



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



HİDROJEN PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİ
İÇİN ELEKTROKATALİZÖR SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Burak YAPICI

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Burak YAPICI tarafından hazırlanan “HİDROJEN PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROKATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU ” adlı tez çalışması 30/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Danışman

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Üye

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

İmza





Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 18201153 nolu proje ile desteklenmiştir.
Bu tez çalışması TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Burak YAPICI

Tarih: 07.01.2020



ÖZET

YÜKSEK LİSANS

HİDROJEN PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROKATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Burak YAPICI

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2020, 51 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN
Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ**

Bu çalışmada; hidrojen peroksit (H_2O_2) yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere karbon nanotüp (CNT) destekli çekirdek-kabuk ve bimetallik alaşım katalizörler sentezlenmiştir. M-Pd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) çekirdek-kabuk katalizörler dendrimer şablon metodu ile sentezlenmiştir. Bimetallik alaşım katalizörler ise $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için aktiviteleri dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Çekirdek-kabuk yapıdaki ZnPd/CNT katalizörü H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için daha yüksek aktivite göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: bimetallik katalizörler, elektroindirgenme, hidrojen peroksit, paladyum, yakıt hücreleri

ABSTRACT

MS THESIS

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROCATALYSTS FOR
HYDROGEN PEROXIDE FUEL CELLS**

Burak YAPICI

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2020, 51 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

Assoc. Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ

In this study, carbon nanotube supported core-shell and bimetallic alloy catalysts have been synthesized for H₂O₂ fuel cells. Bimetallic core-shell catalysts of M-Pd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) were synthesized via the dendrimer template method. Bimetallic alloy catalysts were prepared by NaBH₄ reduction method. The activity of the catalysts for H₂O₂ electroreduction reaction was examined by cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy methods. The ZnPd/CNT core-shell catalyst revealed higher activity for the electroreduction of H₂O₂.

Keywords: bimetallic catalysts, electroreduction, fuel cells, hydrogen peroxide, palladium

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımını ve bilgisini esirgemeyen, tecrübelerini bana aktaran, akademik yolda beni daima motive eden değerli danışmanım Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca yanımda olan ve beni her zaman destekleyen aileme teşekkür ederim.

Yaptığım tez çalışmasına sağladıkları finansal destekten dolayı Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında tez projesine vermiş olduğu finansal destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Burak YAPICI
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi	3
1.2. Yakıt Hücresi Uygulamaları	4
1.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri ve Çalışma Prensipleri	5
1.3.1. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi(PEMYH)	6
1.3.2. Alkali yakıt hücresi (AYH).....	6
1.3.3. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)	7
1.3.4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)	7
1.3.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)	8
1.4. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	8
1.5. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörler.....	9
1.5.1. Alaşım katalizörler.....	11
1.5.2. Çekirdek-kabuk katalizörler	11
1.5.3. Destek malzemeleri.....	11
1.6. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	13
1.6.1. Kimyasal çöktürme yöntemi	13
1.6.2. Koloidal yöntem	14
1.6.3. Sol-jel yöntemi.....	14
1.6.4. Emdirme yöntemi	14
1.6.5. Mikroemülsiyon yöntemi.....	15
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	16
3. MALZEME ve DENEYSEL YÖNTEM	20
3.1. Kullanılan Malzemeler	20
3.1.1 Cihazlar	20
3.1.2. Kimyasallar	20
3.1.3. Elektrokimyasal Hücre	20
3.1.4. Elektrotlar	21
3.2. Katalizörlerin Hazırlanması	21
3.2.1. Bimetalik alaşım katalizörlerin hazırlanması	21
3.2.2. Bimetalik çekirdek/kabuk katalizörlerin hazırlanması	21

3.3. Elektrotların Modifikasyonu	21
3.4. Katalizör Karakterizasyonu	22
3.4.1. X ışını kırınımı (XRD).....	22
3.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	22
3.4.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	23
3.5. Elektrokimyasal Yöntemler	24
3.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	24
3.5.2. Kronoamperometri (CA).....	25
3.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	27
4.1.1. XRD sonuçları	27
4.1.2. TEM sonuçları	30
4.1.3. XPS sonuçları	32
4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar	34
4.2.1. H ₂ O ₂ elektroindirgenme reaksiyonu	34
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yakıt hücresi çalışma prensibi	5
Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı hücre	20
Şekil 3.2. Bragg yasasına göre X ışını kırınımı	22
Şekil 3.3. Geçirimli elektron mikroskobu şematik gösterimi	23
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametri elde edilen potansiyel-akım eğrisi	25
Şekil 3.5. Kronoamperometride akımın zamanla değişimi	25
Şekil 3.6. EIS diyagramı(a) ve EIS için eşdeğer devre(b).....	26
Şekil 4.1. (a) CoPd/CNT, (b) ZnPd/CNT, (c) MnPd/CNT, (d) VPd/CNT, (e) AgPd/CNT ve (f) NiPd/CNT katalizörlerinin XRD sonuçları.....	29
Şekil 4.2. (a) Co@Pd/CNT, (b) Mn@Pd/CNT, (c) V@Pd/CNT, (d) Zn@Pd/CNT, (e) Ag@Pd/CNT ve (f) Ni@Pd/CNT katalizörlerinin XRD sonuçları.....	30
Şekil 4.3. CoPd/CNT katalizörünün (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm ve (d) 10 nm’de TEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.4. Zn@Pd/CNT katalizörünün (a) 100 nm ve (b) 200 nm’de TEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.5. CoPd/CNT katalizörünün (a) Genel, (b) Pd 3d ve (c) Co 2p spektrumu.....	33
Şekil 4.6. Zn@Pd/CNT katalizörünün (a) Genel, (b) C 1s, (c) Pd 3d ve (d) Zn 2p spektrumu.....	34
Şekil 4.7. MPd/CNT modifiye GCE’lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde kaydedilen voltamogramları, tarama hızı: 20 mVs ⁻¹	35
Şekil 4.8. M@Pd/CNT modifiye GCE’lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde kaydedilen voltamogramları, tarama hızı: 20 mVs ⁻¹	35
Şekil 4.9. MPd/CNT modifiye GCE’lerin 1,0 M NaOH + 0,25 M H ₂ O ₂ çözeltisinde H ₂ O ₂ elektroindirgenme reaksiyonu için dönüşümlü voltamogramları, 20 mVs ⁻¹	36
Şekil 4.10. M@Pd (M: Zn, V, Mn, Co, Ag, Ni)/CNT modifiye GCE’lerin 1,0 M NaOH + 0,25 M H ₂ O ₂ çözeltisinde H ₂ O ₂ elektroindirgenme reaksiyonu için dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı: 20 mVs ⁻¹	37
Şekil 4.11. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile (1,0-5,0 M) NaOH + 0,25 M H ₂ O ₂ çözeltisinde H ₂ O ₂ elektroindirgenme reaksiyonu için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı: 20 mVs ⁻¹	38
Şekil 4.12. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile 3,0 M NaOH + (0,25-2,0 M) H ₂ O ₂ çözeltilerinde H ₂ O ₂ elektroindirgenme reaksiyonu için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı: 20 mVs ⁻¹	39
Şekil 4.13. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile 3,0 M NaOH + 1,0 M H ₂ O ₂ çözeltisinde farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	40
Şekil 4.14. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile 3,0 M NaOH + 1,0 M H ₂ O ₂ çözeltisinde pik akımlarının potansiyel tarama hızının kareköküne göre değişimi	40
Şekil 4.15. Zn@Pd/CNT modifiye GCE’nin 3,0 M NaOH + 1,0 M H ₂ O ₂ çözeltisinde farklı potansiyellerde (-0,20, -0,25 ve -0,30 V) kaydedilen kronoamperogramları ..	41
Şekil 4.16. M@Pd/CNT modifiye GCE’lerin 3,0 M NaOH + 1,0 M H ₂ O ₂ çözeltisinde -0,3 V’ta kaydedilen Nyquist diyagramları.....	42
Şekil 4.17. MPd/CNT modifiye GCE’lerin 3,0 M NaOH + 1,0 M H ₂ O ₂ çözeltisinde -0,3 V’ta kaydedilen Nyquist diyagramları.....	43

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri	6
Tablo 4.1. Zn@Pd/CNT ve CoPd/CNT katalizörlerinin olası kimyasal durumu.	32



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

i	:Akım, amper
E	:Gerilim, volt
T	:Sıcaklık, °C
k	:reaksiyon hız sabiti
R	:gaz sabiti, J/mol.K
A	:Arrhenius sabiti
E _a	:Aktivasyon enerjisi, J/mol
n	:dalga boyu sayısı
λ	:dalga boyu, Å
d	:düzlemler arası mesafe, m
θ	:gelen ışın açısı

Kısaltmalar

Ag	:Gümüş
Au	:Altın
AYH	:Alkali yakıt hücresi
C	:Karbon
CA	:Kronoamperometri
CNT	:Karbon nanotüp
Co	:Kobalt
CV	:Dönüşümlü voltametri
EİS	:Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EKYH	:Erimiş karbonat yakıt hücresi
FAYH	:Fosforik asit yakıt hücresi
Fe	:Demir
GCE	:Camsı karbon elektrot
H ₃ PO ₄	:Fosforik asit
KOYH	:Katı oksit yakıt hücresi
Mn	:Mangan
MWCNT	:Çok duvarlı karbon nanotüp
NaOH	:Sodyum hidroksit
Ni	:Nikel
PEMYH	:Polimer elektrot membran yakıt hücresi
Pd	:Paladyum
Pt	:Platin
SWCNT	:Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	:Transmisyon elektron mikroskobu
V	:Vanadyum
V	:Volt
Zn	:Çinko
XRD	:X ışını kırınımı

1.GİRİŞ

Yakıt hücresi, bir yakıtın bünyesinde barındırdığı kimyasal enerjiyi kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazdır. Yanma temelli ısı motorlarında yer alan çok aşamalı proseslere kıyasla bu işlem (kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü) benzersiz avantajlar sunar. Örneğin, mevcut yanmaya dayalı enerji üretim teknolojileri çevreye çok zararlıdır ve ağırlıklı olarak iklim değişikliği, ozon tabakasının incilmesi, asidik yağmurlar ve dolayısıyla bitki örtüsündeki azalma gibi birçok küresel sorunun olumsuz etkisini artırır. Ayrıca, bu teknolojiler dünyada sınırlı ve azalmakta olan fosil yakıtların tedarikine dayanmaktadır (Sharaf ve Orhan, 2014). Fosil yakıtların dünya çapında yaygın ve çok miktarda kullanımının yakın gelecekte; karbondioksit (CO₂) salınımı yüzünden meydana gelen sera etkisi gibi onarılması güç çevresel ve iklimsel problemlere neden olacağı öngörülmektedir.

Petrol temelli yakıtlar taşıt emisyon gazlarında sadece CO₂ değil; aynı zamanda azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO_x) ve partikül madde gibi zararlı kimyasalların salınımını da yapmaktadırlar. Çevreye olan zararı minimum düzeye indirmek için son yıllarda yakıt olarak hidrojenin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Yamada ve ark., 2010).

Günümüzde, küresel ısınmanın önüne geçmek, sonraki nesillere daha yaşanabilir ve sürdürülebilir bir çevre bırakmak için çeşitli kirletici gaz emisyonu azaltıcı yöntemler; daha önemlisi yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları kullanımı zaruri hale gelmektedir. Bu sebeple, çevreye olan zararı minimum düzeye indirmek için son yıllarda yakıt olarak hidrojenin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynağı olarak, önemli ve gelecek vadeden bir yakıt kaynağıdır. Uzun vadede sera gazlarını ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilecek temiz bir enerji kaynağıdır. Yandığında yalnızca su oluşması hidrojenin önemli avantajlarından biridir. Öte yandan, düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olması sebebiyle gaz hidrojenin depolanması zor olmaktadır. Depolama için sıkıştırılmış gaz hidrojen veya sıvı hidrojen tank sistemleri kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek basınçlı donanımlar ve kriyojenik uygulamalardaki yüksek enerji gereksinimi bu sistemlerin kullanımını kısıtlamakta ve bu sebeple hidrojenin depolama ve taşıma prosesleri çevresel anlamda yeterli görülmemektedir (Sharma ve Ghoshal, 2015). Bir diğer taraftan; H₂O₂ birçok kimyasal atık olarak sadece su üreterek yükseltgeyebildiği için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. H₂O₂'in yakıt hücrelerinde elektrik üretimi

için petrol ve hidrojene ideal bir alternatif olabileceği düşünülmektedir. Hidrojenin alternatif yakıt olarak kullanılmasındaki en önemli sorunlar; hidrojenin depolanabilirliği ve taşınabilirliğidir. Belirtilen sorunların üstesinden gelebilmek için; hidrojeni yüksek hacimsel yoğunlukta depolayabilen ve taşınabilir uygulamalarda salınımını yapabilen hidrojen peroksit (H_2O_2) iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Yamada ve ark., 2010).

Kimyasal enerjiyi kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştüren yakıt hücreleri, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji teknolojisi olarak ilgi görmektedir. Taşıma ve depolanmasındaki kolaylıklar sayesinde H_2O_2 yakıt hücreleri için iyi bir alternatif yakıt olarak kabul edilmektedir.

Yakıt hücreleri anot ve katot olmak üzere iki ayrı yarı hücreden oluşur. Anot yarı hücresinde yükseltgenme katot yarı hücresinde de indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Anot ve katot yarı hücrelerinde reaksiyonlar katalizör yüzeylerinde gerçekleşir. Katalizör olarak platin (Pt) kullanımı yaygın olmasına karşın pahalı olması, mekanik dayanımının düşük olması, katalizör zehirlenmesine karşı toleransının düşük olması gibi dezavantajları vardır. Bunları gidermek için katalizörlerin bimetallik olarak destek malzemeleri üzerine dağıtılarak kullanılması araştırılmaktadır (Adams ve ark., 2011).

Destek malzemeler elektrokatalizörün maliyetini düşürür, katalizör ve reaktanların etkileşimini artırır ve ayrıca metal nanoparçacıkları oksitlenmeye ve sinterleşmeye karşı korur (Hosseini ve Mahmoodi, 2017).

Katalitik yüzey reaksiyonlarında dönüşümü artırmanın bir diğer yolu da çekirdek-kabuk yapılı katalizörlerin kullanılmasıdır. Çekirdek-kabuk nano parçacıklar büyük yüzey alanı/hacim oranına sahip oldukları için katalitik aktiviteyi ve kararlılığı artırır.

Bu çalışma doğrudan H_2O_2 yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere paladyum temelli ikili metal alaşımları ve çekirdek-kabuk katalizörlerden oluşmaktadır. Karbon nanotüp destekli alaşım ve çekirdek-kabuk bimetallik katalizörler $NaBH_4$ indirgenme ve dendrimer şablon yöntemiyle sentezlenmiştir. Farklı yapıdaki bu katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları incelenmiştir. Bu amaçla çalışmalarda katalizörlerin karakterizasyonu yapılmış ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak eklenen metallerin H_2O_2 indirgenme reaksiyonu için elektrokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve impedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir.

1.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Bilim insanı William Grove 1839 yılında galvanik pil adlı cihazı keşfetti. Cihaz, sülfürik asit çözeltisi içeren kaba yerleştirilmiş iki tane platin elektrottan oluşmaktaydı. Elektrotlardan birine oksijen içeren bir tüp batırılarak diğer elektrot üzerine hidrojen içeren başka bir tüp yerleştirilmiştir. Gazlar harcanarak elektrolitin tüpleri doldurması sağlanmıştır. Elektrotlar arasında akan akım bir galvanometre ile ölçülürken; akademi tarafından araştırmasının uygulanabilir olmadığı ancak umut vaat ettiği kabul edilmiştir (Guaitolini ve Fardin, 2018).

1889'da Ludwig Mond ve asistanı Car Langer tarafından, delikli platin elektrotları ile 0,73 V hücre potansiyeline sahip, gaz destekli nikel elde etme işlemi duyurulmuştur. 1893 yılında, kimya ve fiziğin kurucusu olarak kabul edilen Friedrich Wilhelm Ostwald, farklı bileşenlerden oluşan yakıt hücresi elemanlarını deneysel olarak; elektrotlar, elektrolit, yükseltgen ve indirgen madde, anyonlar ve katyonlar olarak belirlemiştir. Yakıt hücrelerinin kimyası üzerine yaptığı araştırma, bu alanda ileride yapılacak olan araştırmaların temelini oluşturmuştur (Andújar ve Segura, 2009). 1896'da William W. Jacques pratik olarak ilk yakıt hücresi örneğini geliştirdi ve 1900'de Walther Nernst ilk kez zirkonyumu katı elektrolit olarak kullanmıştır (Appleby, 1990).

1912'de Walther Nernst demir, titanyum, talyum ve seryum gibi çok değerlikli iyonları asit çözeltisinde sırasıyla oksijen ve hidrojenle yükseltmiş ve indirgemıştır. Redoks yakıt hücresi, grafit elektrotlarda gerçekleşen redoks tepkimeleriyle akım üreten iki elektrotlu bir pil oluşturmuştur (Kurzweil, 2009).

Francis Thomas Bacon, 1930'ların sonlarında alkali elektrolit yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939'da nikel gaz elektrotları kullanan ve yüksek basınç altında çalışan bir hücre tasarlamıştır. II. Dünya Savaşı sırasında Bacon, Kraliyet Donanması denizaltılarında kullanılabilecek bir yakıt hücresi geliştirmek için çalışmış ve 1958'de elektrot yığını kullanan bir alkali hücre ortaya çıkarmıştır (Ortiz-Rivera ve ark., 2007).

Son 50 yılda, çok sayıda araştırma enstitüsü, özel şirketler ve devlet laboratuvarları, yüksek verimlilik ve çevre dostu olması sebebiyle yakıt hücresi ürünleri üzerinde araştırma ve geliştirme çalışmaları yaptı. Son 18 yılda Japonya, ABD ve Avrupa'da yakıt hücresi teknolojisinin araştırılması ve geliştirilmesine 20 milyar ABD dolarından fazla yatırım yapılmıştır (Wang, 2015). Yakıt hücreleri; geleceğin yakıtı olan hidrojen için kolaylaştırıcı teknolojilerden biridir. Son 20 yılda yakıt hücresi

uygulamaları çoğunlukla içten yanmalı motorların yerini almaktadır ve yerleşik ya da taşınabilir uygulamalar için güç sağlamaktadır.

1.2. Yakıt Hücresi Uygulamaları

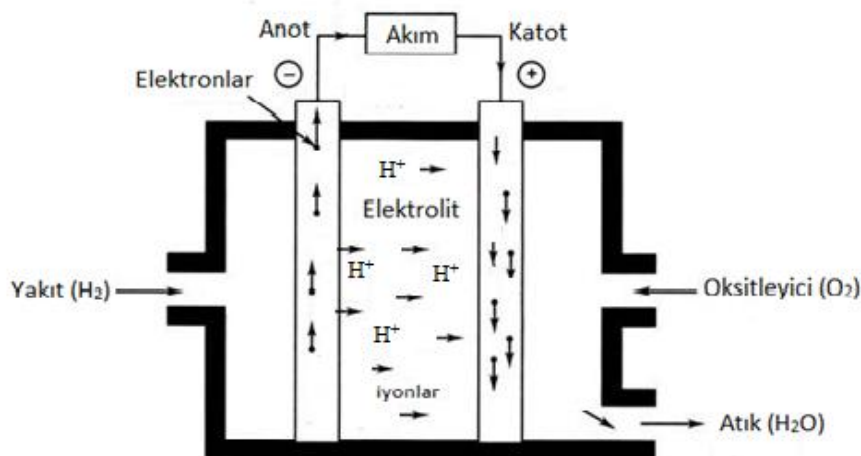
Yakıt hücresi uygulamaları; sabit uygulamalar, taşınabilir uygulamalar ve taşımacılık uygulamaları olarak üç ana uygulama grubunda değerlendirilebilir.

