

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FORMİK ASİT YAKIT PİLİ SİSTEMİNDE KULLANILAN CoAuPd
KATALİZÖRLERİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Çağlar AVCİ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK
II. DANIŞMAN: Dr. Derya DÜZENLİ

VAN- 2018

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FORMİK ASİT YAKIT PİLİ SİSTEMİNDE KULLANILAN CoAuPd
KATALİZÖRLERİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Çağlar AVCİ

VAN- 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK ve Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü'nden (MTA) Dr. Derya DÜZENLİ danışmanlığında, Çağlar AVCI tarafından sunulan “**Formik Asit Yakıt Pili Sisteminde Kullanılan CoAuPd Katalizörlerin Elektrobiriktirme Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2018 tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Suat ŞENSOY

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Çağlar AVCI



ÖZET

FORMİK ASİT YAKIT PİLİ SİSTEMİNDE KULLANILAN CoAuPd KATALİZÖRLERİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AVCI, Çağlar

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Danışman: Dr. Derya DÜZENLİ

Temmuz 2018, 80 sayfa

Burada indiyum kalay oksit (ITO) elektrotlar üzerinde Pd bazlı nanopartikülleri sentezlemek için aşamalı bir elektrobiriktirme tekniği kullanılmıştır. İlk olarak, Pd nanoparçacıklar bir adımla ITO'ya elektro biriktirme tekniğiyle elektrobiriktirilmiştir. Bu işlemden sonra Au, Pd üzerinde elektro biriktirilmiştir. Son olarak, Co aşamalı elektrobiriktirme tekniğiyle, Au ve Pd elektro biriktirme ile ITO elektrot üzerine elektrobiriktirilmiştir. Bu elektrotların karakterizasyonu, X-Işını Difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) teknikleri ile yapılmıştır. XRD desenleri düşünüldüğünde, iyi tanımlanmış ITO pikleri ile yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapısındaki Pd ve Au pikleri açıkça görülebilir. Öte yandan, Co'nun fcc ve altıgensel sıkı istifli (hcp) olmak üzere iki ana kristal yapısının olduğu bildirilmiştir. SEM görüntüleri, bu Pd bazlı elektrotlar için küresel parçacıkların elde edildiğini göstermektedir. Son olarak, bu elektrotların formik asit elektrooksidasyon aktiviteleri değerlendirilmiş ve elektrooksidasyon aktivitelerinin arttığı gözlenmiştir. Sunulan yöntemin, formik asit yakıt hücreleri için elektrot üretiminde umut verici bir gelişme olduğu düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Au, Co, Elektrodpozisyon, Nanopartiküller, Pd, Trimetal, ITO.



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CoAuPd CATALYSTS USED IN FORMIC ACID FUEL CELL SYSTEM BY ELECTRODEPOSITION TECHNIQUE

AVCI, Çağlar

M. Sc. Thesis, Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

2nd Supervisor: Dr. Derya DÜZENLİ

July 2018, 80 pages

Herein, a stepwise electrodeposition technique was used to synthesize the Pd based nanoparticles on indium-tin oxide (ITO) electrodes. First of all, Pd nanoparticles were electrodeposited on ITO via one step electrodeposition technique. Furthermore, Au was electrodeposited on Pd. Finally, Co was electrodeposited on Au and Pd electrodeposited ITO electrode via stepwise electrodeposition technique. Characterization of these electrodes was performed by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electrode Microscopy (SEM) techniques. Considering the XRD pattern, well-defined ITO peaks, Pd, and Au fcc structure peaks are clearly observed for Pd based electrodes. On the other hand, Co has two main crystal structures such as face-centered cubic (fcc) and hexagonal close-packed (hcp) phases. SEM images illustrates that spherical particles were obtained for these Pd based electrodes. Finally, formic acid electrooxidation activities of these electrodes were evaluated and enhanced electrooxidation activities were obtained. The presented method seems to be promising for fabricating electrodes for formic acid fuel cells.

Keywords: Au, Co, Electrodeposition, Nanoparticles, Pd, Trimetallic, ITO.



ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında, her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanlarım Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK'a ve Dr. Derya DÜZENLİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana her türlü konuda destek ve yardımcı olan değerli hocam Arş. Grv. Berdan ULAŞ'a ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve cihazların temininde TÜBİTAK araştırma hibe projesi (proje no:113Z249, proje no:114M156) ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne (proje no: FBA-2016-5214) desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, tez çalışmam süresince de bana gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden dolayı sevgili annem Semra AVCİ ve babam Hüsnü AVCİ başta olmak üzere aileme özel olarak teşekkür ederim.

2018

Çağlar AVCİ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
EKLER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Yakıt Pili	1
1.1.1. Tanımı ve özellikleri	1
1.1.2. Yakıt pilinin tarihi gelişimi	2
1.1.3. Yakıt pilinin diğer güç sistemleri ile karşılaştırılması	5
1.1.4. Yakıt pilinde kullanılan yakıtlar.....	8
1.1.5. Yakıt pilinin yapısı.....	9
1.1.6. Yakıt pilinin çalışma ilkesi.....	10
1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	11
1.2.1. Proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP)	12
1.2.2. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)	13
1.2.3. Eriyik karbonatlı yakıt pili (EKYP)	13
1.2.4. Katı oksitli yakıt pili (KOYP)	14
1.2.5. Alkalin yakıt pili (AYP).....	14
1.2.6. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)	14
1.2.7. Doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP)	15
1.2.7.1. Neden paladyum (Pd) metali kullanılıyor	17
1.2.7.2. Neden paladyum (Pd) modifiye katalizörü kullanılıyor	18
1.2.7.3. Formik asit oksidasyonu (FAO)	18

	Sayfa
1.3. Yakıt Pillerinin Karşılaştırılması	20
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1. Materyal	43
3.2. Yöntem.....	43
3.2.1. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi.....	43
3.2.2. Elektrokimyasal hücreler.....	44
3.2.2.1. Çalışma elektrotu.....	45
3.2.2.1.1. ITO elektrot	45
3.2.2.2. Karşıt elektrot	47
3.2.2.3. Referans elektrot	47
3.3. Deneysel Yöntemler	48
3.3.1. Elektrotların elektrokimyasal ölçümleri.....	48
3.3.1.1. Dönüştürümlü voltametre (CV) tekniği	48
3.3.1.2. Kronoampermetre (CA) tekniği	49
3.3.2. Elektrotların fiziksel karakterizasyonu.....	51
3.3.2.1. X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD) tekniği	51
3.3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği	52
3.4. Elektrotların Hazırlanması	54
3.5. Elektrotların Fiziksel Karakterizasyonu	56
3.6. Elektrokimyasal Ölçümler	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
5. SONUÇ.....	71
KAYNAKLAR.....	73
EKLER	79
ÖZ GEÇMİŞ.....	81

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Klasik çevrim ve yakıt pili teknolojisinin karşılaştırılması.....	6
Çizelge 1.2. Yakıt pilinin avantaj ve dezavantajları	7
Çizelge 1.3. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması	12



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Yakıt pili.....	1
Şekil 1.2. Yakıt pilinin keşfi ve ilk yakıt pili (Kaya ve ark., 2012)	2
Şekil 1.3. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi (http://www.fuelcelltoday.com/history).....	4
Şekil 1.4. Yakıt pili yapısı ve bileşenleri.....	9
Şekil 1.5. Yakıt pilinin çalışma ilkesi.....	11
Şekil 1.6. DFAFC 'nin nasıl çalıştığının şematik gösterimi	16
Şekil 1.7. Bir katalizör parçacığı üzerindeki formik asit dehidrojenasyonunun görüntülenmesi	17
Şekil 1.8. Formik asit oksidasyonunun reaksiyon mekanizması (Zhan.,2008	20
Şekil 3.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal biriktirme sistemi	45
Şekil 3.2. ITO elektrot	46
Şekil 3.3. SnO ₂ ve In ₂ O ₃ kristal yapıları (Ginley, 2010).	46
Şekil 3.4. a) Dönüşümlü voltametrede elektroda uygulanan potansiyel programı b) elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	48
Şekil 3.5. Kronoamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akım zaman değişimi.....	50
Şekil 3.6. Bragg eşitliği (Gülcan, 2012)	52
Şekil 3.7. Elektron demetinin örnek ile etkileşimi	53
Şekil 3.8. Bir SEM cihazının şematik gösterimi	54
Şekil 3.9. Elektrotların hazırlanma aşamaları.....	56
Şekil 4.1. (a) ITO'da Pd elektrokimyasal biriktirme için CV	60
Şekil 4.1. (b) ITO'da Au elektrokimyasal biriktirme için CV	61
Şekil 4.1. (c) ITO'da Co elektro biriktirme için CV	61

