL su = 450 µL

Elektrot yüzeyindeki katalizör miktarı = 13 mg katalizör (%20 metal) = 2,6 mg metal

1 g katalizör için %80 oranında karbon destek %20 oranında metal, Pt:M oranı da 1:1 olarak hazırlanmıştır.

Katalizördeki Pt miktarı = 2,6 mg metal × 0,5 = 1,3 mg Pt

Elektrot hazırlanışında 13 mg katalizör, 200 µl Nafion ve 250 µl su karıştırılarak elektrot üzerine 10 uL alınmıştır. Pt için:

$$\frac{10\ \mu L\ çözelti}{450\ \mu L\ çözelti} \times 1{,}3\ mg\ Pt = 0{,}0289\ mg\ Pt$$

Denklem düzenlendiğinde;

$$ECSA_{Pt}(m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left[\frac{Q_h(mC)}{0{,}21(mC/cm^2Pt)x(Pt)}\right]$$

Negatif potansiyel taramadaki hidrojen adsorpsiyon yükü (Q_H) düzeneğe yüklü bilgisayar yazılım sistemi kullanılarak bulunmuştur. PtFeMC-E katalizörü için örnek hesaplama yapılırsa,

PtFeMC-E katalizörünün Q_h değeri 26,82 mC bulunmuştur.

$$ECSA_{Pt}(m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left[\frac{26{,}82(mC)}{0{,}21(mC/cm^2Pt)x(0{,}0289Pt)}\right] = 441{,}92 m^2/g_{Pt}$$

EK-3 (devam) Döngülü voltametre analizi ile elektro-aktif yüzey alanı, kütle aktivitesi ve özgül aktivitenin hesaplaması

Kütle aktivitesinin ve özgül aktivitesinin belirlenmesi için 0,7 volta karşılık gelen akım değeri okunmuş ve hesaplanmıştır.

$$\mathrm{A_k} = \frac{i_{0,7V}}{M_{Pt}} = \frac{35{,}3\ mA}{0{,}0289\ mg\ Pt} = 1221{,}45\frac{mA}{mg}$$

$$A_{s=}\frac{A_k}{ESA} \times 10 = \frac{1221{,}45\ mA/mg}{441{,}92\ m^2/g_{Pt}} = 2{,}8\ mA/cm^2$$

EK-4. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve BET metodu verileri

ODTÜ Merkez Laboratuvarı ARGE Eğitim ve Ölçme Merkezi' ndeki yüzey ve gözenek karakterizasyon cihazı ile numuneler, saflaştırma işleminden sonra azot gazı ile analiz edilmişler. Analiz sonucu verilerden adsorpsiyon izotermleri grafiğe geçirilmiş ve izotermler elde edilmiştir. İzotermler Bölüm 4.2' de grafik halinde verilmiştir. Bu izotermler elde edildikten sonra cihazın yardımıyla BET yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları, toplam gözenek hacmleri şeklindeki özellikleri de belirlenmiştir. Bölüm 3.2.3 'te verilen denklemler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Aşağıda örnek olarak PtFe/MC-E katalizörü için BET çok noktalı alan hesaplaması yapılmıştır.

P/Po [cc/g]	Volume STP	P/Po [cc/g]	Volume STP	P/Po [cc/g]	Volume STP
5.8287e-02	24.4924	7.0849e-01	66.7224	6.4680e-01	71.3528
1.0744e-01	27.6007	7.5517e-01	73.6961	5.9136e-01	64.5113
1.5707e-01	30.6104	8.0109e-01	83.0230	5.4053e-01	59.2189
2.0714e-01	33.5374	8.5393e-01	98.2170	4.9790e-01	55.4578
2.5684e-01	36.4730	9.0263e-01	110.5996	4.5119e-01	50.3502
3.0668e-01	39.3909	9.5346e-01	120.4387	3.9781e-01	46.1367
3.5664e-01	42.2100	9.9764e-01	143.0837	3.4495e-01	42.8039
4.0560e-01	45.2046	9.5180e-01	122.3948	2.9379e-01	39.8039
4.5668e-01	47.8852	8.9502e-01	119.2443	2.4387e-01	36.6124
5.0663e-01	50.5135	8.4900e-01	115.0044	1.9370e-01	33.3809
5.5603e-01	53.2861	7.9875e-01	106.1430	1.4344e-01	30.1509
6.0518e-01	56.3680	7.4667e-01	92.3239	9.3190e-02	26.8693
6.5104e-01	60.6213	7.0134e-01	81.3883		

EK-4 (devam) Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve BET metodu verileri

P/P_0 değerleri için V_{toplam} ve $V_{mikro+mezo}$ hacimlerini hesaplamak için yukarıdaki değerler ile 1,54 katsayısı ile çarpılmıştır.

Total gözenek hacmi, P/P_0 =0,99

$V_{total} = 122{,}3948 + \frac{143{,}0837-122{,}3948}{0{,}99764-0{,}95180} \times (0{,}99 - 0{,}9518)$

V_{total} = 140 cc/g

Mezo+mikro gözenek hacmi, P/P_0 =0,96

$V_{0,96} = 122{,}3948 + \frac{143{,}0837-122{,}3948}{0{,}99764-0{,}9518} \times (0{,}96 - 0{,}9518)$

$V_{0,96}$ = 126,1 cc/g

Diğer katalizörler içinde veriler üzerinden hesaplama yapılarak sıvı hacimleri bulunmuştur.