Sabit uygulamalar için kullanılan yakıt hücreleri yirmi yıldan uzun süredir ticari olarak kullanılmaktadır. Bu yakıt hücresi sistemlerinde temel fark, yakıt hücresi ve yakıt seçimi, tesisat suyunun ısıtılması ve soğutulmasıdır. Sabit yakıt hücreleri birincil güç kaynağı olarak kullanılabilir. Genellikle şebekeye bağlı olmayan evlere enerji vermek veya ek güç sağlamak için kullanılır. Yakıt hücrelerinin sabit güç uygulamaları için en önemli özelliği dağıtılmış güç üretimindeki yüksek verimliliğidir. Yakıt hücreleri; konut güç üretimi gibi küçük ölçekli dağıtılmış güç sistemleri için enerji dönüştürücü olarak kullanılabilir (Carrette ve ark., 2001). Düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri, çalıştırma sırasında genellikle daha hızlı olması gibi bir avantaja sahipken, yüksek sıcaklıklı sistemler, diğer uygulamalar için doğrudan kullanılabilen ısı üretirler ve ayrıca harici iyileştirme işlemlerine ihtiyaç olmadan, doğrudan yakıtlar üzerinde çalışarak düşük sıcaklık sistemlerinin ulaştığından daha yüksek bir verime ulaşırlar (Wilberforce ve ark., 2016).

Taşınabilir güç kaynaklarında; artan kalite, zaman-performans taleplerinden dolayı yeni teknolojilere olan ilgi de artmıştır. Daha ucuz, küçük, hafif ve çok fonksiyonlu ürünler üretme gerekliliği bu alandaki rekabeti hızlandırmıştır. Yakıt hücrelerinin gerekli ihtiyaçları karşılamak üzere taşınabilir güç kaynakları olarak kullanımı da gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır (Cacciola ve ark., 2001).

Ulaşım endüstrisi, temiz enerji teknolojilerinin gelişimindeki temel alanlardan biridir. Her yıl küresel gaz emisyonlarının %20'ye yakın kısmı taşıtlar tarafından salınmaktadır. Bu nedenle yakıt hücrelerinin, otomobil, otobüs, motosiklet vb. taşıtlarda içten yanmalı motorlar yerine kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Yakıt hücreleri, taşıtlarda, aracın tahrik sisteminin verimliliğini azaltmadan düşük zararlı gaz emisyonları sunmaktadır. Yakıt hücreli araçlar genellikle yakıt olarak sıkıştırılmış hidrojen kullanır, ancak birkaç üretici de metanol kullanan yakıt hücreli araçlar geliştirmiştir (Staffell ve ark., 2019).

1.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri ve Çalışma Prensipleri



Şekil 1.1. Yakıt hücresi çalışma prensibi

Genel tanım olarak yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sonucunda elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere yakıt hücreleri; uygun elektrot tabakayla birbirinden ayrılmış; anot ve katot olmak üzere iki ayrı yarı hücreden oluşur. Anot yarı hücresine beslenen yakıt; elektrolit tabaka üzerindeki katalizör yüzeyinde yükseltgenerek iyonlarına ayrışır. Açığa çıkan elektronlar harici bir devreden katot yarı hücresine taşınırken kullanılabilir bir elektrik akımı oluşur. Anotta oluşan protonlar membran aracılığıyla katot yarı hücresine taşınır, buraya beslenen oksitleyici ve harici devreden gelen elektronlarla tepkimeye girerek reaksiyonu tamamlarlar.

Yakıt hücresine hidrojen beslendiği sürece hücrede elektrik akımı üretilmeye devam eder. Hücreye yakıt olarak suyun elektrolizi, kömürün gazlaştırılması veya doğalgazdan elde edilen hidrojen beslenebilir (Eker ve Taymaz, 2013). Buna ek olarak; etanol, metanol, hidrojen peroksit gibi hidrojen içeren sıvılar da yakıt olarak kullanılabilir. Sıvı yakıt kullanımı, hidrojenin depolanma ve taşınma problemlerini ortadan kaldırdığından büyük bir kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Hidrokarbonlar yapısındaki karbondan dolayı yanma reaksiyonu sonucu CO₂ oluştururken; hidrojen peroksitin yanma reaksiyonu sonucu sadece su oluşur (Cheng ve ark., 2013a).

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına göre; Polimer Elektrot Membran Yakıt Hücresi (PEMYH), Alkali Yakıt Hücresi (AYH) ve Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH) düşük sıcaklık; Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH) ve Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH) de yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olarak sınıflandırılır. Tablo 1.1’de yakıt hücresi çeşitleri ve çalışma koşulları görülmektedir.

Tablo 1.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı(°C)	Elektriksel Verim(%)
Polimer Elektrot Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	Proton iletken membran	25-80	40
Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	Potasyum hidroksit, Sodyum hidroksit	25-120	60-70
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Sıvı fosforik asit	160-220	55
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	Stabilize zirkonyum	800-1000	60-65
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Alkali karbonatlar	620-660	65

1.3.1. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi(PEMYH)

Bir hidrojen yakıt hücresindeki membran elektrotu genellikle dört bileşenden oluşur. Bu bileşenler merkezde bir polimer elektrolit membran, her iki tarafta gözenekli katalizör ile kaplanmış tabakalar, gaz difüzyon plakaları (GDP) ve akış alanı plakalarıdır (Rashapov ve ark., 2015). Polimer elektrolit yakıt hücreleri olarak da bilinen proton değişim membran yakıt hücrelerinin yüksek güç yoğunluğuna sahip olmasından dolayı; diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldığında birtakım avantajları vardır. PEMYH hızlı ve kolay bir şekilde başlatılabilir ve ortam sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışır. Yakıt hücreleri; sabit güç üretimi, kojenerasyon uygulamaları ve taşınabilir güç aygıtları için yüksek verimli, düşük kirliliğe sahip bir güç kaynağı olma potansiyeli sunmaktadır (Othman ve ark., 2012). Ayrıca, platin katalizör karbonmonoksit (CO) zehirlenmesine karşı çok hassastır ve hidrojen, bir alkol veya hidrokarbon yakıttan geliyorsa, yakıt gazındaki CO miktarını düşürmek için fazladan bir reaktör kullanılmasını zorunlu kılar. Bu adım, bu tür yakıt hücrelerini daha pahalı hale getirir. Bununla birlikte, PEMYH'nin belirli pazarlar dışındaki uygulamalarda ticari olarak uygulanabilir olması için aşılması gereken engeller vardır. Soy metal platinin yüksek maliyetli ve rezervinin kısıtlı olması, anot ve katot için tercih edilen katalizör olarak kullanılması ve PEMYH'nin ticarileşmesini yaygınlaştırmanın önündeki engellerden biridir (Feng ve Alonso- Vante, 2008).

1.3.2. Alkali yakıt hücresi (AYH)

Oksijen indirgenme reaksiyonu oksijen-hidrojen yakıt hücrelerinin verimliliğini kısıtlamaktadır. Alkali ortamda reaksiyon daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği için alkali yakıt hücreleri daha etkilidir. Alkali yakıt hücresinin bazik ortamı; küçük bir organik molekül yakıtı kullanan doğrudan işlemler için çok uygundur (Bartrom ve Haan, 2012).

Ayrıca AYH'de PEMYH gibi ortam sıcaklığına yakın düşük sıcaklıklarda çalışabilir. Yakıt hücrelerinde alkali elektrolit kullanımı katalizör ve yakıt seçiminde kolaylıklar sunar. Alkali yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak platin (Pt), nikel (Ni), demir (Fe), alüminyum (Al) kullanılabilirken; yakıt olarak da hidrojen, metanol, etanol ve sodyum borhidrür kullanılabilir (Verma ve Basu, 2005). Alkali yakıt hücrelerinin polimer elektrot membran yakıt hücrelerinden üstün olan bazı yönleri, daha az korozif ortam sunmaları ve oksijenin indirgenmesinde daha iyi bir reaksiyon kinetiği göstermeleridir. Dezavantajı ise, özellikle potasyum hidroksit (KOH) elektrolit ortamı CO₂ gazı ile kirlenirse reaksiyon sonucu oluşan bikarbonatın iyonik iletkenliği azaltması ve elektrot gözeneklerini tıkamasıdır (Li ve ark., 2011).

1.3.3. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)

Fosforik asit yakıt hücreleri ticari olarak uygulanabilir ilk yakıt hücresi teknolojilerinden biridir ve birçok ülkede halen sabit güç uygulamalarında kullanılmaktadır. FAYH 150-200°C arasında çalışır ve düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerindeki problemlerin üstesinden gelen derişik fosforik asit (H₃PO₄) kullanır. Ayrıca atık olarak açığa çıkan ısının kullanılabilmesi fosforik asit yakıt hücrelerinin toplam veriminin düşük sıcaklık yakıt hücrelerinden yüksek olmasını sağlar (Strickland ve ark., 2018). Fosforik asit yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonu için en çok tercih edilen katot materyali halen yüksek yüzey alanına sahip karbon destekli platin (Pt) katalizörüdür. Katalizörleri geliştirmek için; tanecik boyutunu küçülterek destek malzeme üzerindeki dağılımı artırmak, oksijen indirgenme reaksiyonunu geliştirmek için siyanürle modifiye etmek gibi birçok farklı çalışma yapılmıştır. Fakat platinin aktif merkezlerinin fosfat iyonları tarafından zehirlenmesi fosforik asit yakıt hücrelerinin performanslarını kısıtlamaktadır. Geniş pH aralığında sulu çözeltilerde, fosfat anyonları, platin adsorpsiyon bölgeleri için hidrojen, oksijen ve hidroksit türleri ile oksijen indirgenme reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyebilirler (He ve ark., 2013). Katalizör dışında, fosforik asit yakıt hücresinde kullanılan diğer bileşenler çoğunlukla grafit ve karbondan yapılmıştır.

1.3.4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)

Katı oksit yakıt hücreleri, yüksek elektriksel verimlilik ve yakıt seçimi esnekliği sayesinde önemli çevresel yararlar sunan elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarıdır. Anot ve katot yarı hücresi arasında elektron ya da proton geçirgenli katı elektrolit

tabakası bulunur. Katı elektrolit üzerinden oksit iyonları veya protonların difüzyonu yoluyla akım üretilir ve yüksek iletkenlik elde etmek için yüksek sıcaklıklarda (~800-1000°C) çalışmayı zorunlu kılar (Mahato ve ark., 2015). Katı oksit yakıt hücrelerinin yüksek dönüşüm ve geniş yakıt seçimi gibi avantajları olmasına rağmen; üretim maliyetinin yüksek olması, malzeme ve bakımlarının zor ve pahalı olması, yüksek sıcaklığın güvenlik sorunları oluşturması ve başta katalizör olmak üzere malzemeler için tehlike oluşturması gibi nedenler dolayısıyla şimdiye kadar yaygın olarak bir kullanımı olmamıştır. Yaygın olarak kullanılabilmesi için; yakıt hücresi malzemeleri, malzeme sentez yöntemleri, hücre üretim teknikleri ve hücre tasarımları optimize edilmelidir (Shao ve ark., 2012).

1.3.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)

Katı oksit yakıt hücresi elektroliti imalat sürecinde bazı zorluklar yaratır ve maliyeti artırır. Ayrıca düşük mekanik özellikler ve aşırı termal genleşme katı oksit yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklık uygulamalarında sorun olmaktadır. Erimiş karbonat yakıt hücreleri elektrolit olarak eriyik tuzları kullanırlar. Elektrolit lityum karbonat (Li_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) ötektik karışımından oluşur. Bu karbonatlar yaklaşık 500°C civarında erir ve erimiş karbonatlar iyonları taşır. Elektrolit katılaşmasını veya uçmasını engelleyecek kararlı çalışma sıcaklığı önemlidir. Elektrokimyasal reaksiyonlardan sonra anot yarı hücresinden; reaksiyona girmeyen yakıt, su ve CO_2 gibi yan ürünler çıkar. CO_2 erimiş karbonat oluşturmak için sisteme beslenir ve tüketilir. Erimiş karbonat yakıt hücresinin avantajı, yüksek sıcaklıktaki atık gazı sistemde tekrar kullanabilmesidir (Ahn ve ark., 2018).

1.4. Hidrojen Peroksit (H_2O_2)

Enerji temini, depolanması ve dönüşümü için çevre dostu teknoloji arayışı enerji alanında karşılaşılan zorluklardan biridir ve uzun vadeli, yenilikçi araştırmalar gerektirmektedir. Alternatif, çevre dostu ve yenilenebilir yakıt olarak hidrojen oldukça umut vadetmesine rağmen düşük hacimsel enerji yoğunluğu ve yüksek patlayıcı özellikleri gibi temel problemlere sahiptir. Ayrıca hidrojeni gaz olarak depolamak için yüksek basınç (35-70 MPa) tankları gerekirken; sıvı halde depolamak için de kaynama noktasının atmosferik basınçta $-252,8^\circ\text{C}$ olmasından dolayı kriyojenik tanklar gerekmektedir. Alternatif yakıt olarak hidrojen peroksit bu alanda dikkat çekmektedir. H_2O_2 su da dahil çeşitli indirgeyiciler kullanılarak atmosferde sınırsız miktarda bulunan

oksijenin indirgenmesiyle üretilebilir. H₂O₂ ortam koşullarında sıvı halde olması, suyla karışabilmesi gibi özelliklerinden dolayı güvenli bir sıvı yakıt olarak kullanılabilceği kabul görmektedir (Yamada ve ark., 2015).

H₂O₂, yakıt hücrelerinde hem yakıt olarak hem de oksitleyici olarak kullanılabilen karbon içermeyen bir enerji taşıyıcısıdır. Tüm yakıt hücresi sistemi basit tasarım avantajına sahiptir. H₂O₂ yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, ayrışınca su ve oksijen oluşur. Bileşim tamamıyla zehirsizdir ve sıvı fazda kolaylıkla taşınabilir. Fotovoltaik güneş hücrelerinde üretilen elektrik, oksijenin asidik çözeltide elektrokatalitik indirgenmesi yoluyla H₂O₂ üretimi için kullanılabilir. Hidrojen peroksit, yakıt hücrelerinde hem yakıt hem oksitleyici olarak kullanılabilir (Shaegh ve ark., 2012).

Termodinamik olarak, H₂O₂-O₂ sisteminin tüm verimi potansiyel olarak H₂-H₂O sisteminin veriminden fazladır. H₂O'yu O₂ ile indirgeyerek H₂O₂ elde etmek için gerekli Gibbs enerji değişimi 117 kJ.mol⁻¹ iken; H₂O'yu H₂'e indirgemek için gerekli Gibbs enerji değişimi 237 kJ.mol⁻¹ dir (Fukuzumi ve Yamada, 2016).

Hidrojen peroksit yakıt hücresinde anot yarı hücresinde ve katot yarı hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar:



Alternatif bir oksitleyici olarak, hidrojen peroksit (H₂O₂) son zamanlarda, özellikle gaz halindeki oksijene kıyasla bazı avantajlı özellikler nedeniyle artan ilgi görmektedir (An ve ark., 2015):

- Hidrojen peroksit kullanan yakıt hücreleri oksijensiz ortamlarda çalışabilir.
- Yakıt hücresinin teorik gerilimini önemli miktarda artırır ve buna bağlı olarak performansını artırır.
- İki elektron transferi sayesinde daha düşük indirgenme reaksiyonu aktivasyon kaybı sağlar.

1.5. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörler

Katalizörler kimyasal reaksiyonlarda reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek veya reaksiyon yolunu değiştirerek istenen ürünün üretilmesi için kullanılırlar. Aktivasyon enerjisi düşerse denklem 1.4'teki

Arrhenius eşitliğinde de görüldüğü üzere hız sabiti artar ve reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Katalizörün varlığı reaktif türlerin daha büyük bir bölümünün aktivasyon enerji bariyerini aşarak istenen ürünü oluşturması için gereken enerjiyi toplamasına olanak sağlar. Katalitik reaksiyonlar yüzey reaksiyonlarıdır ve katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere moleküllerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonuyla gerçekleşir.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad 1.4$$

Gerçekleşen reaksiyonda bulunan bileşenlerle aynı fazda bulunan katalizöre homojen katalizör, uygulanan işleme homojen kataliz denirken; farklı bir fazda bulunan katalizöre ise heterojen katalizör ve bu olaya da heterojen kataliz denir.

Yakıt hücrelerinde anot ve katot yarı hücrelerinde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini gerçekleştirmek için katalizörler kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit yakıt hücrelerinde de performansı geliştirmek için aktivitesi ve seçiciliği yüksek elektrokatalizörlerin kullanımı gerekmektedir. Bu elektrokatalizörler platin (Pt), paladyum (Pd), iridyum (Ir), altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi soy metaller ve bunların alaşımı ya da demir (Fe), kobalt (Co) gibi geçiş metallerinin kompleksleri, kobalt oksit, demir oksit gibi geçiş metallerinin oksitleri veya enzimlerdir. Bu elektrokatalizörler arasında yüksek aktiviteleri ve kuvvetli asit ya da alkalilerdeki kararlılıkları sebebiyle en çok kullanılanlar soy metallerdir (Cheng ve ark., 2013b)

Oksijenin indirgenme reaksiyonu için kullanılan katalizörler üzerine yapılan araştırmalarla kıyaslandığında; hidrojen peroksitin indirgenmesi için kullanılan katalizörler üzerine yapılan araştırmalar daha azdır. Oksijenin indirgenmesinde yaygın olarak kullanılan platin, hidrojen peroksitin indirgenmesinde de oldukça aktiftir. Fakat platinin pahalı olması ve kaynağının sınırlı olması yakıt hücrelerinde büyük ölçekli kullanımını kısıtlamaktadır. Platine alternatif olarak katotta gerçekleşen indirgenme reaksiyonu üzerine yapılan birçok araştırmada aktivite ve seçicilik yönünden en iyi katalizörlerin paladyum temelli katalizörler olduğu görülmüştür (Adams ve ark., 2011).

Promotörler katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için katalizör içeriğine katılan küçük miktardaki ilave maddelerdir. Bu maddeler fiziksel ve kimyasal promotörler olarak ikiye ayrılabilir. Fiziksel promotör; katalizörün termal kararlılığını ve mekanik direncini artırmak için kullanılan elementler veya alüminyum oksit (Al_2O_3), silisyumdioksit (SiO_2), titanyumdioksit (TiO_2) ve magnezyum oksit (MgO) gibi bileşiklerdir. Kimyasal promotörler ise katalizörün aktivitesine, seçiciliğine ve ömrüne katkı sağlayan lityum ve potasyumun oksitleri gibi bileşiklerdir (Deraz,

2018). Yakıt hücresi teknolojisi için, katalitik promotörlerin kullanılması, maliyet ve büyük ölçekli imalat dikkate alındığında, Pd metalinin katalitik etkinliğini arttırmanın etkili yollarından biridir. Bu katalitik promotörlerin eklenmesi, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında Pd aktif bölgelerinin ve çevresindeki promotörlerin etkileşimi nedeniyle katalizörlerin performansını önemli ölçüde iyileştirir. Metal oksit, karbit ve metal olmayan promotörler yoğun olarak incelenmektedir (Wang ve ark., 2018).

1.5.1. Alaşım katalizörler

Metal katalizörlerin birçok önemli uygulamaları vardır. Kullanımının en önemli nedenlerinden biri küçük tanecik boyutlarıyla destek üzerine dağıtıldığında sunduğu imkânlardır. Fakat bütün metalik katalizörler sinterleşmeye yatkındır. Sinterleşme, katalizörün yüzeyindeki taneciklerin sıcaklığın etkisiyle ergiyerek birbirine bağlanması ve yüzey alanının azalmasıdır. Alaşımlar farklı metallerin katı karışımlarıdır ve metallerin birlikte kullanımı katalizörlerde sinterleşme gibi olumsuz etkileri azaltır. Ayrıca bimetalik katalizörler monometalik halleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık gösterirler. (Perego ve Villa, 1997).