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. (d) Au/ITO'da Pd elektro biriktirme için CV	62
Şekil 4.1. (e) 10 mVs ⁻¹ tarama hızında CoAu/ITO elektrotunda Pd elektro biriktirme için CV.....	62
Şekil 4.2. (a) Pd/ITO elektrotlarının XRD desenleri.....	63
Şekil 4.2. (b) AuPd/ITO elektrotlarının XRD desenleri.....	64
Şekil 4.2. (c) CoAuPd/ITO elektrotlarının XRD desenleri	65
Şekil 4.3. (a) Pd/ITO elektrodun SEM görüntüsü	66
Şekil 4.3. (b) AuPd/ITO elektrodun SEM görüntüsü	66
Şekil 4.3. (c) CoAuPd/ITO elektrodun SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.4. 25 °C'de 0.5 M H ₂ SO ₄ içinde ve 10 mVs ⁻¹ tarama hızında Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun dönüşümlü voltamogramları (ileri taramalar gösterildi) 68	68
Şekil 4.5. 25 °C'de 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH içinde Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs ⁻¹).....	69
Şekil 4.6. 25 °C'de 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH içinde Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun kronoamperomogramları (tarama hızı: 10 mVs ⁻¹)	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

°C	Santigrat Derece Sıcaklığı
mM	Milimol
V	Volt
N ₂	Azot gazı
Pd	Paladyum
Co	Kobalt
Au	Altın
Pt	Platin
CO	Karbon monoksit
HCOOH	Formik Asit
PdCl ₂	Paladyum Klorür
AuCl	Altın Klorür
CoCl ₂	Kobalt Klorür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
In	İndiyum
Sn	Kalay

Kısaltmalar

Açıklama

DFAYP	Doğrudan Formik Asit Yakıt Pili
PDMYP	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili

KOYP	Katı Oksitli Yakıt Pili
AYP	Alkalın Yakıt Pili
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
EKYP	Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili
FAO	Formik Asit Oksidasyonu
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Dönüşümlü voltametre
CA	Kronoampermetre
XRD	X-Işını Kırınımı Difraktometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ITO	İndiyum kalay oksit
EO	Elektro Oksidasyon
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
OCV	Açık Devre Potansiyeli

EKLER DİZİNİ

Ek

Sayfa

Ek 1. Yakıt pillerinin karşılaştırılması..... 79





1. GİRİŞ

1.1. Yakıt Pili

1.1.1. Tanımı ve özellikleri

Yakıt pilleri, yakıttaki kimyasal enerjiyi herhangi bir enerji dönüşüm prosesine ihtiyaç olmadan elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştüren sistemlerdir. Yakıt pili, yakıtın kimyasal enerjisinden elektrokimyasal olarak doğrudan elektrik üretir. Ayrıca yakıt pilleri hareketli parça içermeyen, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Yakıt pillerinde enerji üretimi için elektrokimyasal tepkimeler kullanıldığından, bu piller geleneksel pillere benzetilebilir. Ancak yakıt pillerini geleneksel pillerden ayıran en belirgin özellik; şarj edilmelerine gerek olmadan, yakıt beslendiği sürece, sürekli olarak enerji üretebilmeleridir (Kaya ve ark., 2012).



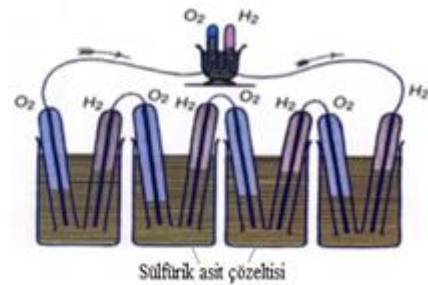
Şekil 1.1. Yakıt pili (<http://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-stack>).