$\Delta V_{SIVI} = \Delta V_{GAZ}$ x $1{,}54*10^{-3}$ cm^3/g

ΔV_{TOTAL}= 140x$1{,}54*10^{-3}$= 0,22 cm^3/g sıvı azot

$\Delta V_{0,96}$= 126,1 x $1{,}54*10^{-3}$= 0,19 cm^3/g sıvı azot

EK-5. Pt ve Fe, Ni, Co metallerin fazlarının ASTM kartları

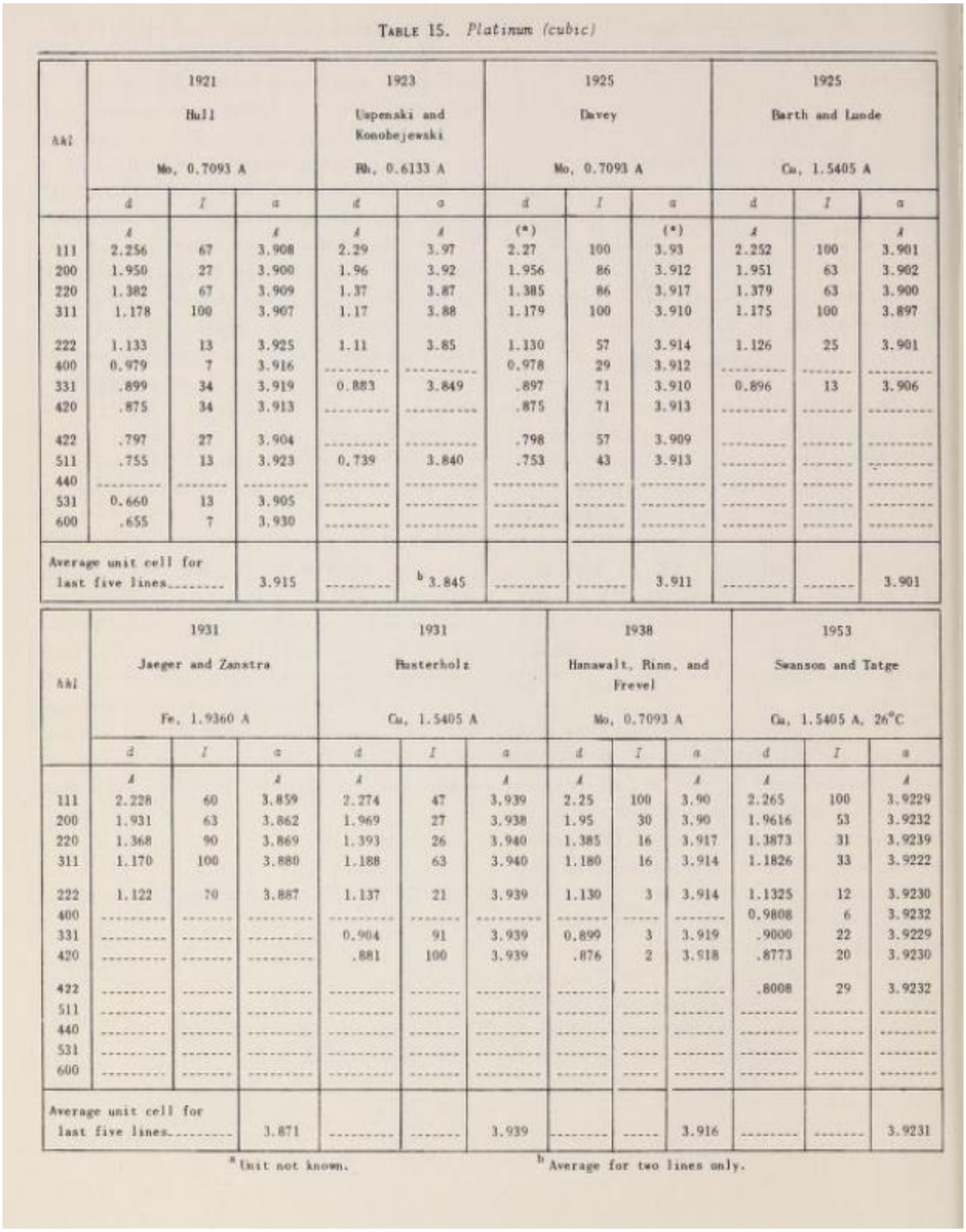


TABLE 15. *Platinum (cubic)*

hkl	1921 Hull Mo, 0.7093 A			1923 Uspenski and Konobejewski Rh, 0.6133 A		1925 Davey Mo, 0.7093 A			1925 Barth and Lunde Cu, 1.5405 A		
	d	I	a	d	a	d	I	a	d	I	a
	Å		Å	Å	Å	(*)		(*)	Å		Å
111	2.256	67	3.908	2.29	3.97	2.27	100	3.93	2.252	100	3.901
200	1.950	27	3.900	1.96	3.92	1.956	86	3.912	1.951	63	3.902
220	1.382	67	3.909	1.37	3.87	1.385	86	3.917	1.379	63	3.900
311	1.178	100	3.907	1.17	3.88	1.179	100	3.910	1.175	100	3.897
222	1.133	13	3.925	1.11	3.85	1.130	57	3.914	1.126	25	3.901
400	0.979	7	3.916	.....	.....	0.978	29	3.912	.....	.....	.....
331	.899	34	3.919	0.883	3.849	.897	71	3.910	0.896	13	3.906
420	.875	34	3.913	.....	.....	.875	71	3.913	.....	.....	.....
422	.797	27	3.904	.....	.....	.798	57	3.909	.....	.....	.....
511	.755	13	3.923	0.739	3.840	.753	43	3.913	.....	.....	.....
440	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
531	0.660	13	3.905	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
600	.655	7	3.930	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Average unit cell for last five lines.....			3.915	.....	[b] 3.845	.....	.....	3.911	.....	.....	3.901