1.5.2. Çekirdek-kabuk katalizörler

Çekirdek-kabuk katalizör yapısı merkezde yani çekirdekte bulunan metal ve yüzeyde yani kabuk kısmında bulunan bir başka metalden oluşan bimetalik küresel bir yapıdır. Çekirdek-kabuk tipi katalizörler yüksek aktivite göstermektedirler. Yapıları itibarıyla katalizördeki metal kullanımını azaltırlar. Bu tip katalizörler ayrıca proton değişim membranı (PEM) yakıt hücrelerinin tasarımı, yapımı ve işletimi ile ilgili birkaç soruna önemli çözümler sunar. Örneğin, büyük çekirdek kabuklu parçacıklar zorlu çalışma koşulları altında sinterleşmeye ve spesifik yüzey alanı azalmasına karşı daha yüksek dirence sahiptirler. Büyük çekirdek-kabuk parçacıkları ayrıca uygun elektrot gözenekliliği sağlayabilirler (Roy ve ark., 2012).

1.5.3. Destek malzemeleri

Katalizör hazırlamada kullanılan soy metaller pahalı olduğu için maliyeti azaltmak amacıyla destek malzemeleri kullanılmaktadır. Katalizörler tek parça olarak kullanılmak yerine destek malzemeleri üzerine dağıtılarak hem kullanılan katalizör miktarı azaltılır hem de katalizör yüzey alanı artırılmış olur. Ayrıca destek malzemeleri katalizör ile birlikte katalitik aktiviteyi de artırabilir (Lam ve Luong, 2014).

Grafen

Grafen hekzagonal geometride, tek tabakalı ağ yapıda, sp^2 hibriti karbon temelli bir malzemedir. Diğer karbon allotroplarıyla karşılaştırıldığında grafen; oda sıcaklığında daha iyi taşıyıcı yeteneği, atomik kafes yapısı, mekanik dayanım ve kimyasal kararlılık sunar. Ayrıca kovalent veya nanokovalent yöntemlerle grafen levha yüzeyleri fonksiyonelleştirilerek çözünürlüğü, dağılılılığı ve kimyasal kararlılığı daha da geliştirilebilir. $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'a ulaşabilen yüzey alanıyla grafen heterojen katalizör sistemlerinde metalik ve bimetalik nanopartiküller için istenilen karakteristik özellikler sağlar. Fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde; süperkapasitörler, piller, sensörler, saydam iletken filmler, güneş hücreleri gibi birçok uygulama alanı vardır (Julkapli ve Bagheri, 2015).

Karbon nanotüpler (CNT)

Son zamanlarda, araştırmacılar karbon nanotüp desteklerinin metal parçacıklar ve adsorblanan moleküller arasındaki yük transferinde birçok reaksiyona yardımcı olduklarını göstermiştir (Yang ve ark., 2019). Karbon nanotüpler yüksek iletkenliği, yüzey alanı, hidrojen depolama kapasitesi, fiziksel ve kimyasal kararlılığı sayesinde; diğer karbon temelli destek malzemelerine göre daha ümit verici destek malzemeleridir. Platin, nikel, rutenyum gibi metallerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliğine olumlu etki yapan karbon nanotüpler yakıt hücresi uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedir. Karbon nanotüpler tek atom kalınlığındaki grafen levhaların dürülerek silindirik hale getirilmesi ile oluşturulmuştur. Dürülme açısına göre 'zikzak' veya 'koltuk' olarak adlandırılan yapılarda olabilir. Karbon nanotüpler; tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) veya çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olarak iki temel formda üretilir. SWCNT'ler tek bir grafen tüpünden oluşurken, MWCNT'ler iç içe geçmiş birçok grafen tüpünden oluşur. CNT yarıçapları SWCNT'ler için birkaç nanometreyken, MWCNT'ler için bunun yaklaşık olarak 10 katıdır. CNT uzunlukları da genelde mikrometre mertebelerindedir. MWCNT'ler SWCNT'lere göre kararlılık, sertlik ve direnç bakımından daha üstündür (Prasek ve ark., 2011).

Karbon Siyahı

Aktif karbonun yüzey modifikasyonunun elektrokatalizörler için oldukça önemli olan hidrofilik özelliğini artırdığı bilinmektedir. Destek yüzeyindeki fonksiyonel grupların getirdiği avantajlar ve düşük maliyeti sebebiyle karbon siyahı (Vulcan XC-

72R) tercih edilen destek malzemelerindendir. Karbon siyahı 2000 m² g⁻¹ 'a kadar ulaşabilen geniş yüzey alanına sahiptir. Düşük maliyet ve kolay sentezlenmesi gibi avantajlarına rağmen; karbon siyahının düşük korozyon direnci göstermesi dezavantajıdır (Yang ve Yang, 2019).

Zeolitler

Zeolitler, SiO₄⁴⁻ ve AlO₄⁵⁻ tetrahedranın gözenekli kristal alüminosilikatlarıdır ve oksijen köprüleri ile bağlanır. Bu sürekli üç boyutlu model, minimum ve maksimum çaplarda kafesler ve tanımlı boyutlarda kanallar sistemi oluşturur. Örneğin saf silika MCM-41 hegzagonal dizilimde geniş kanallara sahiptir, 900 m² g⁻¹ üzerinde yüzey alanlarına ulaşabilir ve bu yüzden yakıt hücresi uygulamalarında destek malzemesi olarak denenmektedir. Bu karakteristik özelliği, zeolitlerin eşsiz moleküler özelliklerinin, sorbentlere, iyon değiştiricilere, katalizörlere ve katalizör desteklerine yaygın şekilde uygulanmasına izin verir (Wu ve ark., 2015).

1.6. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizörlerin sahip olması beklenen özellikler; yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahip olması, aktif yüzey alanının yüksek olması, destek malzemesiyle uyumlu olması ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bütün bunları sağlayan da katalizör hazırlamada kullanılan yöntemdir. Çok fazla katalizör hazırlama yöntemi olmasına karşın bu bölümde yaygın olarak kullanılanlardan bahsedilecektir.

1.6.1. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme yöntemi platin ve platin temelli katalizörlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin avantajı düşük sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Destekli ve desteklessiz katalizörler bu yöntemle elde edilebilir ve indirgeme ajanının katalizör tuzuna eklenmesi gibi basit bir işleme dayanır. Bimetalik katalizörler de iki metalin prekürsör tuz çözeltilerinin birlikte çöktürülmesiyle yapılabilir. Prekürsör tuzları metalik hale indirgenir ve çöker, filtrelenebilen ve yıkanabilen desteklessiz katalizörler oluşturur. Yöntemin önemli noktası, düşük sıcaklıklarda ayrışabilen ve klorit kirlenmesini önleyen karbonil prekürsörler kullanmaktır. Destekli katalizör oluşturmak için indirgenme aşamasından önce destek malzemesi eklenir. Desteklessiz katalizör taneciklerinin büyümesi daha hızlı gerçekleşir ve tanecik büyüklüğü desteklessiz katalizörlerin yaklaşık iki katıdır (Bock ve ark., 2008).

1.6.2. Kolloidal yöntem

Kolloidal yöntemle nanokatalizör üretme işlemi de çöktürme yöntemiyle benzerlik göstermektedir fakat kolloidal yöntemde katalizör taneciklerinin boyut kontrolünü sağlamaya ve aglomerasyonu önlemeye yarayan önleyici madde kullanılır. Katalizör yüzeyine adsorblanan herhangi bir molekül önleyici madde olarak davranma potansiyeline sahiptir. Deneysel işlem; metal kaynağı, indirgeme ajanı ve önleyici maddenin birleştirilmesi ve karıştırılmasından ibarettir. Bimetalik ve diğer kolloidal katalizörler birlikte indirgemeyle hazırlanabilir. Destekli katalizörler sentezlemek için katalizör tanecikleri oluşmadan önce veya sonra karışıma karbon kaynağı eklenir. Hızlı bir indirgeme ajanı kullanılırsa; reaksiyon 30 dakikadan daha kısa bir süre içinde tamamlanabilir. Hidrojen gazı gibi yavaş bir indirgeme ajanı kullanılırsa en az 12 saat gibi daha uzun reaksiyon zamanları gerekir (Teranishi ve ark., 1999).

1.6.3. Sol-jel yöntemi

Katalizör sentezinde kullanılan bir diğer yöntem de arojellerin veya kserojellerin çöktürülmesine dayanan sol-jel yöntemidir. Sol-jel, nanometreden mikrometreye kadar kolloidal taneciklerden oluşan sıvının içindeki katı taneciklerden meydana gelen bir süspansiyondur. Sol-jel tekniği polimerik oksit jeller oluşturmak için hidrolize olan monometalik alkoksitleri kullanan yaygın bir çöktürme tekniğidir. Sol-jel tekniğinin dört belirgin aşaması vardır. Bu aşamalar; jel oluşumu, jel özelliklerinin ayarlanması için yaşlandırma, jelden çözücüyu uzaklaştırmak için kurutma ve katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini kalıcı olarak değiştirmek için kalsinasyon işlemidir. Yaşlandırma ve kalsinasyon adımları; zaman, sıcaklık, ısıtma hızı ve kompozisyon gibi deneysel parametreleri kontrol ederek gözenek boyutunu ve hacmini ayarlamaya izin verir (Hutchings ve Védrine, 2004; Bock ve ark., 2008).

1.6.4. Emdirme yöntemi

Platin, paladyum, rodyum veya altın gibi değerli metal katalizörler içeren prosesler için yüksek yüzey alanı-hacim oranları sayesinde düşük metal yüklemelerinde bile yüksek katalitik aktivite sağlayan destekli katalizörler kullanılır. Bu katalizörler genellikle destek malzemelerinin hedef metalin tuzunu içeren sıvılarla temas halinde olduğu emdirme yöntemiyle üretilir. Çözünmüş metal türleri eğer destek malzemesi kuruyorsa kılcal akış ve difüzyon ile eğer destek malzemesi ön ıslatma işlemine tabi tutulmuşsa yalnızca difüzyon ile destek taneciklerine taşınır. Taneciklerin tamamen

ıslanmasını sağlamak için genellikle destek malzemeleri çözünür gazlarla doldurulur. Ardından emdirilmiş tanecikler 50°C ile 250°C arasında sıcaklıklarda kurutulduktan sonra katalizörün aktivasyonu için kalsinasyon ve indirgeme aşamaları takip eder. Ayrıca dış yüzeye doğru güçlü kılcal akış ve çözünmüş metal ile katı destek arasındaki zayıf etkileşim sağlanabilirse çekirdek-kabuk katalizörler elde edilir (Lekhal ve ark., 2004).

1.6.5. Mikroemülsiyon yöntemi

Nanoparçacıkların sentezi için mikroemülsiyonların veya ters misellerin kullanımı son yıllarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Özellikle bu yöntemle; muhtemel yakıt hücresi katalizörleri olarak kullanımı için Pt ve PtRu sentezi ön plana çıkmaktadır. Yüksek su derişimlerinde emülsiyon; su fazın içerisinde yüzey aktif maddelerle çevrilmiş küçük yağ damlacıklarından oluşur. Yüksek yağ derişimlerinde ise emülsiyon, yağ fazın içerisinde yüzey aktif maddelerle çevrilmiş su damlacıklarından oluşur. Çoğu metal prekürsör inorganik tuz olduğu için yağda değil suda çözünürler. Katalizör nano tanecikleri elde etmek için mikroemülsiyon sisteme indirgeme ajanı ekleyerek metal tuzu indirgenir. Nanokatalizörler bir kez oluşmaya başladığında; emülsiyon ortamına destek malzemesi tozu eklenerek artık destek üzerine depolanabilir. Çözücü, parçacıkları adsorblamak için yüzey aktif maddelerle rekabete girerek mikroemülsiyonu kararsızlaştırır ve ortamda parçacıklar destek malzeme yüzeyine adsorplanır. Mikroemülsiyon yöntemiyle katalizör üretmek pahalı yüzey aktif maddeler ve yağlar gerektirmesi yüzünden maliyetlidir. Ayrıca yüzey aktif maddelerin de yağların da olumsuz çevresel etkileri vardır (Bock ve ark., 2008).

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Yang ve ark. Au ve Pd ile modifiye edilmiş film elektrotlarını (Co/Ni köpük) sentezlemişlerdir. Önce gözenekli Co filmi Ni köpük üzerinde elektrokimyasal olarak hazırlanmış sonra bu şablon Au ve Pd birikmesi için redoks indükleyici görevi görmüştür. Sonuçlar Au ve Pd ile modifiye edilen Co/Ni köpüğün; Au ve Pd ile modifiye edilmiş Ni köpükle karşılaştırıldığında daha iyi katalitik performans ve kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca oluşturulan 3D yapının katalizör yüzeyinin kullanımını artırdığını ve H₂O₂'in dağılmasıyla ortaya çıkan gaz kabarcıklarının uzaklaşmasını hızlandırdığı gözlemiştir (Yang ve ark., 2014).

Donghong Duan ve ark. ardışık indirgeme yöntemiyle farklı atomik oranlarda (Cu₁Pd₁/C, Cu_{0.7}Pd₁/C ve Cu₂Pd₁/C) karbon destekli Cu-Pd bimetalik nanoparçacıklar hazırlamışlar ve doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt hücrelerinde anot elektrokatalizörü olarak kullanmışlardır. Katotta da Pt elektrot kullanılmıştır. Cu₁Pd₁/C katalizörü en yüksek güç yoğunluğuyla; aktivite yönünden en iyi katalizör olarak tespit etmişlerdir (Duan ve ark., 2015).

Dianxue Cao ve ark. anot katalizörü olarak Pt-Ru nikel köpük, katot katalizörü olarak da Pd-Ir nikel köpükten oluşan alkali ortamda çalışan yüksek performanslı doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt hücresi bildirmişlerdir. NaBH₄ ve H₂O₂ derişimlerinin hücre performansına etkisi incelenmiştir. Yakıt olarak 0,2 mol L⁻¹ NaBH₄ ve oksidant olarak 0,4 mol L⁻¹ H₂O₂ içeren hücrenin en yüksek maksimum güç yoğunluğuna ve akım yoğunluğuna eriştiği görülmüştür (Cao ve ark., 2009).

Congying Song ve ark. hidrotermal baskı yöntemiyle özel TiPs katalizörler hazırlamışlardır. TiPs ve düz Ti tabaka yapılarının her ikisi de Pd ile modifiye edilmiş ve performansları asidik ortamda kıyaslanmıştır. Sonuçlara göre; Pd@Ti Ps elektrotları Pd@Ti elektrotlara kıyasla daha yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca TiPs yapısının üstün kararlılığı ve elektrolitle katalizör arasındaki etkileşimi en etkin şekilde kullanmaya yarayan yüksek yüzey alanı sayesinde asidik ortamlardaki etkili kullanımını da göstermişlerdir (Song ve ark., 2017).

Limei Sun ve ark. hidrotermal proses ve elektrokaplama teknolojisi içeren iki aşamalı yöntemle görünümü mantara benzeyen yeni bir elektrot (Pd@SnO₂/Niköpük) tasarlamışlar ve hazırlamışlardır. SnO₂ nano çubukları Ni köpük üzerinde 300 nm boyunda dikey olarak uzanmış ve Pd nanotanecikler de onların üzerinde oluşmuştur. SnO₂ nano çubuklar mantara benzeyen yapının kök kısmını oluştururken Pd

nanotaneçikler de başını oluşturmuştur. Pd@SnO₂/Ni köpük elektrot alkali ortamda yüksek H₂O₂ derişimlerinde yüksek katalitik aktivite ve kararlılık göstermiştir. Yaptıkları bu çalışmayla hazırladıkları Pd@SnO₂/Ni köpük katalizörün H₂O₂ yakıt hücrelerinde kullanılabilceğini göstermişlerdir (Sun ve ark., 2018).

Sadia Kabir ve ark. 3D-grafen levhalarla desteklenmiş Pd nanotaneçikleri üzerine oksijenin elektrokimyasal indirgenmesini alkali ortamda araştırmışlardır. Pd nanotaneçikleri yüzey aktif madde içermeyen alkol indirgeme metoduyla (SARM) sentezlemişlerdir. 3D-grafen levhalara gözenekli yapı silika şablonları yardımıyla verilmiştir. Dönen halka disk elektrodu ölçümleri Pd/3D-grafen katalizörlerinin aktivitelerinin Pd/Vulkan katalizörlerin aktivitelerine göre önemli derecede arttığını göstermiştir (Kabir ve ark., 2016).

Lanhua Yi ve ark. oda sıcaklığında ve sıvı çözeltide; şablon olarak kobalt nanotaneçikleri kullanan Pd nanoküreleri (HN-Pd/C) hazırlamışlar ve NaBH₄-H₂O₂ yakıt hücrelerinde anot elektrokatalizörü olarak kullanmışlardır. Çekirdeksiz ve Pd nanopartikül dizilerinden oluşan katalizörün BH₄⁻ elektroyükseltgenmesinde diğer katalizöre göre oldukça belirgin biçimde yüksek aktivite gösterdiğini gözlemişlerdir. HN-PD/C katalizörünün BH₄⁻ elektroyükseltgenmesini bariz şekilde geliştirdiği ve NaBH₄-H₂O₂ yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Yi ve ark., 2011).

Jadranka Milikic ve ark. iki farklı karbon desteği ve iki farklı sentez yöntemi kullanarak Pd/Vulcan ve 3,5 dinitrosalsilik asit katkılı polianilin (Pd/c-PANI) elektrokatalizörleri sentezlemişlerdir ve NaBH₄-H₂O₂ yakıt hücresinde anot ve katot katalizörü olarak etkinliklerini araştırmışlardır. NaBH₄ yükseltgenme reaksiyonu alkali ortamda gerçekleşirken, H₂O₂ indirgenme reaksiyonu asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, voltametri ve amperometri ölçümleri Pd/c-PANI katalizörünün hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonu için daha yüksek akım yoğunluğuna ulaştığını göstermişlerdir (Milikić ve ark., 2016).

Hosseini ve ark. sıralı indirgeme yöntemiyle MWCNT destekli, çekirdeğinde Ni kabuk kısmında da Pt, Pd, Ru içeren; Ni@Pt, Ni@Pd ve Ni@Ru çekirdek-kabuk katalizörler sentezlemişlerdir. Üç elektrotlu elektrokimyasal tekniklerle alkali ortamda borhidrür yükseltgenmesine etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca katalizörlerin NaBH₄-H₂O₂ yakıt hücresi yükseltgenme performansına etkisini değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda; Ni@Pt/MWCNT katalizörünün anot katalizörü olarak en yüksek aktivite ve kararlığa sahip olduğunu göstermişlerdir (Hosseini ve Mahmoodi, 2017).

Xin Wang ve ark. kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle; karbon kaplı titanyum nanotel destekli, nanogözenekli Pd katalizörler (PdNP/C@TiC) sentezlemişlerdir. Hazırlanan elektrotların H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için katalitik performanslarını asidik ortamda elektrokimyasal yöntemlerle incelemişlerdir. Hazırlanan katalizörün yüksek akım yoğunluğuna ulaşarak; daha önce hazırlanmış metal katalizörlerden daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir (Wang ve ark., 2016).

Zabielaite ve ark. Co tabakayı Cu yüzeyine elektrolizle kaplamışlar ve ardından galvanik yer değiştirme yöntemiyle Pt kristallerini yüzeyde biriktirmişlerdir. Hazırlanan katalizörün $N_2H_4-H_2O_2$ yakıt hücresindeki elektrokimyasal davranışını alkali ortamda dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleriyle incelemişlerdir. Pt kristallerle modifiye edilen Co_{fiber}/Cu katalizörlerin Pt kaplanmayan katalizörlerden yaklaşık 5-6 kat daha fazla akım yoğunluğuna sahip olduğunu görmüşlerdir. $219,8 \text{ mW cm}^{-2}$ olarak bulunan en yüksek akım yoğunluğunu, $28,7 \mu\text{g cm}^{-2}$ Pt yüklemesinde elde etmişlerdir (Zabielaite ve ark., 2020).