Yakıt pilleri; fosil yakıtların (kömür, petrol, doğal gaz vb.), kimyasal ürünlerin (formik asit, metanol vb.), alternatif kaynakların (biyogaz, atık malzemeler vb.) veya bir dönüştürücü yardımıyla elde edilen hidrojenin veya doğrudan hidrojenin, oksijen ile kimyasal tepkimesiyle elektrik üreten güç sistemleridir. Tek bir yakıt pili, yakıt hücresinde oluşan gerilim 1 Volt'un altında olduğundan çok sayıda hücre seri olarak bağlanarak yüksek gerilim seviyelerine ulaşabilir. Seri olarak bağlanmış yakıt pillerinin

sayısı, uygulamanın özelliğine bağlı olarak değişir. Bu esnekliği sayesinde yakıt pilleri, diz üstü uygulamalarda, taşıtlardan merkezi elektrik üretim tesislerine kadar değişen birçok farklı uygulamalarda kullanılır (Kaya ve ark., 2012).

1.1.2. Yakıt pilinin tarihi gelişimi

Yakıt pillerinin ilkesinin keşfinin kime ait olduğu belirsizdir. Amerikan Enerji Dairesinin vermiş olduğu bilgiye göre (Şekil 1.2.a), yakıt pillerinin ilk bilimsel çalışması 1838 yılında Alman kimyager Christian Friedrich Schönbein tarafından yürütülmüş ve çalışmanın sonuçlarını 1839 Ocak sayılı Fizik dergisinde yayınlanmıştır. Hidrojen yakıt pili kavramını ise ilk kez Sir William Robert Grove (Şekil 1.2.b) tarafından geliştirilmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisindeki bir uca iki platin elektrot daldıran Grove, oksijen ve hidrojen depolarındaki diğer iki uç ayrı ayrı yalıtılmış durumda iken, elektrotlar arasından sabit akım geçtiğini bulmuştur (Şekil 1.2.c). Yalıtılmış durumda olan depolama ünitelerinde gazla beraber su da mevcuttur. Grove, akım geçtikçe, her iki tüpteki su düzeyinin arttığını tespit etmiştir. Bir sonraki aşamada, yüksek gerilim düşmesi için, seri olarak birbirine bağlı elektrot çiftlerinin oluşturmak için ve gaz aküsü diye isimlendirilecek olan ilk yakıt pili geliştirilecektir.