hkl	1931 Jaeger and Zanstra Fe, 1.9360 A			1931 Husterholz Cu, 1.5405 A			1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7093 A			1953 Swanson and Tatge Cu, 1.5405 A, 26°C		
	d	I	a	d	I	a	d	I	a	d	I	a
	Å		Å	Å		Å	Å		Å	Å		Å
111	2.228	60	3.859	2.274	47	3.939	2.25	100	3.90	2.265	100	3.9229
200	1.931	63	3.862	1.969	27	3.938	1.95	30	3.90	1.9616	53	3.9232
220	1.368	90	3.869	1.393	26	3.940	1.385	16	3.917	1.3873	31	3.9239
311	1.170	100	3.880	1.188	63	3.940	1.180	16	3.914	1.1826	33	3.9222
222	1.122	70	3.887	1.137	21	3.939	1.130	3	3.914	1.1325	12	3.9230
400	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	0.9808	6	3.9232
331	.....	.....	.....	0.904	91	3.939	0.899	3	3.919	.9000	22	3.9229
420	.....	.....	.....	.881	100	3.939	.876	2	3.918	.8773	20	3.9230
422	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.8008	29	3.9232
511	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
440	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
531	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
600	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Average unit cell for last five lines.....			3.871	.....	.....	3.939	.....	.....	3.916	.....	.....	3.9231

[a] Unit not known. [b] Average for two lines only.

Şekil 5.1. Platin metalinin ASTM kartı

EK-5 (devam) Pt ve Fe, Ni, Co metallerin fazlarının ASTM kartları

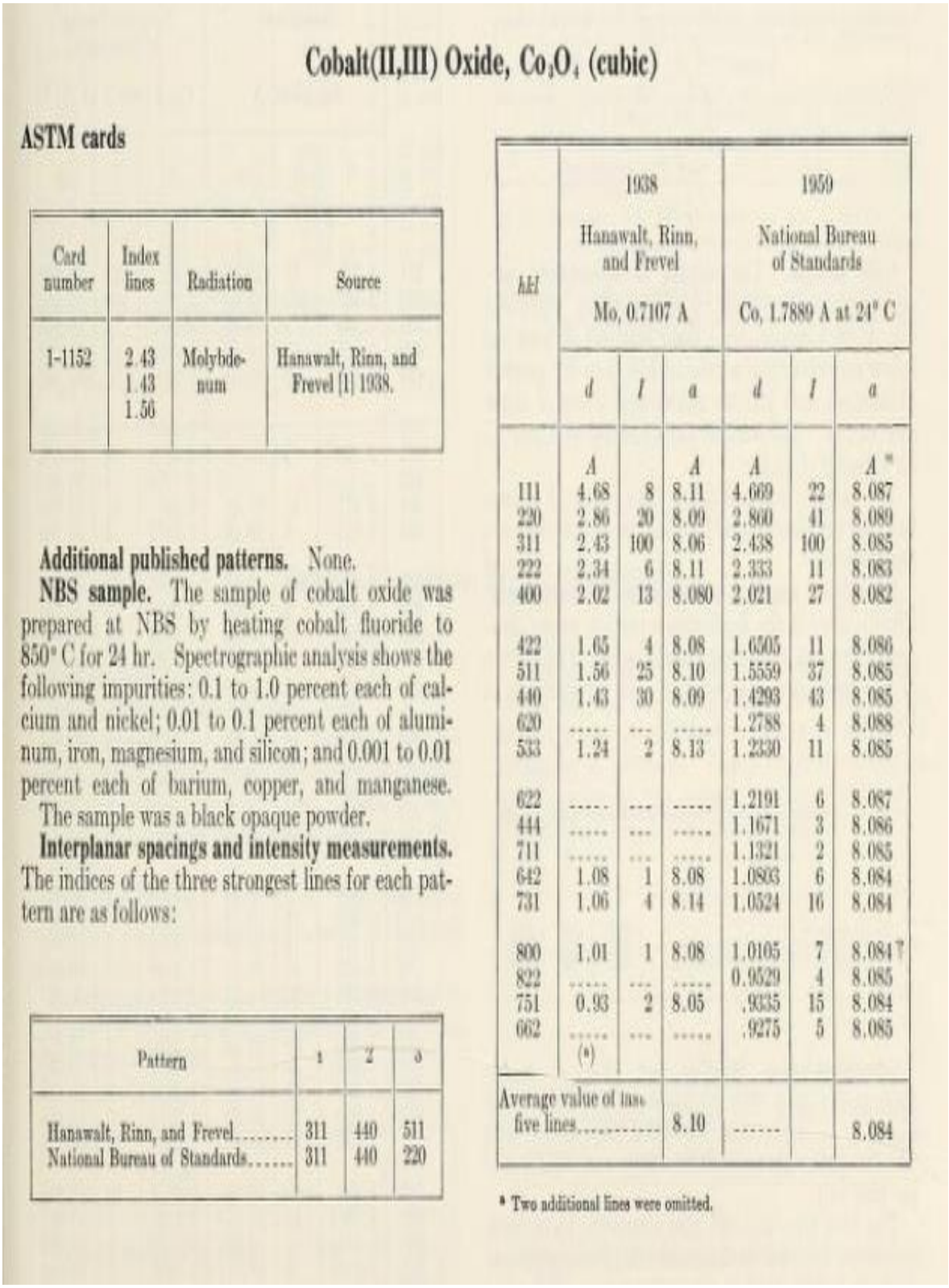
TABLE 25. *Nickelous oxide, NiO (cubic)*