Li ve ark. yaptıkları çalışmada anot yarı hücre katalizörü olarak indirgenmiş grafen oksit köpüğü üzerinde Au nanotaneçikler sentezlemişlerdir. Sentezlenen anot katalizörü; $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaBH}_4$ içeren ortamda 661 mA cm^{-2} akım yoğunluğuyla çok iyi katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca NaBH_4 oksidasyonu boyunca; düşük aktivasyon enerjisi, küçük yük transfer impedansı, yüksek yakıt verimi elde etmişlerdir ve katalizörün doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt hücreleri için etkili bir anot katalizörü olduğu sonucuna varmışlardır (Li ve ark., 2019).

Yang ve ark. hidrojeni şablon olarak kullanarak elektrokaplama yöntemiyle üç boyutlu, poröz nikel elektrotlar hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörün H_2O_2 elektrooksidasyon reaksiyonu için aktivitesini incelemek amacıyla KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarla katalizörlerin yüksek katalitik aktivite ve H_2O_2 -KOH çözeltisinde yüksek kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır (Yang ve ark., 2013).

Yang ve ark. H_2O_2 elektroindirgeme katalizörü olarak grafen levhalarla desteklenmiş gümüş nanotel aerogeller sentezlemişlerdir. Aerogellerin hızlı elektron akışı ve kütle taşınımı sağladığını gözlemlemişlerdir. Aerogelleri kullanan doğrudan hidrojen peroksit yakıt hücrelerinin $1,4 \text{ W.g}^{-1}$ maksimum güç yoğunluğuna ulaştığı ve kataliz süreci boyunca düşük impedans gösterdikleri sonucuna ulaşmışlardır (Yang ve ark., 2020).

Sanli ve Aytaç hidrojen peroksitin oksidasyon mekanizmasını asidik ve alkali ortamlarda incelemiştir. Platin katalizör kullanılan PEMYH ile kıyaslandığında, karbon destekli nikel katalizör kullanan alkali doğrudan peroksit yakıt hücrelerinin daha uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada $3,75 \text{ mW cm}^{-2}$ güç yoğunluğuna ve 14 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmışlardır (Sanli ve Aytaç, 2011).

Xiao ve ark. ön çöktürme yöntemi ile Ni-Fe demir siyanür nanoanotları sentezlemişler ve asidik ortamda H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için katot katalizörü olarak kullanmışlardır. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda yüksek akım yoğunluğuna ulaşmışlar ve hazırladıkları nanokatalizörün katot yarı hücresi katalizörü olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir (Xiao ve ark., 2017).

Yang ve ark. anot ve katot yarı hücrelerinde karbon fiber destekli Pd kullanılan yüksek performanslı doğrudan peroksit yakıt hücreleri bildirmişlerdir. H_2O_2 , KOH, H_2SO_4 derişimlerinin; akış hızının ve çalışma sıcaklığının etkilerini incelemiştir. Yakıt olarak $4,0 \text{ M KOH} + 1,0 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ve yükseltgen olarak $2,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M H}_2\text{O}_2$ içeren hücrenin 60°C sıcaklıkta $58,4 \text{ mW cm}^{-2}$ güç yoğunluğu ile en yüksek değere ulaştığını görmüşlerdir (Yang ve ark., 2012).

Ke Ye ve ark. elektrokaplama yöntemiyle şablon olarak polikarbonat membran kullanan üç boyutlu nikel nanoteller üretmişlerdir. Nikel nanotel elektrotlar $4,0 \text{ M KOH} + 0,9 \text{ M H}_2\text{O}_2$ çözeltisinde $25,1 \text{ mA cm}^{-2}$ oksidasyon akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Elde ettikleri bu katalitik performansı katalizörün üstün üç boyutlu yapısı ve yüksek elektrik iletkenliğiyle ilişkilendirmişlerdir. Sonuç olarak, nikel nanotel elektrokatalizörlerin yüksek aktivite ve kararlılıkları sayesinde doğrudan peroksit yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılabilirliği sonucuna ulaşmışlardır (Ye ve ark., 2015).

3. MALZEME ve DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1 Cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler için CHI660E potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlere nafyon eklenerek dağıtma ve elektrot temizleme işlemleri Branson 1510-MTH ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırıcı olarak Scilogex MS-H-S kullanılmıştır.

3.1.2. Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının temizlenmesi için etanol (C_2H_5OH) ve alümina tozu (Al_2O_3) kullanılmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında paladyum (II) klorür ($PdCl_2$), kobalt (II) klorür ($CoCl_2$), mangan (II) klorür ($MnCl_2$), çinko (II) klorür ($ZnCl_2$), vanadyum (V) oksit (V_2O_5), nikel (II) sülfat ($NiSO_4$), gümüş klorür ($AgCl$), sodyum borhidrür ($NaBH_4$), Nafion® 117 çözeltisi ve destek malzemesi olarak da karbon nanotüp (CNT) kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı hücre Şekil 3.1’ de gösterilen üç elektrotlu cam hücredir.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı hücre

3.1.4. Elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalarda; referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrotu her ölçüm sonrası alümina tozu ve etanol ile temizlenmiştir.

3.2. Katalizörlerin Hazırlanması

3.2.1. Bimetalik alaşım katalizörlerin hazırlanması

Bimetalik M-Pd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) katalizörler NaBH₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bimetalik alaşım katalizörler hazırlanırken katı destek malzemesi olan karbon nanotüp miktarının kütlece %10'u kadar Pd içeren PdCl₂ tuzundan alınarak 10 mL su içerisinde çözülmüştür. Pd ve metal (Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) tuzları ayrı ayrı çözümlenerek iki çözelti karıştırılmış ve bu işlem sonrasında karışıma karbon nanotüp (CNT) eklenmiştir. Katalizörler hazırlanırken 0,1 g CNT destek kullanılarak katalizör hazırlanmıştır. Sonra sulu olarak hazırlanan NaBH₄ çözeltisi bu çözeltiye damlalar halinde eklenerek çözelti bu sırada 20-25 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen bu çözelti 4 saat karıştırılarak metallerin indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlama işleminin son adımı olarak karışım filtre edilip, yıkanmış, süzölmüş ve 100°C vakumlu etüvde kurutulmuştur.

3.2.2. Bimetalik çekirdek/kabuk katalizörlerin hazırlanması

Bimetalik M@Pd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) çekirdek-kabuk katalizörler dendrimer şablon metodu ile hazırlandı. Dendrimer şablon metodu kullanarak nanoparçacıkları birkaç atom veya 300 atom aralığında değişen farklı büyüklüklerde hazırlamak mümkündür. İlk olarak, metal iyonları dendrimer şablonu ile karıştırıldı ve dendrimer içindeki fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasındaki stokiometrik oranlar sabit tutuldu. Bu çalışmada G6-Q116 ve G6-OH dendrimerleri kullanıldı.

3.3. Elektrotların Modifikasyonu

Hazırlanan katı katalizörden 1,5 mg tartılarak 0,5 mL nafyon çözeltisi içinde dağıtılmış; 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutularak katalizör çamurları elde edilmiştir. Katalizör çamurundan mikropipet yardımıyla 3µL alınarak çalışma elektrotu yüzeyine kaplanıp oda sıcaklığında kuruması beklenmiştir. Kuruduktan sonra NaOH içeren üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

3.4. Katalizör Karakterizasyonu

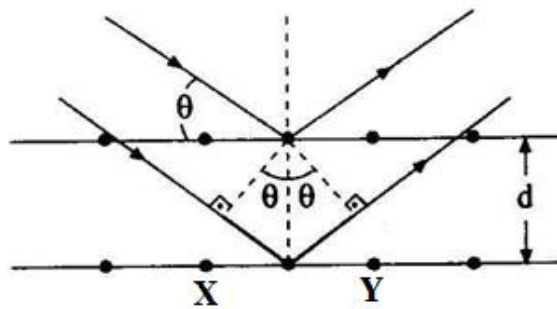
Elektrokatalizörlerin fiziksel karakterizasyonu hazırlanan katalizörlerin yüzeylerindeki metal dağılımı hakkında bilgi edinebilmek için önemlidir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları X ışını kırınımı (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleriyle yapılmıştır.

3.4.1. X ışını kırınımı (XRD)

XRD, kristalli bir katı maddenin atomik yapısını ortaya çıkarmak için kullanılan bir tekniktir. Bir kristal, sabit bir dalga boyuna sahip X-ışınları ile belirli geliş açılarıyla bombardıman edildiğinde, dağınık X ışınlarının dalga boyları yapısal olarak etkileşime girerek yoğun yansıyan X ışınları üretilir. Dalgaların yapısal olarak birbirleriyle girişimde bulunmaları için, hareket yolundaki farkların dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Girişim meydana geldiğinde, kırılmış bir X-ışını demeti, kristalden gelen ışınınkine eşit bir açıda ayrılacaktır. Bu olay denklem 3.1’de gösterilen Bragg yasasıyla açıklanır. Denklemde d düzlemler arası mesafeyi, θ gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıyı, n dalga boyu sayısını ($n=1, 2, 3, \dots$), λ da dalga boyunu belirtmektedir (Sajih, 2010).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Kırılma olayı şekil 3.2’ de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



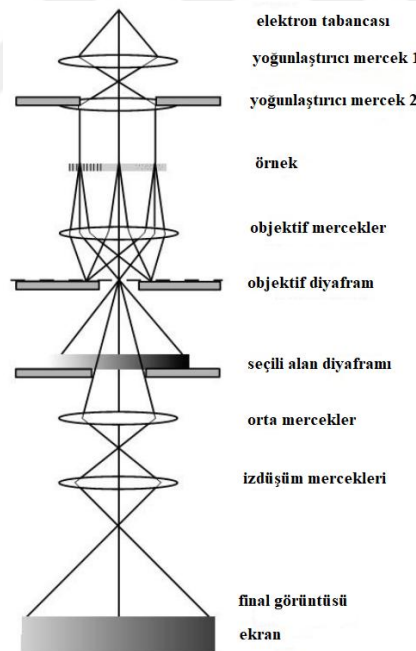
Şekil 3.2. Bragg yasasına göre X ışını kırınımı

3.4.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Bir geçirimli elektron mikroskobu (TEM), çok ince bir numuneye uygulandığında, elektronların içinden iletilebilmesi için bir elektron ışın demetini yeterli enerjiye seviyesine çıkarır. Geleneksel TEM'ler ışık mikroskopları ile aynı prensipte çalışır, ancak bir ışık kaynağı kullanmak yerine, vakumda hareket eden ve bir elektron

tabancası kaynağından çıkan bir elektron demeti kullanır. TEM'in temel bileşenleri; elektron tabancası, tabanca hiza kontrolörleri, mercekle lensleri, ışığın girmesini sağlayan diyaframlar, ara lensler ve yansıtımlı lenslerdir. TEM ile elde edilen görüntünün veya spektrumun niteliğini ve kalitesini belirleyen dört ana parametre vardır, bunlar prob boyutu, yakınsak açı, elektron enerjisi ve elektron prob akımıdır (Holsgrove, 2017).

Çalışma prensibini basitçe açıklamak gerekirse; yüksek enerjili yüklenmiş elektron demetleri mikroskobun üstüne yerleştirilmiş elektron tabancasından fırlatılır. Fırlatılan elektronlar, bir numuneye çarpmadan önce, bir dizi elektromanyetik mercek ve bobin içinden kolon boyunca ilerleyerek odaklanır ve hızlandırılır. Birincil elektron dalgası numuneye çarptığında kırınımına uğrar. Kırınımına uğramayan elektronlar mercek lenslerinin arkasındaki odak düzlemine düşer. Buradan çarpıp geri yansıyan küresel dalgalar, görüntü düzleminde görüntünün oluşumuna yol açan ilk görüntü düzlemine girer ve görüntü oluşur (Pach, 2017). Şekil 3.3'te geçirimli elektron mikroskobu şematiki görülmektedir.



Şekil 3.3. Geçirimli elektron mikroskobu şematik gösterimi

3.4.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

XPS analiz edilen malzemenin bileşimi hakkında bilgi sahibi olmaya yarar. Bir örnek X ışını spektroskopisi içerisine yerleştirildiğinde malzemenin yapısındaki atomlar fotoelektronlar saçar. X ışınları, elektronları atomların çekirdek yörüngelerinden koparmak için gerekli enerjiyi sağlar. Çıkarılan elektronlar enerjilerine göre dağıtılarak

bir bağlanma enerjisi spektrumu elde edilir. XPS spekturumundaki piklerin yerleri, elementlerin varlığı ve oksidasyon durumları hakkında bilgi sunar. Çekirdek elektronlarının bağlanma enerjisi elementin kimyasal ortamına karşı çok hassastır. Mevcut atom bir başka kimyasal tür ile etkileştiğinde çekirdek elektronların bağlanma enerjisinde bir değişiklik meydana gelir. Bağlanma enerjisindeki değişim XPS pikinin kaymasıyla sonuçlanır. Bu, yüzeyde bulunan elementlerin kimyasal durumunu incelemek için uygulanacak kimyasal kayma olarak adlandırılır. Fotoelektron piklerinin yoğunluğu karşılık gelen elementin yüzeydeki derişimi ile değişir ve bu da yüzey bileşiminin nicel tayinini sağlar (El-Desawy, 2007).

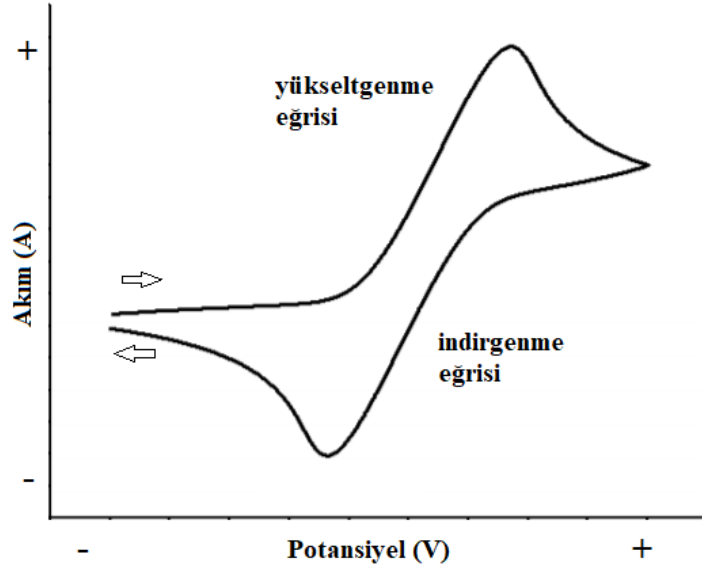
3.5. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal çalışmalar dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle yapılmıştır.

3.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri bir potansiyel tarama tekniğidir ve elektron transfer kinetikleri ile elektrokimyasal reaksiyonların taşınım özelliklerini incelemek için kullanılır. Türler farklı potansiyellerde reaksiyona girdiği için CV tek bir ölçümde birden fazla tayin yapabilmeyi ve çözültideki derişimlerini değerlendirmeyi sağlar. Potansiyel uygulaması sonucu akım oluşması çözültide gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri nedeniyledir. Tersinir reaksiyonlar sonucunda türler sırasıyla yükseltgenir ve indirgenir. Potansiyel tarama istenen potansiyel aralıklarında bir veya birden çok döngü olacak şekilde çalıştırılabilir (Alice, 2011).

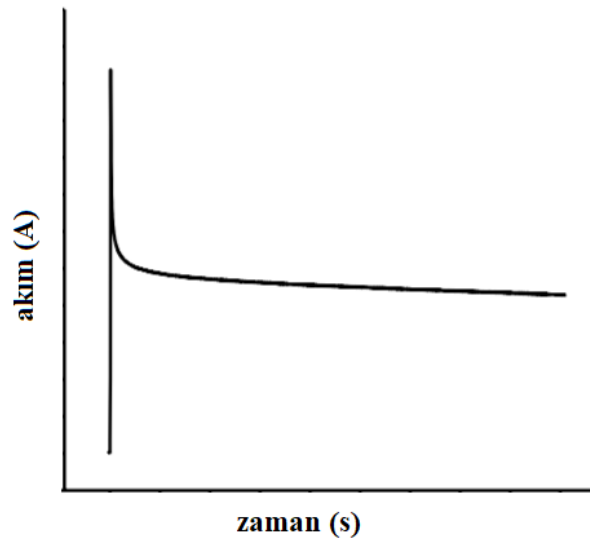
Şekil 3.4'te görüldüğü gibi hücreye iki potansiyel değeri arasında, belirlenen tarama hızlarında zamanla değişen potansiyeller uygulanır ve akım değişimi gözlenir. Şekilde üstteki eğri yükseltgenme eğrisini gösterirken; alttaki eğri de indirgenme eğrisidir.



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametri elde edilen potansiyel-akım eğrisi

3.5.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri (CA), çalışma elektrotunun potansiyelini, genellikle hiçbir reaksiyonun meydana gelmediği bir başlangıç potansiyelinden reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel bir değere yükselterek çalışır. Temel olarak bu teknik sabit bir potansiyelde zamana karşılık akımda meydana gelen değişikliği ölçmeye yarar. Kronoamperometri genelde elektroaktif türlerin difüzyon katsayısını hesaplamada ya da çalışma elektrotunun yüzey alanını hesaplamada kullanılır. Ayrıca bu teknik elektrot süreç mekanizmalarını araştırmak için ve elektrokatalizörlerin kararlılığı hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılabilir (Kolodziejczyk, 2011).

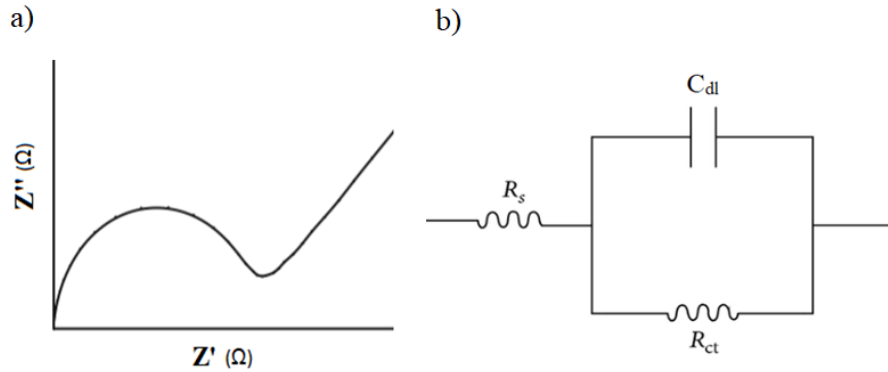


Şekil 3.5. Kronoamperometride akımın zamanla değişimi

Akım-zaman grafiğinde başlangıç olarak kapasitif akımlar nedeniyle bir artış olur. Fakat reaktif türler ürüne dönüşür dönüşmez yeni reaktifler elektrot yüzeyine difüze olur. Reaktif türlerin elektrot yakınındaki yüzey derişimi azalır ve yalnızca difüzyona bağlı gerçekleşir. Sonuç olarak şekil 3.5'te görüldüğü üzere akım sabit bir değere ulaşana kadar azalır (Tiwari, 2018).

3.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi son yıllarda karmaşık arayüzelerde elektrot süreçlerinin karakterizasyonu için tamamlayıcı bir teknik olarak çok popüler hale gelmiştir. EIS temelde elektrokimyasal hücrenin; denge noktasına yakın küçük bir akım değişikliğine verdiği tepkiyi gösterir. Ölçümler farklı frekanslarda sinüzoidal gerilimler kullanılarak yapılır. Analiz edilmesi ve fiziksel özelliklerle ilişkilendirilmesi için, ölçülen empedans tepkisi eşdeğer bir elektronik devre olarak kopya edilir. Bu devre modelinde çözeltili direnci (R_s), indüktör (R_{ct}) ve kapasitör (C_{dl}) bulunmaktadır. EIS analizi, arayüz, yapısı ve burada meydana gelen reaksiyonlar hakkında bilgi sağlar (Alice, 2011). Şekil 3.6'da örnek EIS diyagramı ve EIS için çizdirilmiş eşdeğer elektronik devre gösterilmiştir.