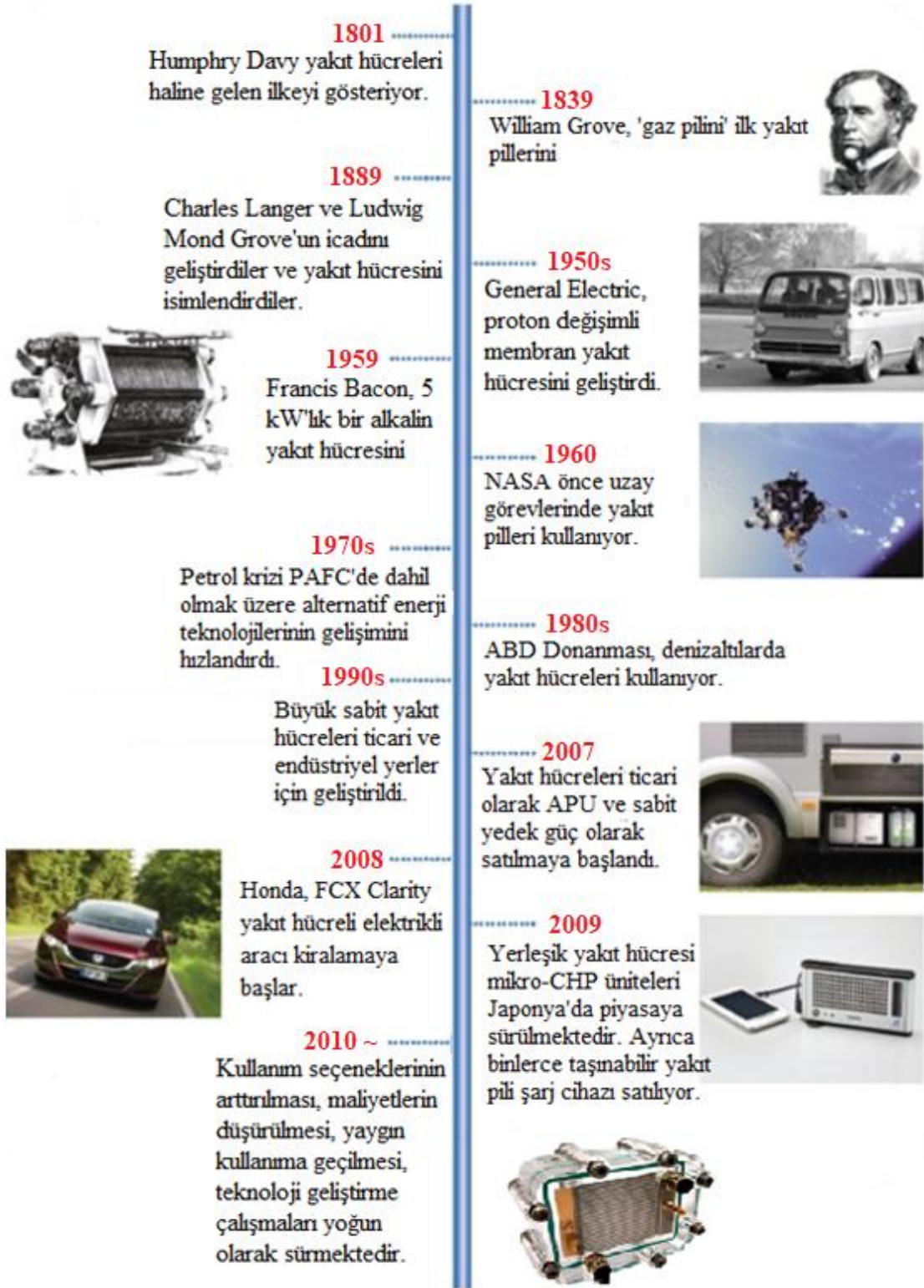


(a) Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) (b) Sir William Robert Grove (1811-1896) (c) İlk Yakıt Pili

Şekil 1.2. Yakıt pilinin keşfi ve ilk yakıt pili.

1838 yılında yakıt pilinin temel ilkesini İsveçli bilim adamı Christian Schönbein keşfetmiştir. 1839 yılında ise Sir William Grove tesadüfen ilk yakıt pilini, suyun elektrolizinin tersi ilkesine bağlı olarak keşfetmiştir.

Cambridge Üniversitesi'nde 5 kW gücündeki ilk alkali yakıt pilini Francis Bacon 1950 yılında tanıtmıştır. Bu yakıt pilinin geliştirilmesinin başarılı olmasının ardından, NASA uzay araçlarına elektrik üretimi için sistemin daha basit haline ihtiyaç duymuştur. 1960'lı yılların başlangıcında, araştırma/geliştirme çalışmaları, durağan güç uygulamaları ve ulaşım alanında kullanılmak üzere değişik yakıt pillerinin geliştirilmesine yönelilmiştir. NASA uzay araştırmaları için 1970 yılında, akü gibi herhangi bir yedek güç kaynağı ihtiyaç olmadan güvenilir bir yedek güç kaynağı sağlamak için, 12 kW gücünde alkali yakıt pilini geliştirmiştir. Yakıt pilleri araştırma/geliştirme çalışmaları için ABD, Kanada ve Japonya'da çok fazla miktarlarda ödenekler ayrılmaktadır. Yüksek tasarım maliyetlerinden dolayı yakıt pilleri, birçok ülkede bu gelişmelerden 50 yıl sonra dikkate alınmıştır. Güç dönüştürme cihazlarının geliştirilmesinden sonra, yakıt pillerinin yüksek tasarım maliyetlerinin azaltılmasına yönelik araştırma/geliştirme çalışmaları halen sürdürölmektedir. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi Şekil 1.3'de verilmiştir (Kaya ve ark., 2012).