hkl	1925 Levi and Tacchini Cu, 1.5405 A			1925 Clark, Asbury, and Wick Mo, 0.7093 A		1926 Bravo Cu, 1.5405 A			1929 Passerini ----------			1930 Hendricks, Jefferson and Shultz Fe and Cu		
	d	I	a	d	a	d	I	a	d	I	a	d	I	a
	Å		Å	Å	Å	Å		Å	Å		Å	Å		Å
111	2.34	s	4.05	2.401	4.159	2.37	s	4.11	2.344	ms	4.06	2.411	s	4.176
200	2.03	vs	4.06	2.083	4.166	2.06	vs	4.12	2.044	vs	4.09	2.087	vs	4.174
220	1.450	vs	4.101	1.480	4.186	1.470	vs	4.158	1.459	vs	4.13	1.477	vs	4.178
311	1.243	ms	4.123	1.263	4.189	1.255	m	4.162	1.248	vs	4.14	1.259	m	4.176
222	1.191	m	4.126	1.208	4.185	1.200	w	4.157	1.198	s	4.15	1.206	m	4.178
400	1.037	m	4.148	-------	-------	1.037	vw	4.148	1.040	ms	4.16	-------	--	-------
331	0.966	m	4.211	0.959	4.180	0.953	vw	4.154	0.957	s	4.17	-------	--	-------
420	.930	s	4.159	.933	4.173	.930	s	4.159	.932	vs	4.17	-------	--	-------
422	.852	s	4.174	-------	-------	.850	vs	4.164	-------	----	-------	-------	--	-------
511	.805	vs	4.183	-------	-------	.804	m	4.178	-------	----	-------	-------	--	-------
440	-------	----	-------	-------	-------	-------	---	-------	-------	----	-------	-------	--	-------
600	-------	----	-------	-------	-------	-------	---	-------	-------	----	-------	-------	--	-------
620	-------	----	-------	-------	-------	-------	---	-------	-------	----	-------	-------	--	-------
Average unit cell for last five lines			4.175	-------	4.183	-------	---	4.161	-------	----	4.16	-------	--	4.176

hkl	1931 Ksanda Mo, 0.7093 A			1931 Darbyshire Electron diffraction			1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7093 A			1953 Swanson and Tatge Cu, 1.5405 A, 26°C		
	d	I	a	d	I	a	d	I	a	d	I	a
	Å		Å	Å		Å	Å		Å	Å		Å
111	2.413	80	4.179	2.39	90	4.14	2.40	60	4.16	2.410	91	4.174
200	2.092	100	4.184	2.04	100	4.08	2.08	100	4.16	2.088	100	4.176
220	1.478	90	4.180	1.45	60	4.10	1.477	60	4.178	1.476	57	4.175
311	1.260	70	4.179	1.22	20	4.05	1.260	24	4.179	1.259	16	4.176
222	1.206	60	4.178	1.18	20	4.09	1.205	12	4.174	1.206	13	4.178
400	1.044	40	4.179	1.00	10	4.00	1.044	2	4.176	1.0441	8	4.176
331	0.9591	30	4.181	--------	-------	------	0.959	4	4.180	0.9582	7	4.177
420	.9346	50	4.180	0.93	25	4.16	.935	6	4.181	.9338	21	4.176
422	.8529	20	4.178	.84	20	4.12	.854	3	4.184	.8527	15	4.177
511	.8041	10	4.178	.79	10	4.10	.804	2	4.178	.8040	7	4.179
440	--------	-----	-------	.72	5	4.07	-------	-------	-------	----------	-------	-------
600	--------	-----	-------	.69	5	4.14	-------	-------	-------	----------	-------	-------
620	--------	-----	-------	.67	5	4.24	-------	-------	-------	----------	-------	-------
Average unit cell for last five lines			4.179	--------	-------	4.13	-------	-------	4.180	----------	-------	4.177

Şekil 5.2. Nikel metalinin NiO (Nikel-oksit) fazının ASTM kartı

EK-5 (devam) Pt ve Fe, Ni, Co metallerin fazlarının ASTM kartları



Cobalt(II,III) Oxide, Co_3O_4 (cubic)

ASTM cards

Card number	Index lines	Radiation	Source
1-1152	2.43 1.43 1.56	Molybdenum	Hanawalt, Rinn, and Frevel [1] 1938.