Şekil 3.6. EIS diyagramı(a) ve EIS için eşdeğer devre(b)

EIS diyagramındaki yarım dairenin çapı; elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonda elektron transferine olan direnci ifade etmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

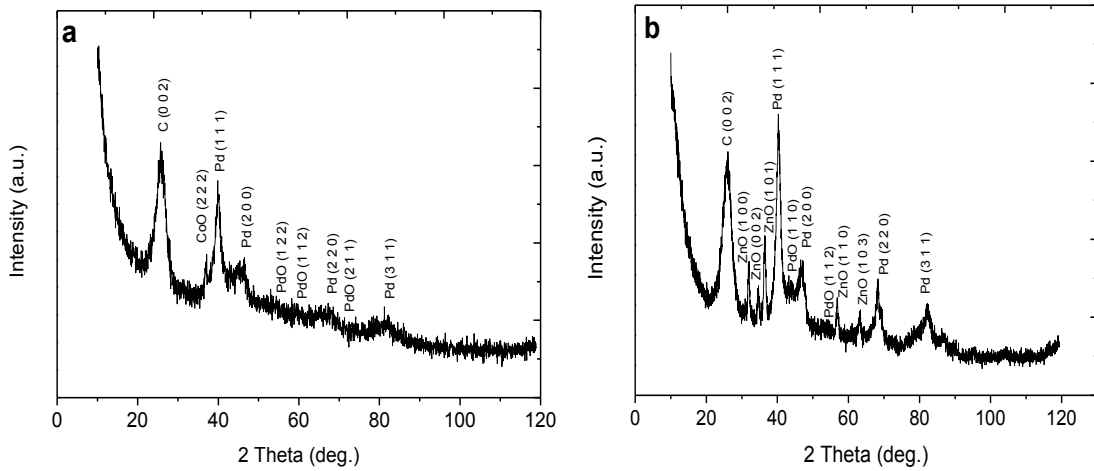
Farklı çekirdek-kabuk ve bimetalik alaşım katalizörlerin XRD, TEM ve XPS yöntemleriyle karakterizasyonları yapıldı. Daha sonra hazırlanan bu katalizörlerin H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için aktiviteleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelendi. En yüksek aktiviteye sahip katalizör için NaOH derişiminin, H_2O_2 derişiminin ve potansiyel tarama hızının akım cevabına etkisinin incelenmesi amacıyla detaylı çalışmalar yapıldı. Ardından kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi farklı elektrokimyasal yöntemlerle ölçümler yapıldı.

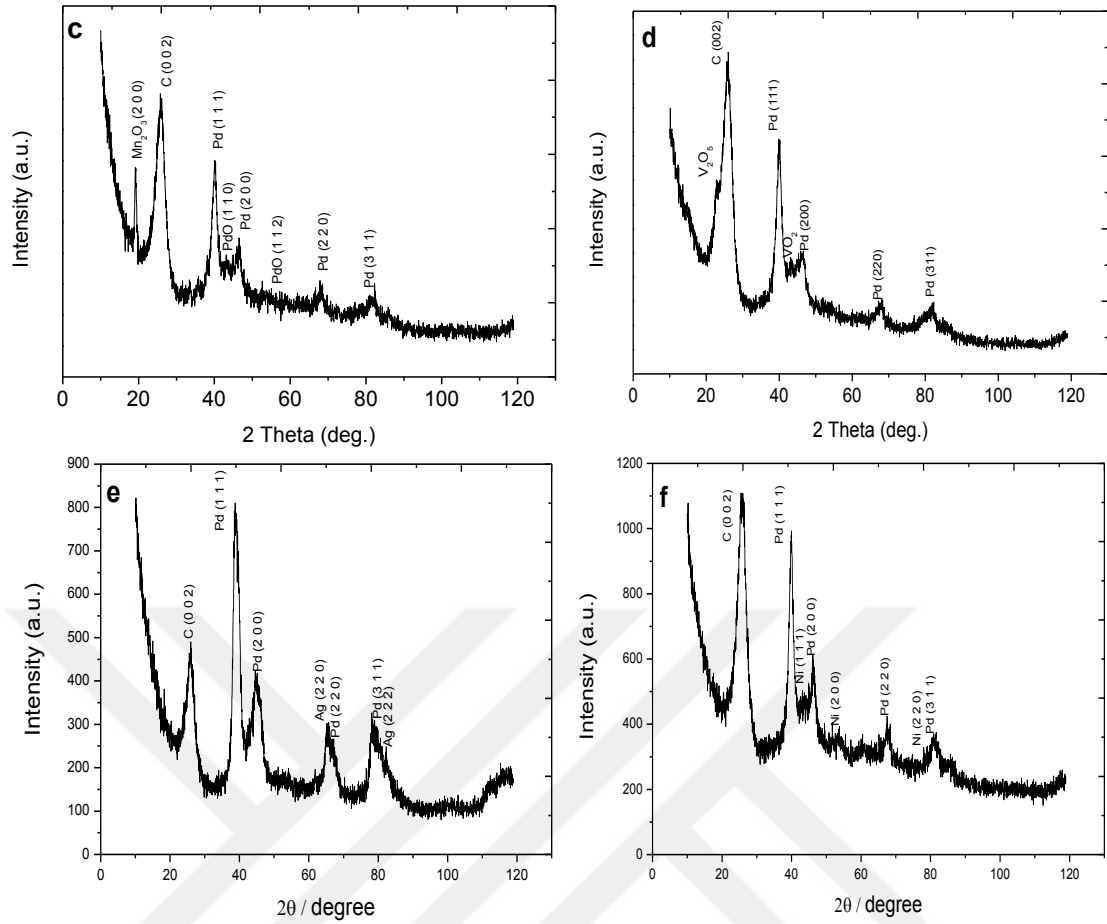
4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. XRD sonuçları

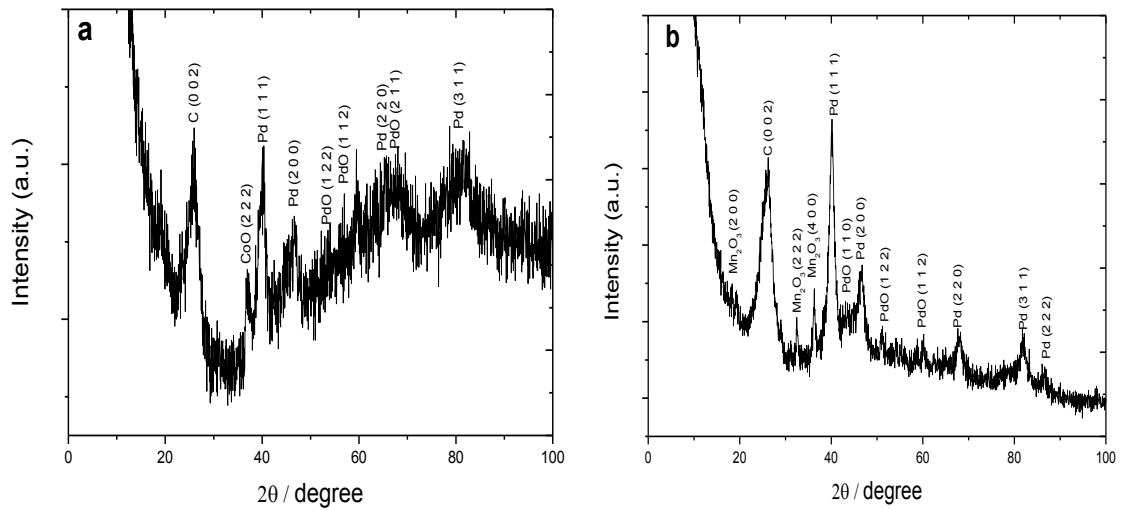
CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT ve NiPd/CNT katalizörlerinin XRD deseni şekil 4.1'de gösterilmektedir. Bu katalizörlerin yaklaşık 25.6° 'deki kırınım piki, karbonun altıgen yapısının (0 0 2) düzlemiyle ilişkilidir. CoPd/CNT katalizörün 37.1° , 39.9° , 46.5° , 66.7° ve 81.3° 2θ değerindeki difraksiyon zirveleri sırasıyla CoO (2 2 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) kırılma noktalarına karşılık gelir (şekil 4.1.a). Ayrıca, düşük yoğunlukta PdO tepe noktaları da tespit edildi ve bu, CoPd/CNT'nin XPS sonuçlarını doğruladı. ZnPd/CNT alaşım katalizörü, ZnO (1 0 0), ZnO (0 0 2), ZnO (1 0 1), ZnO (1 1 0) ve ZnO (1 0 3) düzlemine bağlı kırınım piklerini gösterir (şekil 4.1.b). MnPd/CNT katalizörü için, 19.1° , 40.1° , 46.5° , 67.9° ve 81.6° deki kırınım pikleri sırasıyla Mn_2O_3 (2 0 0), Pd (1 1 1), PdO (1 1 0), Pd (2 0 0), PdO (1 1 2), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) atfedilebilir (şekil 4.1.c). VPd/CNT'nin XRD paterninden (şekil 4.1.d), Pd ve PdO pikleri hariç VO_2 ve V_2O_5 piklerinin gözlemlendiği görülebilir. AgPd/CNT katalizörün 38.6° , 44.6° , 65.7° , 67.0° , 78.7° ve 82.7° 2θ değerindeki difraksiyon zirveleri sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Ag (2 2 0), Pd (2 2 0), Pd (3 1 1) ve Ag (2 2 2) kırılma noktalarına karşılık gelir (şekil 4.1.e). NiPd/CNT'nin XRD paterninden (şekil 4.1.f), Pd pikleri hariç Ni (1 1 1) (43.5°), Ni (2 0 0) (52.9°) ve Ni (2 2 0) (78.7°) piklerinin gözlemlendiği görülebilir (Caglar ve ark., 2019). PdCo/CNT, PdZn/CNT, PdMn/CNT, PdV/CNT, PdAg/CNT ve PdNi/CNT katalizörlerinin kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak, 6,87, 7,19, 6,55, 18,7, 4,51 ve 6,06 nm olarak hesaplandı. Co@Pd/CNT, Mn@Pd/CNT, V@Pd/CNT, Zn@Pd/CNT, Ag@Pd/CNT ve Ni@Pd/CNT katalizörlerinin XRD desenleri şekil

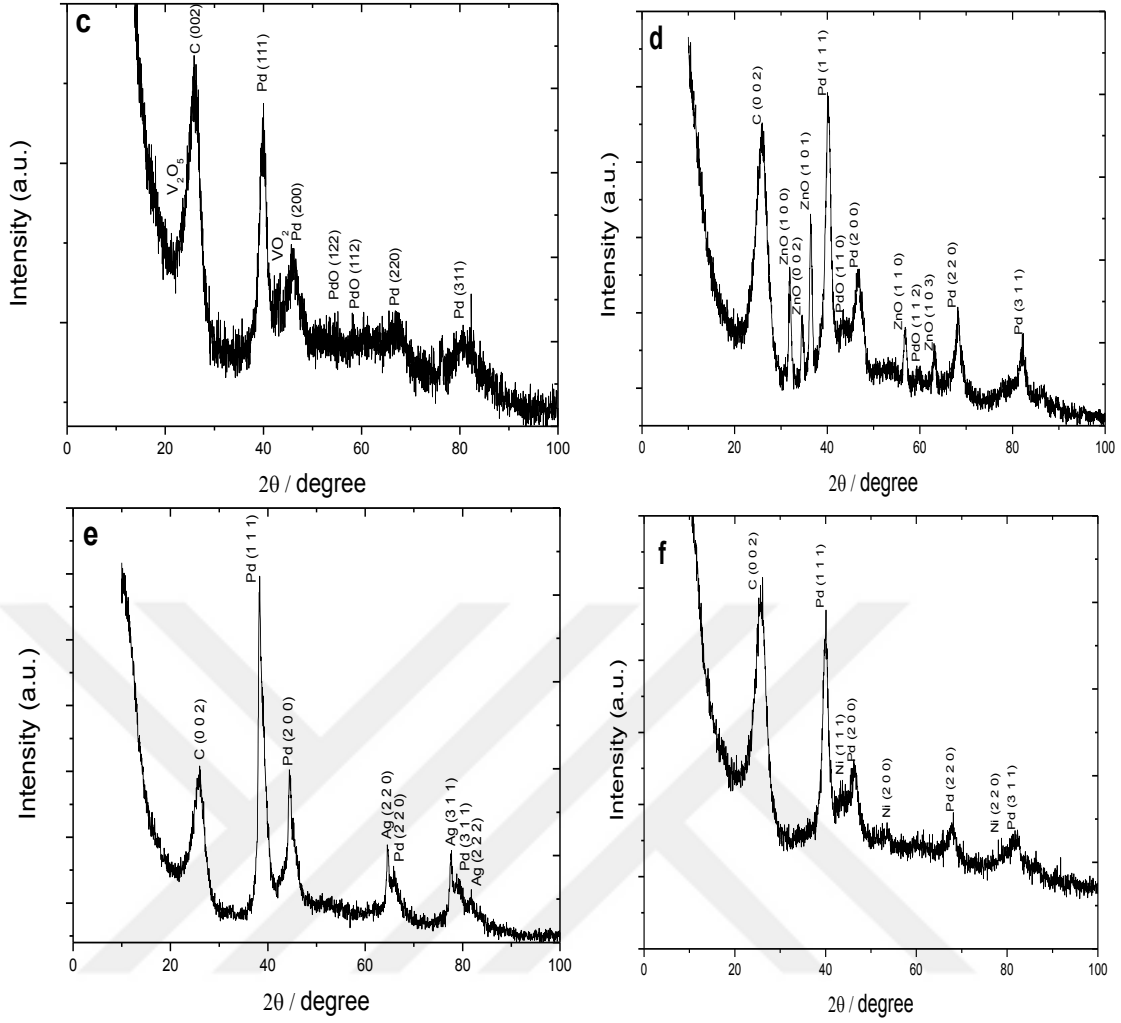
4.2’de verildi. Tüm katalizörlerin XRD deseni, altıgen yapıya sahip (0 0 2) karbon düzlemine ilişkin yaklaşık 26° işaret eden geniş bir tepe noktasına sahip desenler elde edildi (JCPDS card: 75-1621) (He ve Gao, 2010). Ayrıca, tüm katalizörlerin XRD desenleri, Pd yüz merkezli kübik (fcc) yapıyı ortaya çıkaran (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri elde edildi (JCPDS card no 46-1043) (Şahin, 2017). Co@Pd/CNT katalizörün 2Θ değeri 36.9° , 40.23° , 46.6° , 65.6° ve 81.3° kırınım zirveleri CoO (2 2 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1)’ e karşılık geldiği görülebilir (şekil 4.2.a). Ayrıca, düşük yoğunluklu PdO pikleri tanımlandı. Mn@Pd/CNT katalizörü için 18.9° , 32.57° , 36.12° , 40.1° , 46.7° , 67.9° ve 81.8° deki kırınım pikleri sırasıyla Mn_2O_3 (2 0 0), Mn_2O_3 (2 2 2), Mn_2O_3 (4 0 0), Pd (1 1 1), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) atfedilebilir (şekil 4.2.b). Düşük yoğunluklu PdO pikleri 43.5° , 51.2° ve 60.2° ’de tanımlandı. V@Pd/CNT'nin XRD deseninden (şekil 4.2.c), Pd ve PdO pikleri hariç VO_2 ve V_2O_5 piklerinin gözleendiği görülebilir. Zn@Pd/CNT katalizörü ZnO (1 0 0), ZnO (0 0 2), ZnO (1 0 1), ZnO (1 1 0) ve ZnO (1 0 3) kırınım zirveleri ortaya çıkmıştır (şekil 4.2.d). Ag@Pd/CNT katalizörün 2Θ değeri 38.4° , 44.4° , 64.6° , 65.9° , 77.7° , 79.2° ve 81.8° kırınım zirveleri sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Ag (2 2 0), Pd (2 2 0), Ag (3 1 1), Pd (3 1 1) ve Ag (2 2 2)’ e karşılık geldiği görülebilir (şekil 4.2.e). Ni@Pd/CNT'nin XRD paterninden (şekil 4.2.f), Pd pikleri hariç Ni (1 1 1) (43.7°), Ni (2 0 0) (53.4°) ve Ni (2 2 0) (79.2°) pikleri gözlemlendi. Co@Pd/CNT, Mn@Pd/CNT, V@Pd/CNT, Zn@Pd/CNT, Ag@Pd/CNT ve Ni@Pd/CNT katalizörlerinin kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak, 6,52, 5,40, 6,96, 5,50, 6,51 ve 7,00 nm olarak hesaplandı.





Şekil 4.1. (a) CoPd/CNT, (b) ZnPd/CNT, (c) MnPd/CNT, (d) VPd/CNT, (e) AgPd/CNT ve (f) NiPd/CNT katalizörlerinin XRD sonuçları.