Şekil 1.3. Yakıt pillerinin tarihsel gelişimi (<http://www.fuelcelltoday.com/history>).

1.1.3. Yakıt pilinin diğer güç sistemleri ile karşılaştırılması

Çevre kirliliğine neden olan ve sınırlı sayıda bulunan fosil yakıtlardan dolayı elektrik enerjisi üretmek için farklı çevreci, yüksek verimli alternatiflere yönelim büyük önem arz etmektedir. Bu nedenden dolayı, yakıt pilleri en elverişli enerji kaynağı olarak ilgi çekmektedir. Fakat yüksek performansa sahip, uzun ömürlü ve düşük maliyetli yakıt pili malzemelerinin üretimi sorun teşkil etmektedir.

Dağınık güç üretim sistemleri, merkezi veya uzak yerleşimlerden daha çok, tüketicilerin yakınına kurulmuş olan küçük ölçekli güç üretimi anlamını taşımaktadır. Enerji iletim, dağıtım ve dönüşümü işlemlerinde önemli miktarda enerji kaybı gerçekleşmektedir. Bu dağınık güç üretim sistemlerinin önemli özellikleri şunlardır:

- Tasarım maliyetleri azalır,
- Uzun mesafelere iletim ve dağıtım sırasında gerçekleşen kayıplar azalır.

Farklı dağınık güç üretim sistemleri arasında, ısı ve güç üretebilme özellikleri ve kapasiteleri nedeniyle, yakıt pilleri önemli bir yere sahiptir. Geleneksel ısı motorları, mekanik enerjinin dönüşümü ilkesine göre kimyasal enerjiden elektrik ürettiklerinden dolayı yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında, ısı motorlarının verimleri daha düşüktür. Yakıt pilleri, herhangi bir mekanik enerji dönüşüm sistemine ihtiyaç olmadan, yakıt olduğu sürece uzun süre çalışabilirler.

Yakıt tarafından kimyasal biçimde depolanmış olan enerji, elektrokimyasal bir işlem sonucunda, direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıtta kimyasal biçimde depolanan enerji yanma tepkimesi ile ısı enerjisine ve daha sonra ısı enerjisi Rankine Çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülürken, Carnot Çevrimi sınırı aşılamamakta, mekanik enerji jeneratörle elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır. Böylece hem verim düşmekte hem de kalabalık bir makine topluluğu gerekmekte ve çevre aşırı kirletilmektedir. Oysa, hareketli parçası bulunmayan, yapısına göre 80-1000 °C arasındaki sıcaklıkta çalışabilen, çok az gürültü seviyesine sahip olan yakıt pili, kompakt yapısı ile ideal bir çevrim aracıdır. Isıl sistemlerdeki elektrik üretiminde verim % 35-40 civarındayken, yakıt pili sistemlerinde % 70'e yakın verimle çalışılmaktadır (Kaya ve ark., 2012).

Yakıt pillerinin verimleri, diğer dağınık güç üretim sistemleri (pistonlu motor, türbin-jeneratör, fotovoltaik (PV), rüzgâr türbini) ve geleneksel sistemler ile karşılaştırıldığında devamlı yüksektir. Kojenerasyon uygulamaları ile yakıt pillerinin

verimleri daha da arttırılabilmektedir. Geleneksel ve diğer dağınk güç üretimi sistemleri ile karşılaştırıldığında yakıt pillerinin başlıca üstünlükleri aşağıdaki gibidir:

- ✓ Enerji verimleri yüksektir,
- ✓ Emisyon oluşturmazlar,
- ✓ Modüler bir yapıya sahiptirler,
- ✓ İstenilen ölçeklerde ve hızlı bir şekilde tasarımlanabilirler,
- ✓ Kojenerasyon için kullanılır,
- ✓ SO_X ve NO_X emisyonları daha düşüktür,
- ✓ Gürültü ve çevre kirliliğine neden olmazlar,
- ✓ Hareketli parça bulundurmazlar ve bu özelliğinden dolayı yakıt pillerinde eksik yanma gibi bir durum yoktur.