Additional published patterns. None.

NBS sample. The sample of cobalt oxide was prepared at NBS by heating cobalt fluoride to 850° C for 24 hr. Spectrographic analysis shows the following impurities: 0.1 to 1.0 percent each of calcium and nickel; 0.01 to 0.1 percent each of aluminum, iron, magnesium, and silicon; and 0.001 to 0.01 percent each of barium, copper, and manganese. The sample was a black opaque powder.

Interplanar spacings and intensity measurements. The indices of the three strongest lines for each pattern are as follows:

Pattern	1	2	3
Hanawalt, Rinn, and Frevel	311	440	511
National Bureau of Standards	311	440	220

hkl	1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7107 A			1959 National Bureau of Standards Co, 1.7889 A at 24° C		
	d	I	a	d	I	a
	A		A	A		A [a]
111	4.68	8	8.11	4.669	22	8.087
220	2.86	20	8.09	2.860	41	8.089
311	2.43	100	8.06	2.438	100	8.085
222	2.34	6	8.11	2.333	11	8.083
400	2.02	13	8.080	2.021	27	8.082
422	1.65	4	8.08	1.6505	11	8.086
511	1.56	25	8.10	1.5559	37	8.085
440	1.43	30	8.09	1.4293	43	8.085
620	-----	---	-----	1.2788	4	8.088
533	1.24	2	8.13	1.2330	11	8.085
622	-----	---	-----	1.2191	6	8.087
444	-----	---	-----	1.1671	3	8.086
711	-----	---	-----	1.1321	2	8.085
642	1.08	1	8.08	1.0803	6	8.084
731	1.06	4	8.14	1.0524	16	8.084
800	1.01	1	8.08	1.0105	7	8.084
822	-----	---	-----	0.9529	4	8.085
751	0.93	2	8.05	.9335	15	8.084
662	-----	---	-----	.9275	5	8.085
	(a)					
Average value of last five lines			8.10	-----		8.084

[a] Two additional lines were omitted.

Şekil 5.3. Kobalt metalinin Co_3O_4 (Kobalt-oksit) fazının ASTM kartı

EK-5 (devam) Pt ve Fe, Ni, Co metallerin fazlarının ASTM kartları

Iron Oxide (Hematite), α-Fe_2O_3

Synonyms
Iron sesquioxide
Diiron trioxide
Ferric oxide

CAS registry no.
1309-37-1

Sample
The sample was obtained from Pfizer, Inc., New York, NY. It was heated at 800 °C for 3 days.

Color
Dark reddish brown

Structure
Hexagonal, $R\bar{3}c$ (167), Z = 6. The structure was determined by Pauling and Hendricks (1925) and refined by Blake et al. (1966). It is isostructural with α-Al_2O_3, corundum.

Lattice constants of this sample
a = 5.0356(1) Å
c = 13.7489(7)

c/a = 2.7303

Volume
301.93 Å^3

Density
(calculated) 5.270 g/cm^3

Figure of merit
F_{30} = 67.6(0.011,40)

Polymorphism
Three other forms of this compound have been reported. Delta-Fe_2O_3 crystallizes in a hexagonal form. Maghemite, γ-Fe_2O_3 has been reported in both a cubic and a tetragonal form.

Reference intensity
$I/I_{corundum}$ = 2.60(1)

Additional patterns
PDF card 13-534 [Aravindaksman and Ali, Council of Sci. and Indust. Res., Central Fuel Res. Inst., Binat, India]

PDF card 24-72 [Smith et al., Penn. State U., University Park, PA]

References
Blake, R. L., Hessevick, R. E., Zoltai, T., and Finger, L. W. [1966]. Am. Mineral. 51, 123.

Pauling, L. and Hendricks, S. B. [1925]. J. Amer. Chem. Soc. 47, 781.