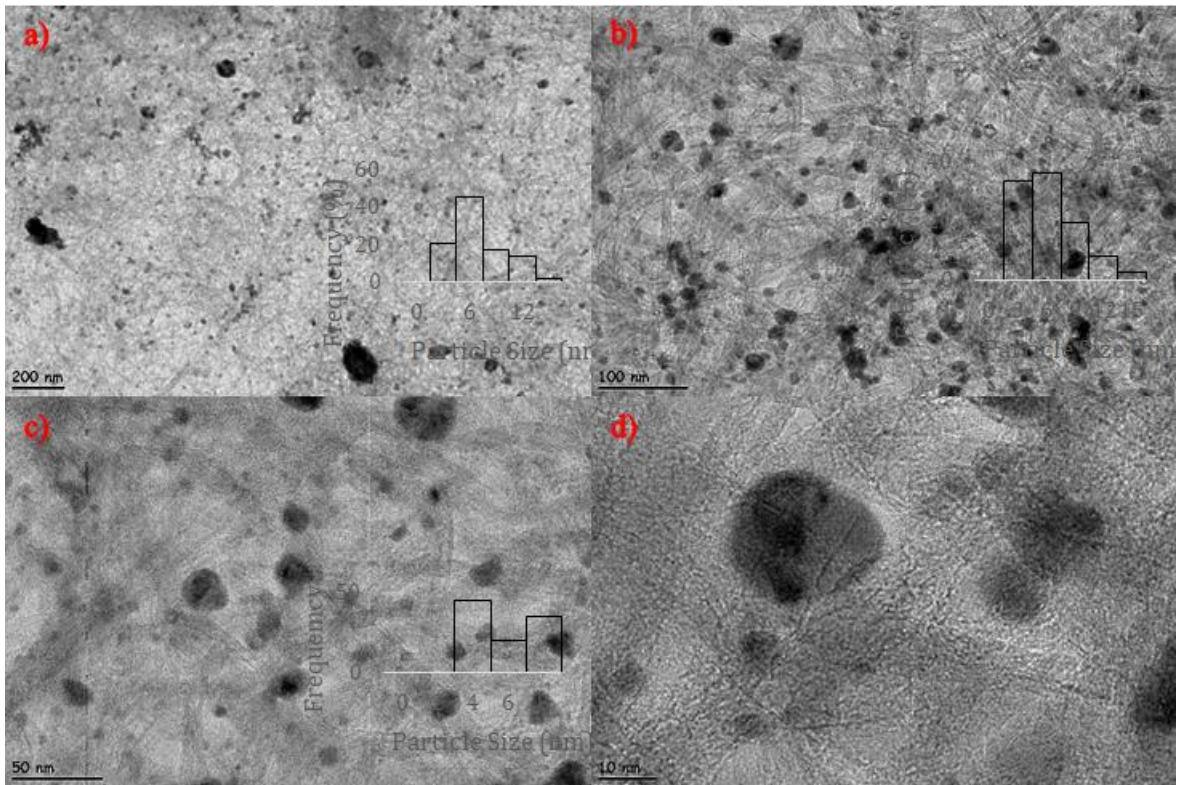




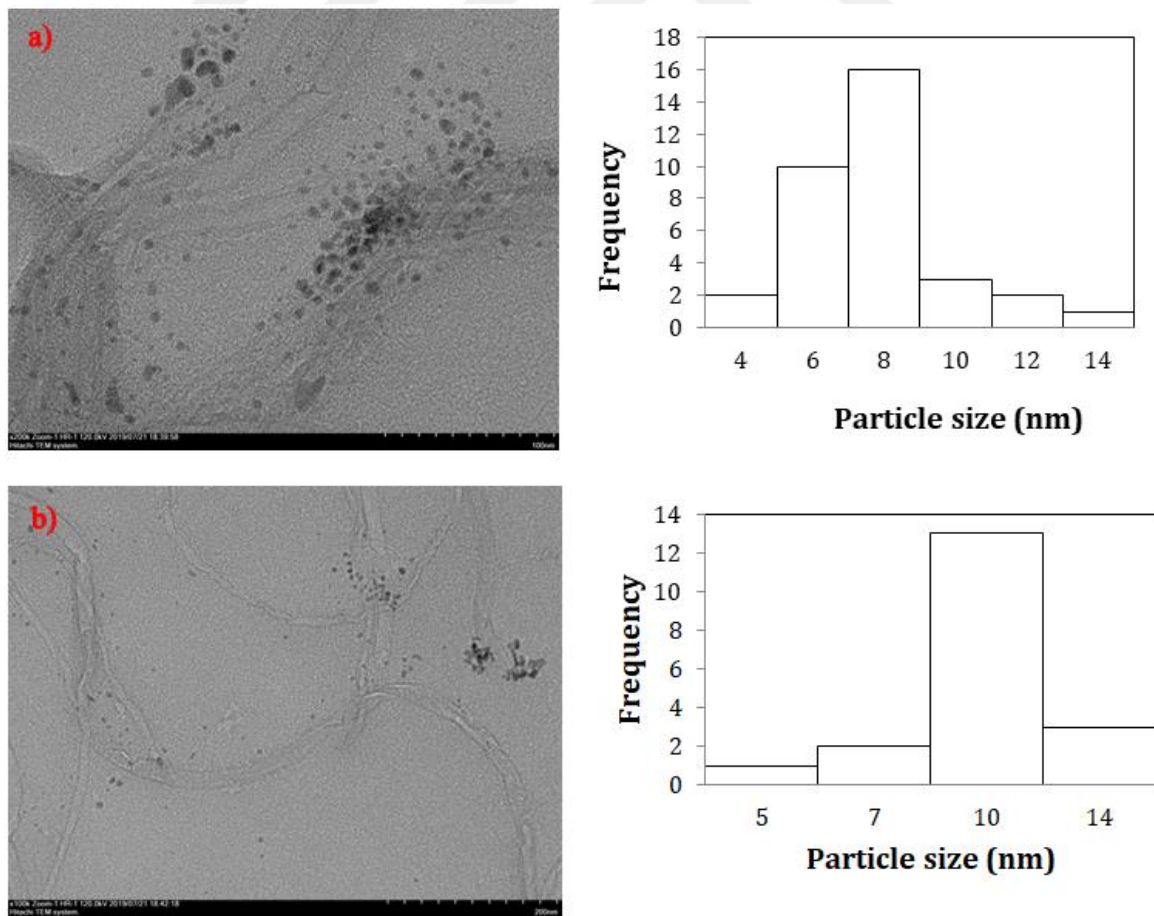
Şekil 4.2. (a) Co@Pd/CNT, (b) Mn@Pd/CNT, (c) V@Pd/CNT, (d) Zn@Pd/CNT, (e) Ag@Pd/CNT ve (f) Ni@Pd/CNT katalizörlerinin XRD sonuçları.

4.1.2. TEM sonuçları

CoPd/CNT katalizörün TEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılımı Şekil 4.3'te verilmektedir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, nanoparçacıkların tüpler içerisi homojen şekilde dağılmıştır. Ayrıca, nanopartiküller CNT'nin dış duvarına iyi şekilde tutturulmuştur. CoPd/CNT katalizörün ortalama partikül boyutu 5.3 nm bulundu. Bu sonuç Scherrer denkleminde elde edilen kristal boyuta neredeyse eşdeğerdir. Zn@Pd/CNT katalizörünün parçacık boyutu dağılımına sahip TEM görüntüleri, Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'ten görülebileceği gibi, parçacıkların homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. ImageJ yazılımı kullanılarak elde edilen ortalama parçacık boyutu, Zn@Pd/CNT için 7.7 nm olarak elde edildi. Bu sonuç Scherrer denkleminde elde edilen kristal boyuta neredeyse eşdeğerdir.



Şekil 4.3. CoPd/CNT katalizörünün (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm ve (d) 10 nm’de TEM görüntüleri.



Şekil 4.4. Zn@Pd/CNT katalizörünün (a) 100 nm ve (b) 200 nm’de TEM görüntüleri.

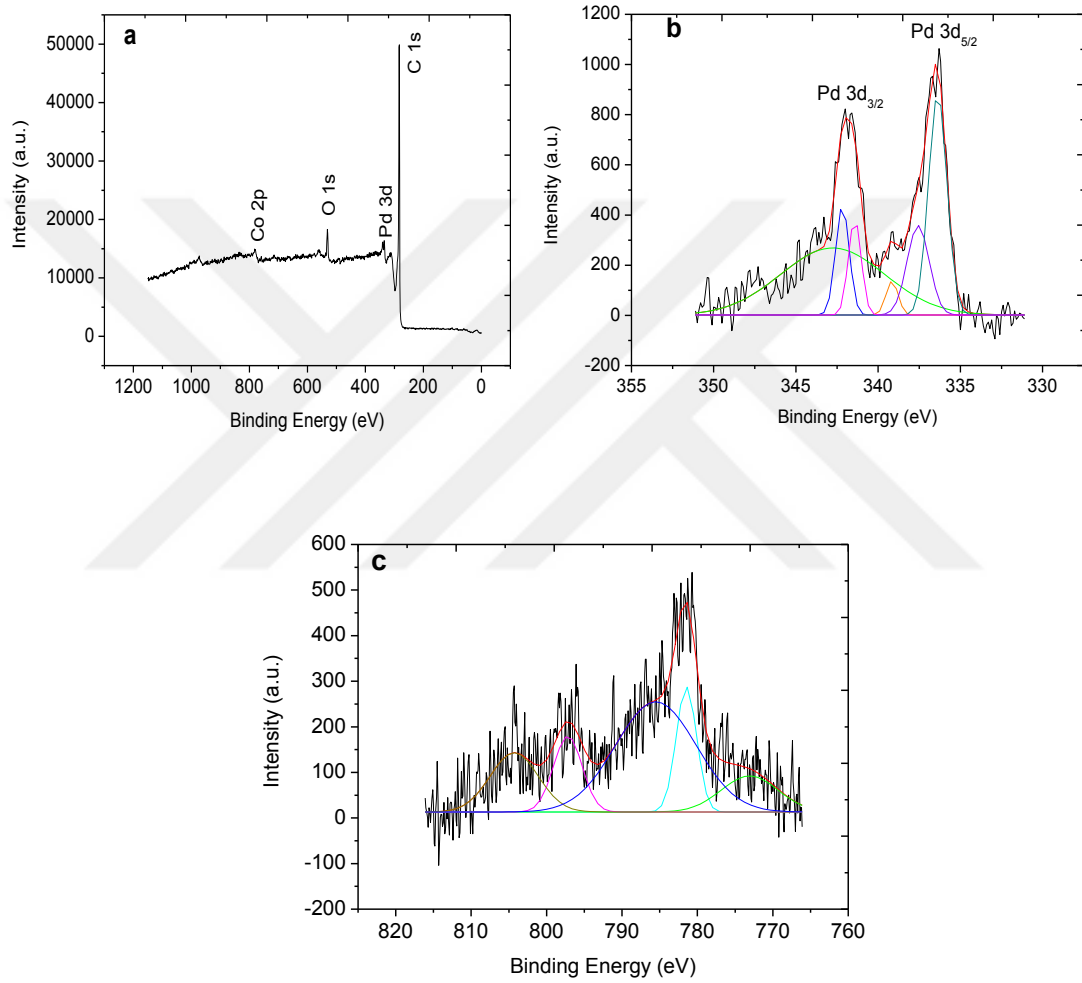
4.1.3. XPS sonuçları

CoPd/CNT katalizörünün XPS analizi Pd ve Co kimyasal durumunu belirlemek için kullanılmıştır. XPS spektrumunun kimyasal kaymaları, C1'in (284.6 eV) bağlanma enerjisi kullanılarak düzenlenmiştir. Şekil 4.5, CoPd/CNT'nin genel ve iç seviye spektrumlarını göstermektedir. Pd 3d, Co2p, C1s ve O1s zirveleri, CoPd/CNT'nin genel spektrumunda tespit edildi. Şekil 4.5 ve Tablo 4.1'de gösterilen XPS sonuçları, sentezlenen CoPd/CNT katalizörünün yüzeyindeki Pd'nin, sentez işleminde kullanılan az miktarda PdO ve Pd öncününün mevcut olmasına rağmen, çoğunlukla temel formları olduğunu ortaya koymaktadır. Katalizör sisteminde Co'nun baskın olarak Co₃O₄ şeklinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Pd ve Co'nun bağlanma enerjisi için pozitif kayma gözlemlenmesi, bu metaller arasında alaşımlamanın başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Zn@Pd/CNT katalizörleri için Zn ve Pd'nin olası kimyasal durumları XPS yoluyla belirlenmiş ve ilgili spektrumlar şekil 4.6'da verilmiştir. XPS spektrumlarının dekonvolüsyonu, Origin Pro 8 yazılımı kullanılarak C 1s'lerin (284.6 eV) bağlanma enerjisi düzenlenmiştir. C 1s, O 1s, Pd 3d ve Zn 2p zirveleri, Zn@Pd/CNT'nin genel XPS spektrumlarından açıkça gözlendi (Şekil 4.6.a ve Şekil 4.6.b). Şekil 4.6.c'de Pd 3d'nin XPS spektrumları Pd⁰ (335.9 eV'de Pd 3d_{5/2} ve 340.7 eV'de Pd 3d_{3/2}), PdO (342.3 eV'de Pd 3d_{3/2}), Pd(OH)_x (336.9 eV'de Pd 3d_{5/2} ve 341.5 eV'de Pd 3d_{3/2}) ve PdO₂ (337,7 eV'de Pd 3d_{5/2})'nın varlığını gösterir. Ayrıca, 1021.9 eV'de Zn 2p_{3/2} ve 1045.0 eV'de Zn 2p_{1/2} spektrumları, Zn varlığının esas olarak Zn⁺² formunda olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.6.d). Ayrıca, 1022.6 eV'de bulunan kıvrılmamış tepenin Zn(OH)₂ ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Katalizörlerin olası kimyasal durum ayrıntıları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

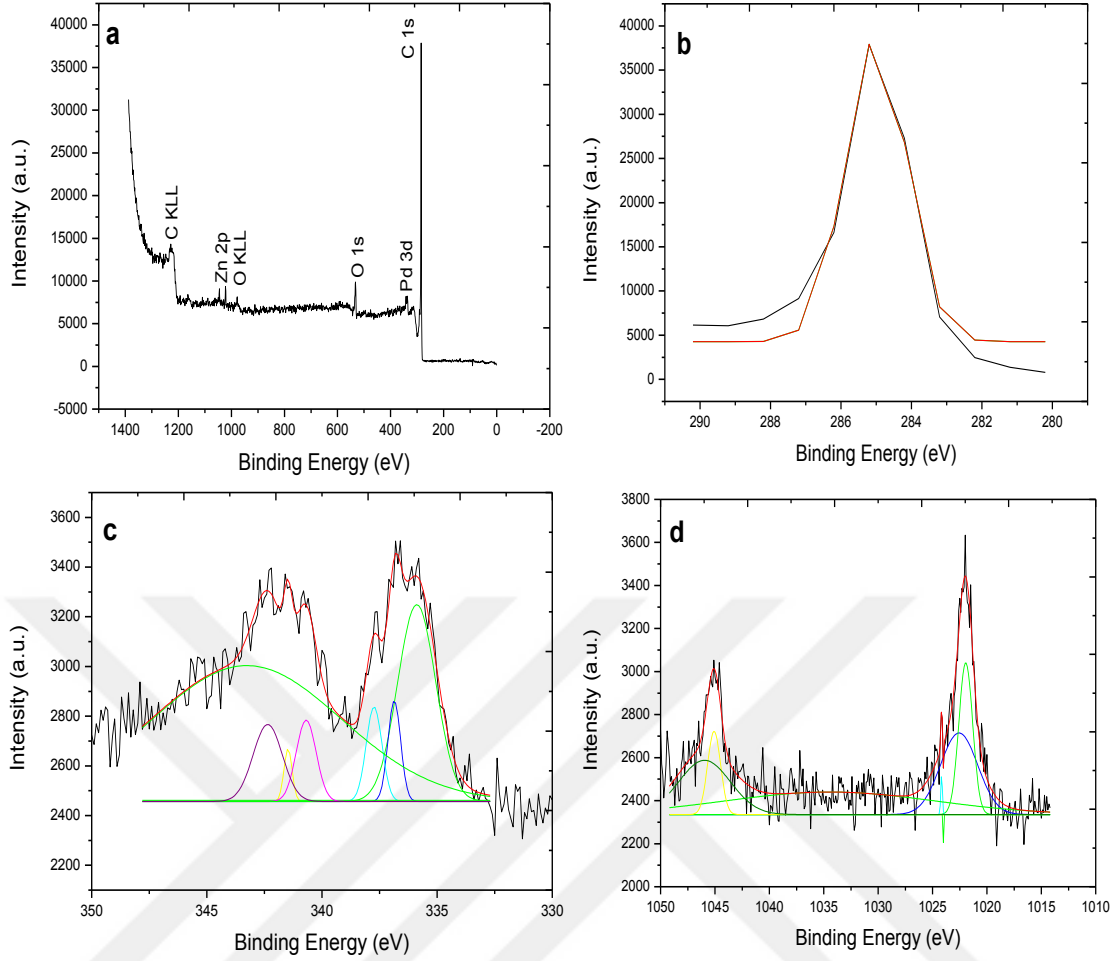
Tablo 4.1. Zn@Pd/CNT ve CoPd/CNT katalizörlerinin olası kimyasal durumu.

Katalizör	Türler	Bağlanma Enerjisi (eV)	Olası Kimyasal Durumu	Bağlı Yoğunluk (%)
Zn@Pd/CNT	Zn 2p	1021,9	Zn ²⁺	35,87
		1022,6	Zn(OH) ₂	32,04
		1045,0	Zn ²⁺	32,09
	Pd 3d	335,9	Pd ⁰	18,94
		336,9	Pd(OH) _x	16,66
		337,7	PdO ₂	16,52
		340,7	Pd ⁰	16,22
		341,5	Pd(OH) _x	15,54
		342,3	PdO	16,12
		772,9	Co	9,6
Co 2p	781,4	Co(OH) ₂	30,1	
	785,6	Co ₂ O ₃	26,7	

CoPd/CNT	Pd 3d	797,5	Co ₃ O ₄	18,7
		804,2	Co ₃ O ₄	15,0
		341,7	PdO _x /Pd	11,2
		341,3	Pd ⁰	17,6
		340,3	PdO _x /Pd	14,9
		338,2	K ₂ PdCl ₄	5,6
		335,5	Pd ⁰	35,7



Şekil 4.5. CoPd/CNT katalizörünün (a) Genel, (b) Pd 3d ve (c) Co 2p spektrumu.

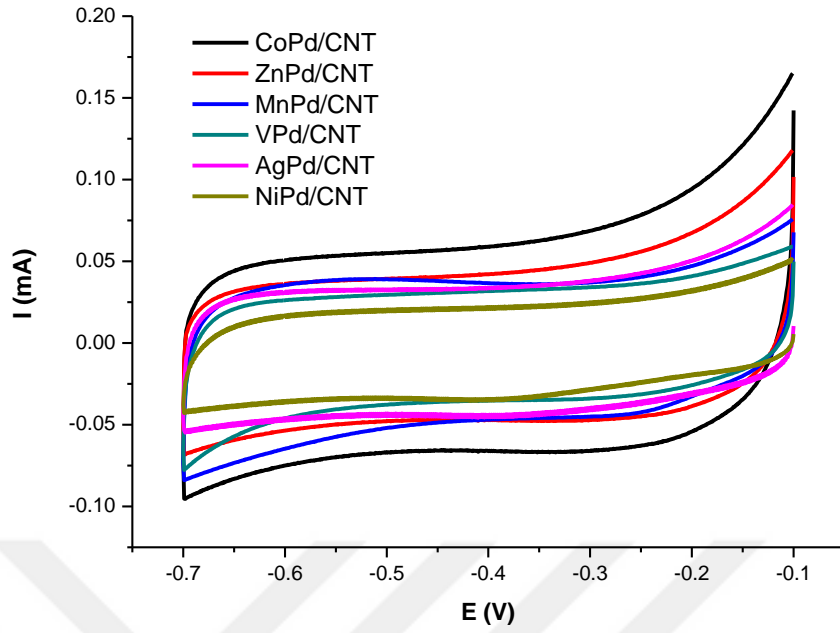


Şekil 4.6. Zn@Pd/CNT katalizörünün (a) Genel, (b) C 1s, (c) Pd 3d ve (d) Zn 2p spektrumu.

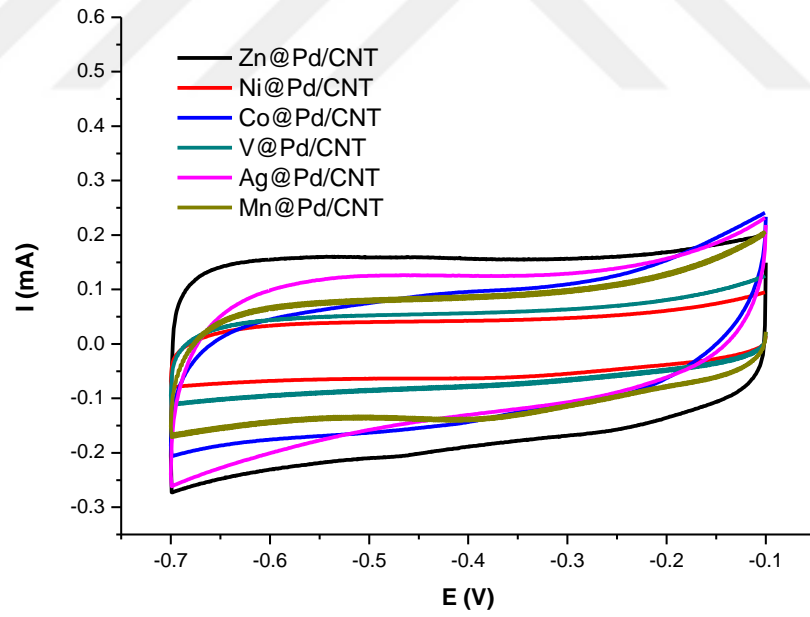
4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar

4.2.1. H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonu

MPd/CNT ve M@Pd/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde -0,1 V ve -0,7 V potansiyel aralığında, 20 mVs⁻¹ ptensiyel tarama hızında voltamogramları kaydedildi (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8). Daha sonra çözelti ortamına H₂O₂ eklenmesi ile kaydedilen voltamogramlarda görülen pik akımlarındaki değişimler, hazırlanan katalizörlerin H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonunu katalizleyebildiğini göstermektedir.