CuKα_1 λ = 1.540598 Å; temp. 25±1 °C
Internal standard Ag, a = 4.08651 Å

d(Å)	I^{rel} σ = ±2	hkℓ	2θ(°)
3.684	30	0 1 2	24.14
2.700	100	1 0 4	33.15
2.519	71	1 1 0	35.61
2.292	3	0 0 6	39.28
2.207	22	1 1 3	40.86
2.0779	3	2 0 2	43.52
1.8406	39	0 2 4	49.48
1.6941	47	1 1 6	54.09
1.6367	1	2 1 1	56.15
1.6033	5	1 2 2	57.43
1.5992	10	0 1 8	57.59
1.4859	30	2 1 4	62.45
1.4538	30	3 0 0	63.99
1.3497	3	2 0 8	69.60
1.3115	10	1 0 10	71.94
1.3064	6	1 1 9	72.26
1.2592	8	2 2 0	75.43
1.2276	4	3 0 6	77.73
1.2141	2	2 2 3	78.76
1.1896	5	1 2 8	80.71
1.1632	5	0 2 10	82.94
1.1411	7	1 3 4	84.92
1.1035	7	2 2 6	88.54
1.0768	2	0 4 2	91.35
1.0557	7	2 1 10	93.71
1.0428	1L	1 1 12	95.24
1.0393	3	4 0 4	95.66
.9892	4	3 1 8	102.29
.9715	1L	2 2 9	104.92
.9606	5	3 2 4	106.63
.9581	4	0 1 14	107.03
.9516	5	4 1 0	108.09
.9318	2	4 1 3	111.51
.9206	2	0 4 8	113.60
.9081	5	1 3 10	116.04
.8998	1	3 0 12	117.75
.8954	3	2 0 14	118.69
.8789	6	4 1 6	122.44
.8648	1	2 3 8	125.94
.8543	3	4 0 10	128.77
.8436	5	1 2 14	131.87
.8392	3	3 3 0	133.24
.8089	4	3 2 10	144.44
.8014	4	2 4 4	147.96

Şekil 5.4. Demir metalinin Fe_2O_3 (DemirII-oksit) fazının ASTM kartı

EK-5 (devam) Pt ve Fe, Ni, Co metallerin fazlarının ASTM kartları

Iron(II,III) Oxide (magnetite), Fe_3O_4 (cubic)

Powder diffraction card. No. 11-614, Basta (1957).

Additional published patterns. Holgersson (1927), Jung and Köhler (1930), and Hanawalt, Rinn, and Frevel (1938).

NBS sample. The sample of iron(II,III) oxide was obtained from the Columbian Carbon Co., New York 17, N.Y.

Spectrographic analysis showed the following major impurities: 0.01 to 0.1 percent cobalt and 0.001 to 0.01 percent each of silver, aluminum, magnesium, manganese, molybdenum, nickel, silicon, titanium, and zinc.

The sample was a black opaque powder.

$I/I_{corundum} = 4.9$.

Structural data. Bragg (1915) determined that iron(II,III) oxide has the spinel structure, the space group O_h^7-Fd3m (No. 227) and 8(Fe_3O_4) per unit cell.

Lattice constants

	a(Å)
Goldschmidt (1942)	8.43
Lindroth (1946)	8.416
Mason (1947)	8.398
Pouillard (1950)	8.413
Tombs and Rooksby (1951), sample at 22°C.	8.3940
Abrahams and Calhoun (1953) sample at 22°C.	8.3940
Yearian et al. (1954) metal rich	8.396
Yearian et al. (1954) oxygen rich	8.390
Radavich (1955)	8.394
Basta (1957), sample at 18°C.	8.3963
NBS, sample at 25°C.	8.396

The density of iron(II,III) oxide calculated from the NBS lattice constant is 5.197 g/cm³ at 25°C.

Internal standard W, a = 3.16504 Å
$CuK\alpha_1$ λ = 1.5405 Å; temp. 25 °C

d (Å)	I	hkl	2θ(°)	a (Å)
4.852	8	111	18.27	8.40
2.967	28	220	30.09	8.393
2.532	100	311	35.42	8.398
2.4243	7	222	37.05	8.398
2.0993	21	400	43.05	8.397
1.7146	10	422	53.39	8.400
1.6158	27	511	56.94	8.396
1.4845	41	440	62.51	8.398
1.4192	2	531	65.74	8.396
1.3277	4	620	70.92	8.397
1.2807	9	533	73.95	8.398
1.2659	4	622	74.96	8.397
1.2119	2	444	78.93	8.396
1.1221	3	642	86.70	8.397
1.0930	12	731	89.61	8.396
1.0496	5	800	94.42	8.397
0.9896	2	822	102.21	8.397
.9695	6	751	105.21	8.396
.9632	3	662	106.20	8.397
.9388	3	840	110.27	8.397
.8952	2	664	118.73	8.398
.8802	5	931	122.09	8.397
.8569	7	844	128.03	8.396
.8233	3	10.2.0	138.63	8.396
.8117	6	951	143.23	8.396
.8080	4	10.2.2	144.82	8.397

References

Abrahams, S.C. and Calhoun, B.A. (1953). The low temperature transition in magnetite, Acta Cryst. 6, 105.

Basta, E. Z. (1957). Accurate determination of the cell dimensions of magnetite, Mineralog. Mag. 31, 431-442.

Bragg, W.H. (1915). The structure of the spinel group of crystals, Nature 95, 561.

Goldschmidt, H.J. (1942). The crystal structures of Fe, FeO, and Fe_3O_4 and their interrelations, J. Iron and Steel Inst. (London) 146, 157-181.

Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., and Frevel, L. K. (1938). Chemical analysis by x-ray diffraction, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 457-512.

Jung, H. and Köhler, E. (1930). Untersuchungen über den Thuringit von Schmiedefeld in Thüringen, Chem. Erde 5, 182-200.

Lindroth, G.T. (1946). The formation of pyritiferous iron ores through sulphidization and the nature of magnetic pyrites, Jernkontorets Ann. 130, 27-75.

Mason, B. (1947). Mineralogical aspects of the system Fe_3O_4-Mn_3O_4-$ZnMn_2O_4$-$ZnFe_2O_4$, Am. Mineralogist 32, 426-41.

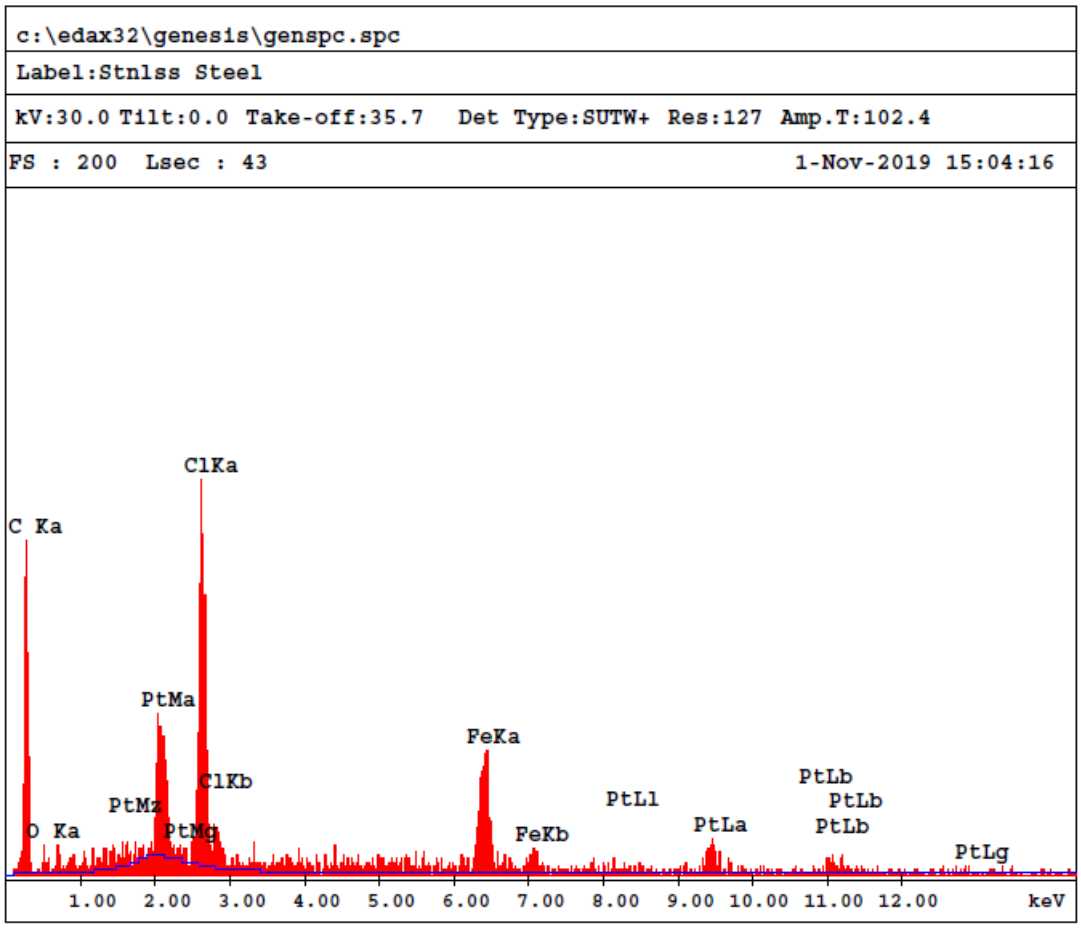
Pouillard, E. (1950). Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-à-vis des oxydes de fer. Deuxième partie. Étude du système TiO_2-Fe_2O_3-FeO, Ann. Chim. (Paris) [12] 5, 164-214.

Radavich, J.F. (1955). Oxidation at elevated temperatures; symposium on basic effects of environment on the strength, scaling, and embrittlement of metals at high temperatures, Am. Soc. Testing Materials Spec. Tech. Publ. No. 171, 89-113.

Tombs, N.C. and Rooksby, H.P. (1951). Structure transition and antiferromagnetism in magnetite, Acta Cryst. 4, 474-75.