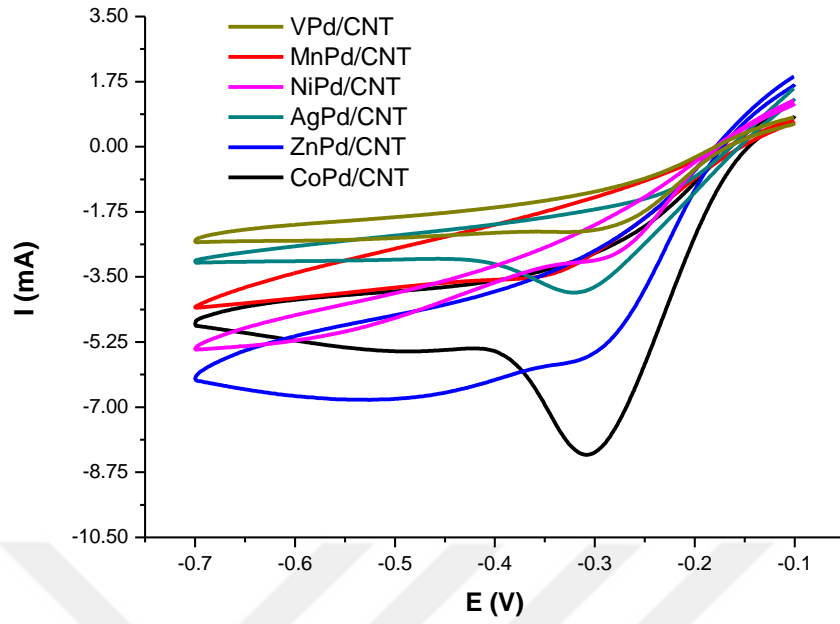


Şekil 4.7. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde kaydedilen voltamogramları, tarama hızı: 20 mVs^{-1}



Şekil 4.8. M@Pd/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde kaydedilen voltamogramları, tarama hızı: 20 mVs^{-1}

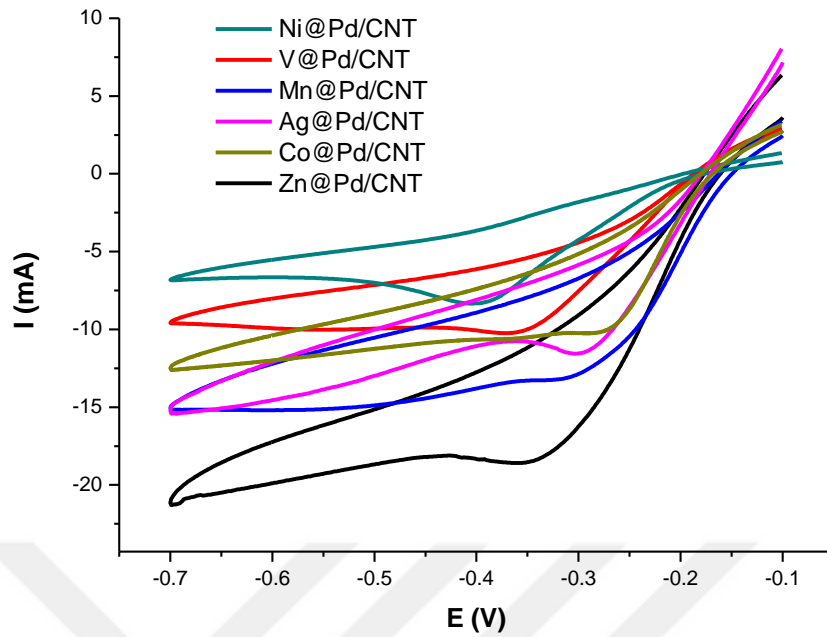
MPd/CNT (ZnPd/CNT, VPd/CNT, MnPd/CNT, CoPd/CNT, AgPd/CNT, NiPd/CNT) modifiye GCE'lerin H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu üzerine etkilerini incelemek için -0,1 V ve -0,7 V potansiyel aralığında 1,0 M NaOH + 0,25 M H_2O_2 çözeltisinde 20 mVs^{-1} potansiyel tarama hızında voltamogramlar kaydedildi (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH + 0,25 M H₂O₂ çözeltisinde H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonu için dönüşümlü voltamogramları, 20 mVs⁻¹

Şekil 4.9'daki alaşım elektrokatalizörlerin voltamogramları incelendiğinde CoPd/CNT katalizörünün elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonu üzerinden yüksek pik akımıyla en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir.

Sentezlenen çekirdek kabuk katalizörlerin (Zn@Pd/CNT, V@Pd/CNT, Mn@Pd/CNT, Co@Pd/CNT, Ag@Pd/CNT, Ni@Pd/CNT) H₂O₂ elektroindirgenmesi reaksiyonu üzerine etkilerini incelemek için -0,1 V ve -0,7 V potansiyel aralığında 1,0 M NaOH + 0,25 M H₂O₂ çözeltisinde 20 mVs⁻¹ tarama hızında voltamogramlar kaydedildi (Şekil 4.10).

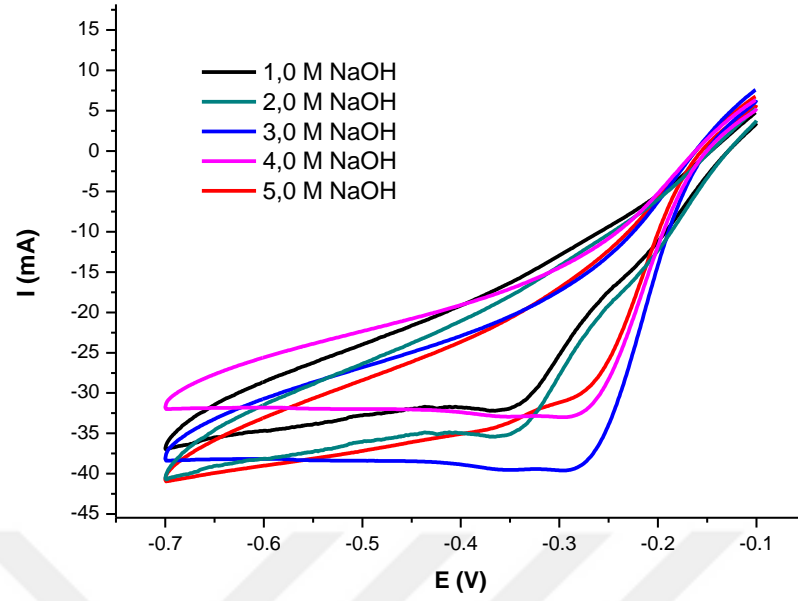


Şekil 4.10. M@Pd (M: Zn, V, Mn, Co, Ag, Ni)/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH + 0,25 M H₂O₂ çözeltisinde H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonu için dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı: 20 mVs⁻¹

Voltamogramlar incelendiğinde M@Pd katalizörler arasında H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonu için Zn@Pd/CNT katalizörün en yüksek aktiviteye sahip katalizör olduğu görülmektedir.

NaOH Derişimi Etkisi

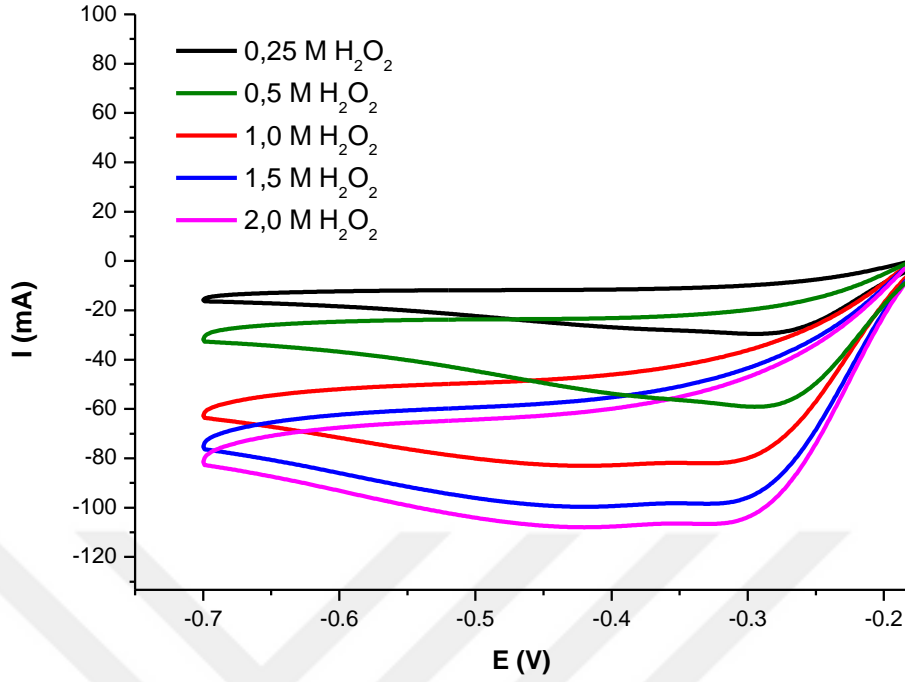
Farklı derişimlerde (1,0-5,0 M) NaOH ve 0,25 M H₂O₂ içeren çözeltilerde Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonunun incelenmesi amacıyla dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi (Şekil 4.11). NaOH derişiminin artması ile H₂O₂ indirgenme reaksiyonuna ait cevap akımlarının arttığı ve en yüksek akımın 3,0 M NaOH çözeltisi için elde edildiği ve daha yüksek derişimlerde akımın azaldığı görülmektedir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 3,0 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.11. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile (1,0-5,0 M) NaOH + 0,25 M H₂O₂ çözeltisinde H₂O₂ elektroindirgenme reaksiyonu için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı: 20 mVs⁻¹

H₂O₂ Derişimi Etkisi

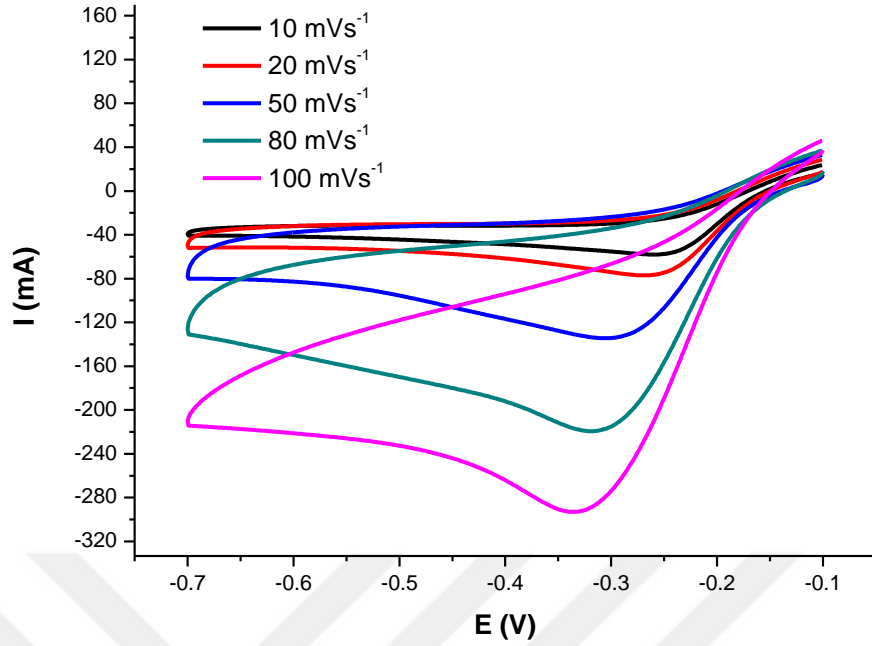
Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile farklı derişimlerde (0,25-2,0 M) H₂O₂ ve 3,0 M NaOH çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi. Şekil 4.12’de görüldüğü üzere H₂O₂ derişiminin artması ile birlikte katodik pik akımının arttığı fakat daha yüksek derişimlerde H₂O₂ hidrolizi sonucu yüzeyde oluşan gaz kabarcıkları H₂O₂ difüzyonunu engelleyerek akımdaki artışın azalmasına neden olmuştur.



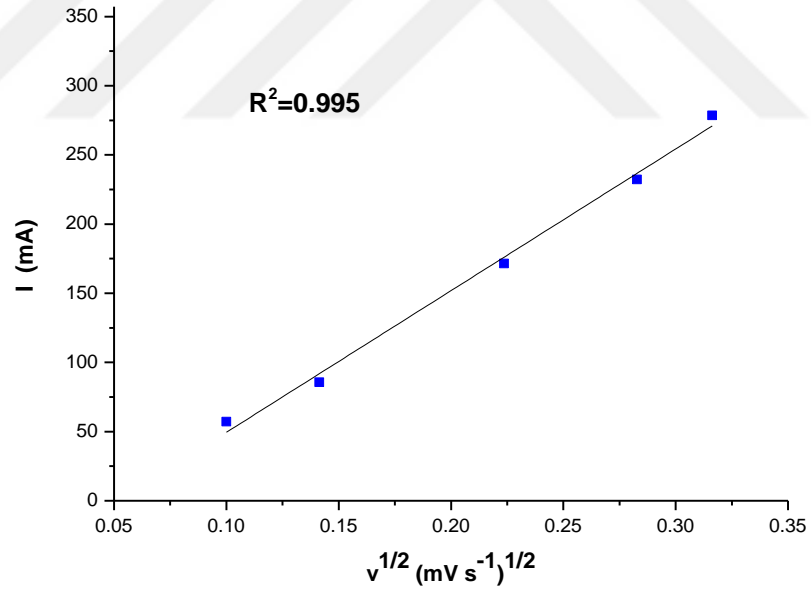
Şekil 4.12. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile 3,0 M NaOH + (0,25-2,0 M) H_2O_2 çözeltilerinde H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı: 20 mVs^{-1}

Potansiyel Tarama Hızı Etkisi

H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızının etkisini incelemek amacıyla Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında 3,0 M NaOH + 1,0 M H_2O_2 çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi. Şekil 4.13'de görüldüğü üzere potansiyel tarama hızının artmasıyla katodik pik akımının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarının grafiği çizilmiş (Şekil 4.14) ve bu grafiğin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.



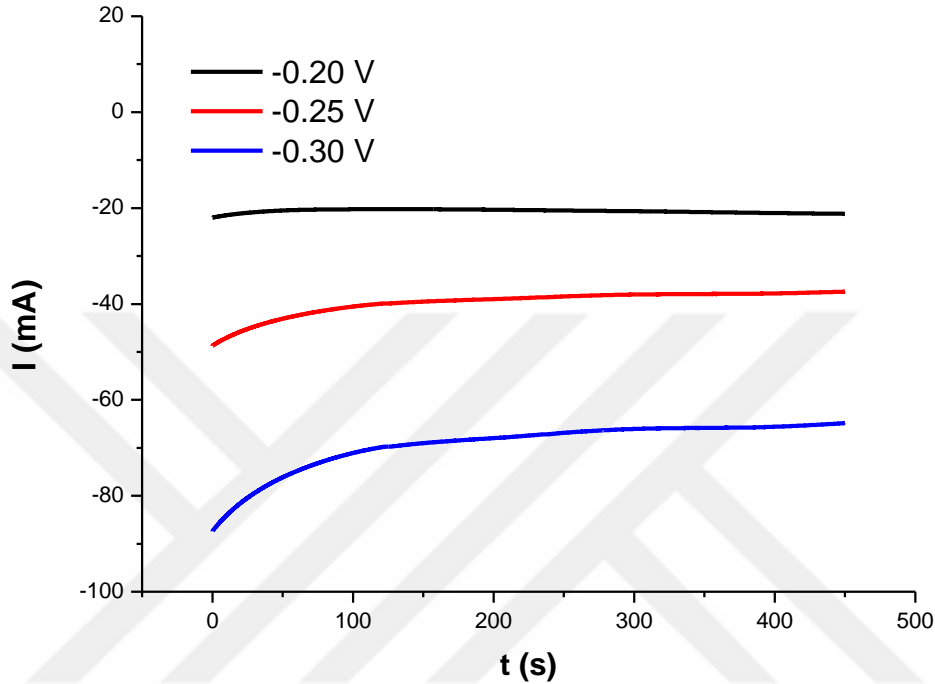
Şekil 4.13. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile 3,0 M NaOH + 1,0 M H₂O₂ çözeltisinde farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.14. Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile 3,0 M NaOH + 1,0 M H₂O₂ çözeltisinde pik akımlarının potansiyel tarama hızının kareköküne göre değişimi

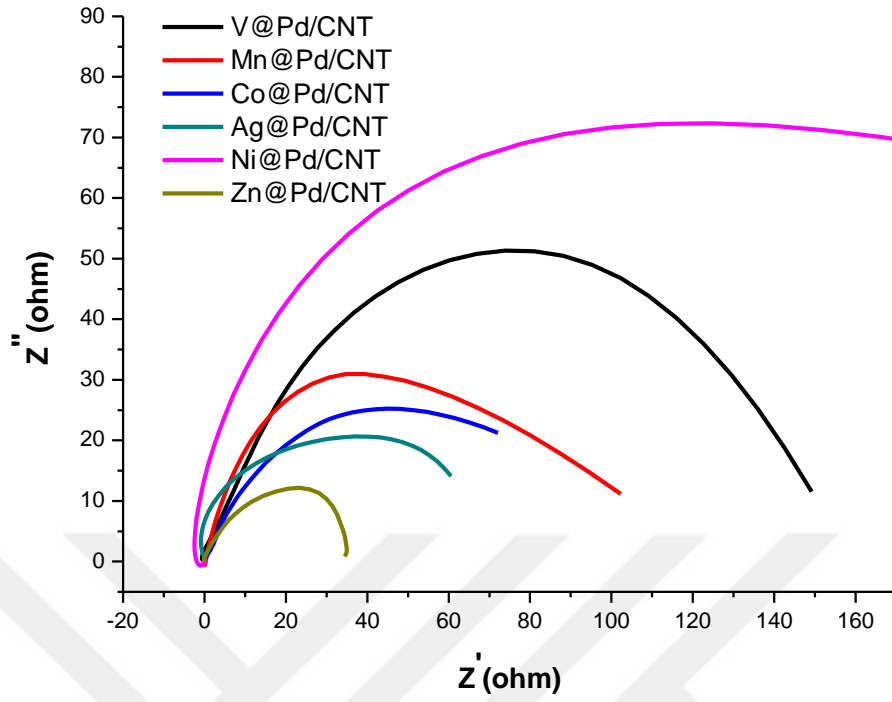
Ayrıca Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile farklı potansiyellerde (-0,20, -0,25 ve -0,30 V) kronoamperometrik eğriler kaydedilmiş ve kararlılığa potansiyelin etkisi incelenmiştir (Şekil 4.15). Değişen indirgenme potansiyeli ile akımların değiştiği, kısa süre sonra kararlı hale ulaştığı gözlenmiştir. Bu da Zn@Pd/CNT modifiye GCE'nin

H_2O_2 indirgenme reaksiyonu için kararlı olduğunu göstermektedir. Negatif potansiyele gittikçe çözültide oluşan O_2 kabarcıkları elektrot yüzeyinde gerçekleşen kütle transferini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden daha negatif potansiyelde akımda dalgalanmanın arttığı gözlenmiştir.