Şekil 5.5. Demir metalinin Fe_3O_4 (DemirIII-oksit) fazının ASTM kartı

EK-6. EDS analiz sonuçları



Resim 3. PtFe/MC-E katalizörünün EDS spektrumu

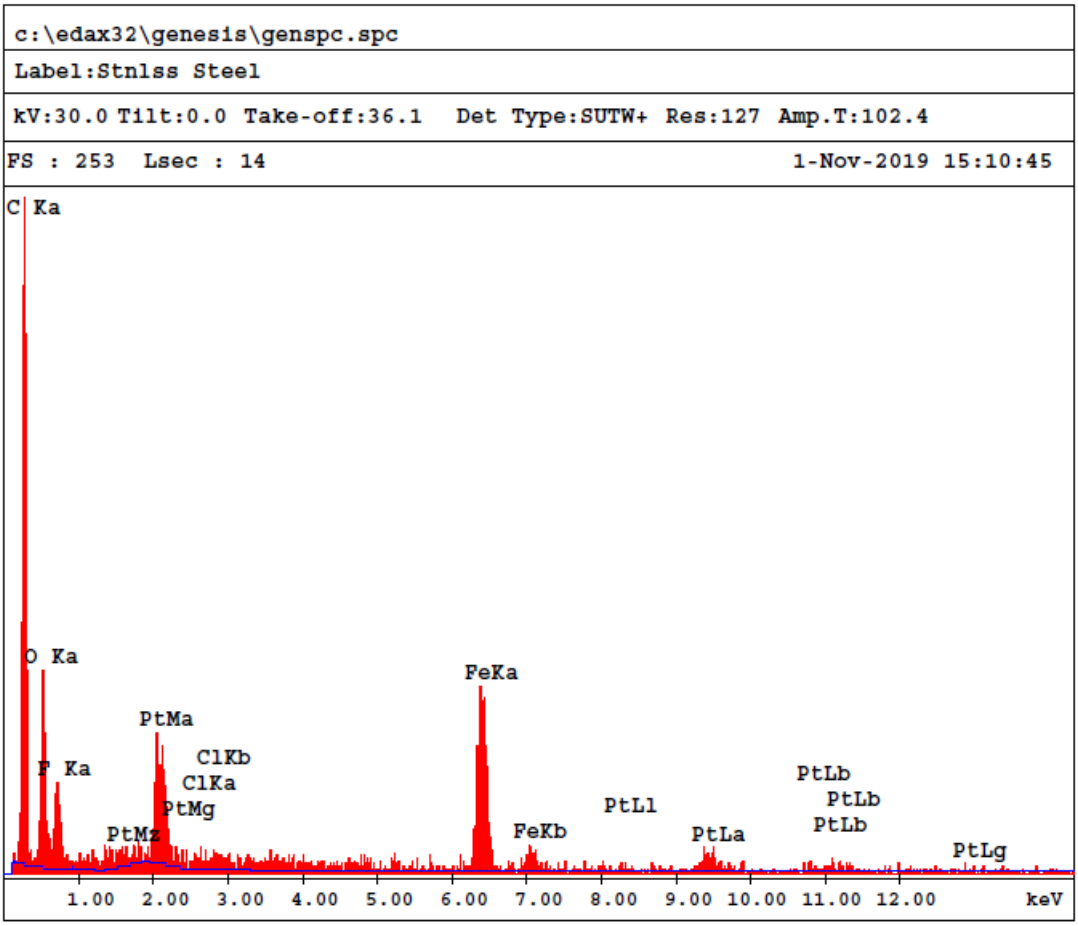
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	74.90	92.19	0.2032	1.0311	0.2631	1.0000
O K	2.30	2.12	0.0028	1.0166	0.1180	1.0002
ClK	7.86	3.28	0.0633	0.9342	0.8616	1.0014
FeK	6.79	1.80	0.0614	0.8803	1.0118	1.0153
PtL	8.16	0.62	0.0629	0.7107	1.0840	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	9.58	0.14	4.94	70.17
O K	0.43	0.14	29.30	3.17
ClK	18.55	0.68	3.63	27.17
FeK	8.81	0.32	5.26	27.64
PtL	2.00	0.39	12.55	5.18

Resim 4. PtFe/MC-E katalizörünün atomik ve kütlesel oranları

EK-6 (devam) EDS analiz sonuçları



Resim 5. PtFe/MC-BÇ katalizörünün EDS spektrumu

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	64.85	77.26	0.3115	1.0226	0.4697	1.0002
O K	19.09	17.08	0.0285	1.0083	0.1482	1.0003
F K	4.67	3.52	0.0068	0.9489	0.1536	1.0004
ClK	0.11	0.05	0.0009	0.9268	0.8947	1.0018
FeK	6.98	1.79	0.0638	0.8720	1.0366	1.0118
PtL	4.29	0.31	0.0329	0.7026	1.0909	1.0000
Total	100.00	100.00				

Resim 6. PtFe/MC-BÇ katalizörünün atomik ve kütlesel oranları

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : HACIOĞLU, Ece

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 19.07.1993, Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (538) 673 71 33

e-mail : eceehacioglu@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Pursaklar Anadolu Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016	Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demir Yolları (TCDD)	Stajyer
2015	Sağlık Bakanlığı, Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu (TİTCK)	Stajyer
2014	MKE, Gazi Fişek Fabrikası	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Gümüşderelioğlu, M., Tunçay Akdere, Ö.E., Hacıoğlu, E., Şimşek, A. ve Ertaş, M. (2016). *Boron-Doped Nanofibrous Wound Dressing: Development and Characterization*. IX. Ankara Kimya Mühendisliği Bölümü Birlikteliği (AKMBB 2016), Ankara, Turkey.

2. Hacıoğlu, E., Derekaya, F. (2019). *Investigation of Synthesis, Characteristics and Electrocatalytic properties of Different Carbon Type-Supplied Platinum Binary and Third Catalysts Using the Cathode of a PEM Fuel Cell*. 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey.

Hobiler

Dans, doğa yürüyüşleri



GAZİ GELECEKTİR..