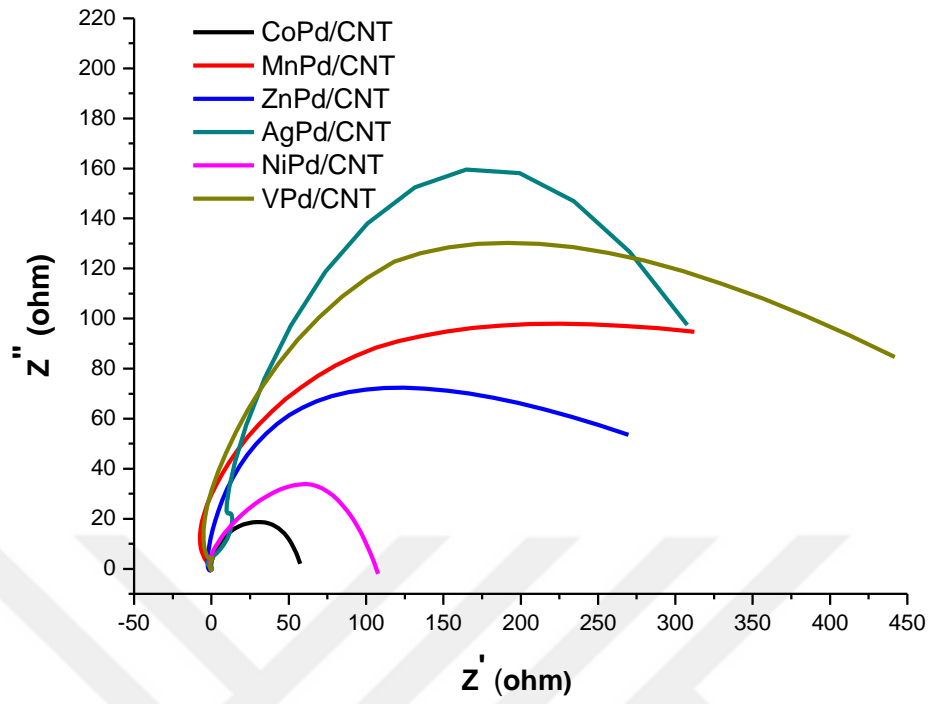
Şekil 4.15. Zn@Pd/CNT modifiye GCE'nin 3,0 M NaOH + 1,0 M H_2O_2 çözeltisinde farklı potansiyellerde (-0,20, -0,25 ve -0,30 V) kaydedilen kronoamperogramları

EIS tekniği ile MPd/CNT ve M@Pd/CNT katalizörlerin H_2O_2 elektroindirgenmesi için reaksiyon kinetiği incelendi. Ölçümler -0,3 V potansiyelde, 3,0 M NaOH + 1,0 M H_2O_2 çözeltisinde gerçekleştirildi. Şekil 4.16'de elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde yarım dairelerin çaplarının farklı katalizörler için değiştiği ve en düşük çapa sahip olan katalizörün Zn@Pd/CNT olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonunun Zn@Pd/CNT modifiye GCE'de daha hızlı ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.16. M@Pd/CNT modifiye GCE'lerin 3,0 M NaOH + 1,0 M H₂O₂ çözeltisinde -0,3 V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.17'deki alaşım katalizörler için kaydedilen nyquist diyagramlarına bakıldığında ise en küçük yarım daire çapına sahip; yani elektron akışına karşı direncin en düşük olduğu katalizörün PdCo/CNT olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 3,0 M NaOH + 1,0 M H₂O₂ çözeltisinde -0,3 V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada hazırlanan katalizörler NaBH_4 indirgeme ve dendrimer şablon yöntemleriyle hazırlandı. Katalizör destek malzemesi olarak CNT kullanıldı. Pd temelli; Zn, Co, Ni, Ag, Mn ve V metalleriyle altı adet çekirdek-kabuk ve altı adet alaşım olmak üzere toplamda on iki adet katalizör sentezlendi. Bu katalizörler ile modifiye edilen GCE ile H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu incelenerek katalizörlerin aktiviteleri araştırıldı. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları XRD, TEM ve XPS yöntemleriyle ayrıntılı olarak incelendi. Daha sonra H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu elektrokimyasal yöntemlerle incelendi. Öncelikle dönüşümlü voltametri yöntemiyle -0,1 V ve -0,7 V potansiyel aralığında yapılan ölçümlerde H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için maksimum pik akımı 3,0 M NaOH çözeltisinde gözlemlendi. Ayrıca artan H_2O_2 derişimi ile pik akımının arttığı fakat daha yüksek H_2O_2 derişimlerinde, H_2O_2 hidrolizi sonucu yüzeyde oluşan gaz kabarcıklarının H_2O_2 difüzyonunu engellediği için akımdaki artışın daha az olduğu gözlemlendi. Potansiyel tarama hızının H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonuna etkisi incelendiğinde, tarama hızının artışı ile pik akımlarının arttığı ve tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımı grafiğinin oldukça doğrusal olduğu gözlemlendi. Bu sonuç, Zn@Pd/CNT modifiye GCE'de H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Kronoamperometrik ölçümler Zn@Pd/CNT modifiye GCE katalizörünün kararlılığının oldukça iyi olduğu gözlemlendi. En son olarak H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi amacıyla yapılan elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmaları sonucu elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde yarım daire çapının Zn@Pd/CNT modifiye GCE için en düşük olduğu bulundu. Bu sonuç, H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonunun Zn@Pd/CNT modifiye GCE ile daha hızlı ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda; H_2O_2 elektroindirgenme reaksiyonu için Zn@Pd/CNT modifiye GCE'nin yüksek katalitik aktivite ve kararlılığa sahip olduğu gözlemlendi ve H_2O_2 yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşıldı.

KAYNAKLAR

- Adams, B. D., Ostrom, C. K. ve Chen, A., 2011, Highly active PdPt catalysts for the electrochemical reduction of H₂O₂, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (4), B434-B439.
- Ahn, J., Park, S. H., Lee, S., Noh, Y. ve Chang, D., 2018, Molten carbonate fuel cell (MCFC)-based hybrid propulsion systems for a liquefied hydrogen tanker, *International journal of hydrogen energy*, 43 (15), 7525-7537.
- Alice, D., 2011, Electrochemical analysis supported by macro and microelectrode array, *Durham University, Durham, United kingdom*.
- An, L., Zhao, T., Yan, X., Zhou, X. ve Tan, P., 2015, The dual role of hydrogen peroxide in fuel cells, *Science Bulletin*, 60 (1), 55-64.
- Andújar, J. M. ve Segura, F., 2009, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renewable and sustainable energy reviews*, 13 (9), 2309-2322.
- Appleby, A., 1990, From Sir William Grove to today: fuel cells and the future, *Journal of Power Sources*, 29 (1-2), 3-11.
- Bartrom, A. M. ve Haan, J. L., 2012, The direct formate fuel cell with an alkaline anion exchange membrane, *Journal of Power Sources*, 214, 68-74.
- Bock, C., Halvorsen, H. ve MacDougall, B., 2008, Catalyst synthesis techniques, In: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Eds: Springer, p. 447-485.
- Cacciola, G., Antonucci, V. ve Freni, S., 2001, Technology up date and new strategies on fuel cells, *Journal of Power Sources*, 100 (1-2), 67-79.
- Caglar, A., Ulas, B., Cogenli, M. S., Yurtcan, A. B. ve Kivrak, H. J. J. o. E. C., 2019, Synthesis and characterization of Co, Zn, Mn, V modified Pd formic acid fuel cell anode catalysts, 850, 113402.
- Cao, D., Chen, D., Lan, J. ve Wang, G., 2009, An alkaline direct NaBH₄-H₂O₂ fuel cell with high power density, *Journal of Power Sources*, 190 (2), 346-350.
- Carrette, L., Friedrich, K. ve Stimming, U., 2001, Fuel cells—fundamentals and applications, *Fuel cells*, 1 (1), 5-39.
- Cheng, K., Yang, F., Xu, Y., Cheng, L., Bao, Y., Cao, D. ve Wang, G., 2013a, Pd doped Co₃O₄ nanowire array as the H₂O₂ electroreduction catalyst, *Journal of Power Sources*, 240, 442-447.
- Cheng, K., Yang, F., Zhang, D., Yin, J., Cao, D. ve Wang, G., 2013b, Pd nanofilm supported on C@ TiO₂ nanocone core/shell nanoarrays: a facile preparation of high performance electrocatalyst for H₂O₂ electroreduction in acid medium, *Electrochimica Acta*, 105, 115-120.
- Deraz, N., 2018, The importance of catalyst preparation, *J Ind Environ Chem. 2018; 2 (1): 16, 18 (2)*.
- Duan, D., You, X., Liang, J., Liu, S. ve Wang, Y., 2015, Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 176, 1126-1135.
- Eker, E. ve Taymaz, İ., 2013, Akış kanalı genişliğinin PEM tipi yakıt hücresi performansına etkisinin incelenmesi, *Sakarya University Journal of Science*, 17 (2), 195-200.
- El-Desawy, M., 2007, Characterization and application of aromatic self-assembled monolayers.
- Feng, Y. ve Alonso- Vante, N., 2008, Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen- reduction reaction, *physica status solidi (b)*, 245 (9), 1792-1806.
- Fukuzumi, S. ve Yamada, Y., 2016, Hydrogen peroxide used as a solar fuel in one- compartment fuel cells, *ChemElectroChem*, 3 (12), 1978-1989.

- Guaitolini, S. V. ve Fardin, J. F., 2018, Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications, In: *Advances in Renewable Energies and Power Technologies*, Eds: Elsevier, p. 123-150.
- He, H. ve Gao, C. J. M., 2010, A general strategy for the preparation of carbon nanotubes and graphene oxide decorated with PdO nanoparticles in water, 15 (7), 4679-4694.
- He, Q., Shyam, B., Nishijima, M., Ramaker, D. ve Mukerjee, S., 2013, Mitigating phosphate anion poisoning of cathodic Pt/C catalysts in phosphoric acid fuel cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (10), 4877-4887.
- Holsgrove, K., 2017, Transmission electron microscopy study of domains in ferroelectrics, *Queen's University Belfast*.
- Hosseini, M. ve Mahmoodi, R., 2017, Improvement of energy conversion efficiency and power generation in direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: The effect of Ni-M core-shell nanoparticles (M= Pt, Pd, Ru)/Multiwalled Carbon Nanotubes on the cell performance, *Journal of Power Sources*, 370, 87-97.
- Hutchings, G. J. ve Védrine, J. C., 2004, Heterogeneous catalyst preparation, In: *Basic principles in applied catalysis*, Eds: Springer, p. 215-258.
- Julkapli, N. M. ve Bagheri, S., 2015, Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview, *International journal of hydrogen energy*, 40 (2), 948-979.
- Kabir, S., Serov, A. ve Atanassov, P., 2016, Palladium Nanoparticles Supported on 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Reduction Reactions in Alkaline Media, *ECS Transactions*, 72 (29), 39-47.
- Kolodziejczyk, B. P., 2011, Development of novel air electrode materials for fuel cells: solar activated fuel cells.
- Kurzweil, P., 2009, History| fuel cells.
- Lam, E. ve Luong, J. H., 2014, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *Acs Catalysis*, 4 (10), 3393-3410.
- Lekhal, A., Glasser, B. J. ve Khinast, J. G., 2004, Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts, *Chemical engineering science*, 59 (5), 1063-1077.
- Li, B., Song, C., Huang, X., Ye, K., Cheng, K., Zhu, K., Yan, J., Cao, D., Wang, G. J. A. S. C. ve Engineering, 2019, A novel anode for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Au nanoparticles decorated 3D self-supported reduced graphene oxide foam.
- Li, X., Popov, B. N., Kawahara, T. ve Yanagi, H., 2011, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 196 (4), 1717-1722.
- Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S. ve Balani, K., 2015, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
- Milikić, J., Ćirić-Marjanović, G., Mentus, S., Santos, D. M., Sequeira, C. A. ve Šljukić, B., 2016, Pd/c-PANI electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, *Electrochimica Acta*, 213, 298-305.
- Ortiz-Rivera, E. I., Reyes-Hernandez, A. L. ve Febo, R. A., 2007, Understanding the history of fuel cells, *2007 IEEE Conference on the History of Electric Power*, 117-122.
- Othman, R., Dicks, A. L. ve Zhu, Z., 2012, Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode, *International journal of hydrogen energy*, 37 (1), 357-372.

- Pach, E., 2017, Electron microscopy studies on functional carbon nanotubes, *Universitat Autònoma de Barcelona*.
- Perego, C. ve Villa, P., 1997, Catalyst preparation methods, *Catalysis Today*, 34 (3-4), 281-305.
- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V. ve Kizek, R., 2011, Methods for carbon nanotubes synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (40), 15872-15884.
- Rashapov, R. R., Unno, J. ve Gostick, J. T., 2015, Characterization of PEMFC gas diffusion layer porosity, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (6), F603-F612.
- Roy, R., Njagi, J., Farrell, B., Halaciuga, I., Lopez, M. ve Goia, D., 2012, Deposition of continuous platinum shells on gold nanoparticles by chemical precipitation, *Journal of colloid and interface science*, 369 (1), 91-95.
- Sajih, M., 2010, Identification and Characterization of Radioactive Particles in the Environment, *The University of Manchester (United Kingdom)*.
- Sanli, A. ve Aytac, A. J. i. j. o. h. e., 2011, Response to Disselkamp: direct peroxide/peroxide fuel cell as a novel type fuel cell, 36 (1), 869-875.
- Shaegh, S. A. M., Nguyen, N.-T., Ehteshami, S. M. M. ve Chan, S. H., 2012, A membraneless hydrogen peroxide fuel cell using Prussian Blue as cathode material, *Energy & Environmental Science*, 5 (8), 8225-8228.
- Shao, Z., Zhou, W. ve Zhu, Z., 2012, Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Progress in Materials Science*, 57 (4), 804-874.
- Sharaf, O. Z. ve Orhan, M. F., 2014, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and sustainable energy reviews*, 32, 810-853.
- Sharma, S. ve Ghoshal, S. K., 2015, Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications, *Renewable and sustainable energy reviews*, 43, 1151-1158.
- Song, C., Li, B., Ye, K., Zhu, K., Cao, D., Cheng, K., Wang, G. ve Pan, Y., 2017, Investigation of palladium nanoparticles supported on metallic titanium pillars as a novel electrode for hydrogen peroxide electroreduction in acidic medium, *Electrochimica Acta*, 250, 251-258.
- Staffell, I., Scamman, D., Abad, A. V., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shah, N. ve Ward, K. R., 2019, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy & Environmental Science*, 12 (2), 463-491.
- Strickland, K., Pavlicek, R., Miner, E., Jia, Q., Zoller, I., Ghoshal, S., Liang, W. ve Mukerjee, S., 2018, Anion Resistant Oxygen Reduction Electrocatalyst in Phosphoric Acid Fuel Cell, *Acs Catalysis*, 8 (5), 3833-3843.
- Sun, L., He, W., Li, S., Shi, L., Zhang, Y. ve Liu, J., 2018, The high performance mushroom-like Pd@ SnO₂/Ni foam electrode for H₂O₂ reduction in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 395, 386-394.
- Şahin, Ö. G., 2017, Pd/C catalysts synthesized by microwave assisted polyol method for formic acid electro-oxidation.
- Teranishi, T., Hosoe, M., Tanaka, T. ve Miyake, M., 1999, Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (19), 3818-3827.
- Tiwari, P., 2018, Fabrication and Study of Gortex-based Gas Diffusion Electrodes in Hydrogen-Oxygen Fuel Cells and Electrolysers.
- Verma, A. ve Basu, S., 2005, Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell, *Journal of Power Sources*, 145 (2), 282-285.

- Wang, F., Xue, H., Tian, Z., Xing, W. ve Feng, L., 2018, Fe₂P as a novel efficient catalyst promoter in Pd/C system for formic acid electro-oxidation in fuel cells reaction, *Journal of Power Sources*, 375, 37-42.
- Wang, J., 2015, Barriers of scaling-up fuel cells: Cost, durability and reliability, *Energy*, 80, 509-521.
- Wang, X., Ye, K., Gao, Y., Zhang, H., Cheng, K., Xiao, X., Wang, G. ve Cao, D., 2016, Preparation of porous palladium nanowire arrays and their catalytic performance for hydrogen peroxide electroreduction in acid medium, *Journal of Power Sources*, 303, 278-286.
- Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M. ve Olabi, A.-G., 2016, Advances in stationary and portable fuel cell applications, *International journal of hydrogen energy*, 41 (37), 16509-16522.
- Wu, X. y., Tong, F., Song, T. s., Gao, X. y., Xie, J. j., Zhou, C. C., Zhang, L. x. ve Wei, P., 2015, Effect of zeolite- coated anode on the performance of microbial fuel cells, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90 (1), 87-92.
- Xiao, X., Yang, F., Cheng, K., Wang, X., Zhang, H., Ye, K., Wang, G. ve Cao, D. J. I. J. o. H. E., 2017, Enhanced performance of direct peroxide/peroxide fuel cell by using ultrafine Nickel Ferric Ferrocyanide nanoparticles as the cathode catalyst, 42 (36), 22856-22865.
- Yamada, Y., Fukunishi, Y., Yamazaki, S.-i. ve Fukuzumi, S., 2010, Hydrogen peroxide as sustainable fuel: electrocatalysts for production with a solar cell and decomposition with a fuel cell, *Chemical Communications*, 46 (39), 7334-7336.
- Yamada, Y., Yoneda, M. ve Fukuzumi, S., 2015, High and robust performance of H₂O₂ fuel cells in the presence of scandium ion, *Energy & Environmental Science*, 8 (6), 1698-1701.
- Yang, F., Cheng, K., Liu, X., Chang, S., Yin, J., Du, C., Du, L., Wang, G. ve Cao, D. J. J. o. P. S., 2012, Direct peroxide-peroxide fuel cell-Part 2: Effects of conditions on the performance, 217, 569-573.
- Yang, F., Cheng, K., Xue, X., Yin, J., Wang, G. ve Cao, D. J. E. A., 2013, Three-dimensional porous Ni film electrodeposited on Ni foam: High performance and low-cost catalytic electrode for H₂O₂ electrooxidation in KOH solution, 107, 194-199.
- Yang, F., Cheng, K., Ye, K., Xiao, X., Guo, F., Wang, G. ve Cao, D., 2014, Au-and Pd-modified porous Co film supported on Ni foam substrate as the high performance catalysts for H₂O₂ electroreduction, *Journal of Power Sources*, 257, 156-162.
- Yang, M.-K. ve Yang, H., 2019, Functionalized Carbon Black Supported Silver (Ag/C) Catalysts in Cathode Electrode for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 6 (4), 711-721.
- Yang, Y., Gilliland, S. E., Ghobadi, S., Burkholder, M., Smith, S. E., Gupton, B. F. ve Castano, C. E., 2019, Three dimensional composites of graphene as supports in Pd-catalyzed synthetic applications, *Reaction Chemistry & Engineering*, 4 (1), 90-99.
- Yang, Y., Dong, R., Zhu, Y., Li, H., Zhang, H., Fan, X. ve Chang, H. J. C. E. J., 2020, High-performance direct hydrogen peroxide fuel cells (DHPFCs) with silver nanowire-graphene hybrid aerogel as highly-conductive mesoporous electrodes, 381, 122749.
- Ye, K., Guo, F., Gao, Y., Zhang, D., Cheng, K., Zhang, W., Wang, G. ve Cao, D. J. J. o. P. S., 2015, Three-dimensional carbon-and binder-free nickel nanowire arrays as a

- high-performance and low-cost anode for direct hydrogen peroxide fuel cell, 300, 147-156.
- Yi, L., Song, Y., Yi, W., Wang, X., Wang, H., He, P. ve Hu, B., 2011, Carbon supported Pt hollow nanospheres as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 36 (18), 11512-11518.
- Zabielaitė, A., Balčiūnaitė, A., Šimkūnaitė, D., Lichušina, S., Stalnionienė, I., Šimkūnaitė-Stanyrienė, B., Naruškevičius, L., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., Norkus, E. ve Selskis, A. J. J. o. T. E. S., 2020, High Performance Direct N₂H₄-H₂O₂ Fuel Cell Using Fiber-Shaped Co Decorated with Pt Crystallites as Anode Electrocatalysts, 167 (5), 054502.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burak YAPICI
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya / 09.07.1991
Telefon : +90 543 236 56 01
Faks :
E-Posta : burakyapici91@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Meram Anadolu Lisesi / Meram / Konya			2009
Üniversite	: İstanbul Teknik Üniversitesi / Maslak / İstanbul			2016
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi / Selçuklu / Konya			-

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1. Hilal Demir Kivrak, Ebru Ozkan, **Burak Yapıcı**, Sumeyye Dogan, Shekiba Muhammady, Ozlem Sahin “Bimetallic Particles for Ethanol Electro-oxidation”, 3rd International Hydrogen Technologies Congress, Alanya, Turkey, 15-18 March, 2018.
2. Hilal Kivrak, **Burak Yapıcı**, Ozlem Sahin, “Electrochemical Characterization Of Pd-M (M: Mn, Zn, V, Co) Bimetallic Nanoparticles For Sensor Application” International Symposium for Environmental Science and Engineering Research, Konya, Turkey, May 11-12, 2018.
3. Ozlem Sahin, **Burak Yapıcı**, Hilal Kivrak, “Core-Shell Nanoparticles For Detection Of Hydrogen Peroxide”, International Symposium for Environmental Science and Engineering Research, Konya, Turkey, May 11-12, 2018.

4. **Burak Yapıcı, Hilal Kivrak, Ozlem Sahin**, “Sensitive Hydrogen Peroxide Sensor Based On Bimetallic Catalysts”, ISESER 25-27.05.2019, Konya, Türkiye
5. **Burak Yapıcı, Hilal Kivrak, Ozlem Sahin** “ Hydrogen peroxide fuel cell using core-shell catalysts”, ISESER 25-27.05.2019, Konya, Türkiye