Klasik çevrim ve yakıt pili teknolojisi Çizelge 1.1’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.1. Klasik çevrim ve yakıt pili teknolojisinin karşılaştırılması

Klasik Çevrim Teknolojisi				
Kimyasal Enerji	⇒	Isı Enerjisi	⇒	KLASİK ÇEVİRİM
			⇒	Mekanik Enerji
			⇒	Elektrik
<ul style="list-style-type: none"> • Düşük verime sahiptir. • Kalabalık bir makine topluluğu gerektirir. • Çevre kirlenme potansiyeli yüksektir. 				
Yakıt Pili Teknolojisi				
Kimyasal Enerji	⇒	YAKIT PİLİ	⇒	Elektrik
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Oldukça yüksek verime sahiptir. ✓ Yakıt beslendiği sürece elektrik üretilebilir. ✓ Yakıtlardan direkt olarak elektrik üretilir. 				

Yakıt pillerinin bazı avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Yakıt pilinin avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek enerji verimine sahiptir. ✓ Hareketli parçaları yoktur. ✓ Modüler yapıya sahiptir ve boyutları küçüktür. ✓ Değişik büyüklük/boyutlarda tasarlanabilir. ✓ Yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir. ✓ Yakıt olarak saf hidrojenin yanı sıra; doğal gaz, formik asit, metanol, etanol, lpg, borhidrür veya kömür gazları kullanılabilir. ✓ Katı atık sorunları yoktur. ✓ SO_x ve NO_x emisyonları düşüktür. ✓ Kojenerasyon olanağı sağlar. ✓ Gürültü ve çevre kirliliği olmaz. ✓ Yakıt ve yerleşim esnekliğinden dolayı gerekli her yerde kullanılabilir. ✓ Kesintisiz güç sağlayabilir. ✓ Güvenli sistemlerdir. ✓ İşletim özellikleri uygulamada kolaylıklar sağlamaktadır. ✓ Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maliyeti halen yüksektir. Diğer güç üreten sistemlerden daha pahalı bir sistemdir. ▪ Güç üretim endüstrisi için alışılmış bir teknoloji değildir. ▪ Kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir. ▪ Uygulamaların tam verimle gerçekleştirilmesi için uzun zamana ihtiyaç vardır. ▪ Hidrojen, metanol vb. gibi bazı yakıt türleri için bir dağıtım altyapısı bulunmamaktadır. ▪ Hidrojen güvenliği sağlanması gereklidir. ▪ Büyük hacimde ya da ağırlıkta yakıt depolama gereksinimine ihtiyaç vardır. ▪ Kullanım ömürleri tam olarak bilinmemektedir.

1.1.4. Yakıt pilinde kullanılan yakıtlar

Sabit veya mobil uygulamaları bulunan yakıt pilleri, birkaç watt'tan (W) megawatt (MW) düzeyine kadar güç üretebilmekte ve farklı yakıtlar kullanılmaktadır. Metanol, etanol, doğal gaz, hidrojen ve formik asitin (HCOOH) yakıt olarak kullanıldığı yakıt pillerinde, verimi en yüksek olan yakıt hidrojenidir ve hidrojenin kullanılmasının avantajları oldukça yüksektir. Hidrojenden tepkime sonucunda su buharı çıkarken, diğer yakıtlardan CO₂'de çıkmaktadır. Yakıt pilinde kullanılan yakıtların seçiminde aşağıdaki faktörler dikkate alınır:

- ✓ Yakıtın fiyatı
- ✓ Yakıtın kullanılabilirliği
- ✓ Yakıtın enerji içeriği
- ✓ Yakıtın depolama, taşıma ve kullanım kolaylığı

Yakıt pillerine yakıt beslemesi doğrudan ve dolaylı besleme olmak üzere iki şekilde yapılır. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı ve formik asit yakıt piline doğrudan beslenerek kullanılmaktadır. Kömür, metanol, etanol, amonyak ve hidrokarbonlardan oluşan yakıtlar, yakıt piline dolaylı olarak beslenir. Yakıtın dolaylı olarak beslenildiği yakıt pillerinde bir ön işlem uygulanır ve dolaylı olarak yakıt beslemede şu ön işlemler uygulanılmaktadır:

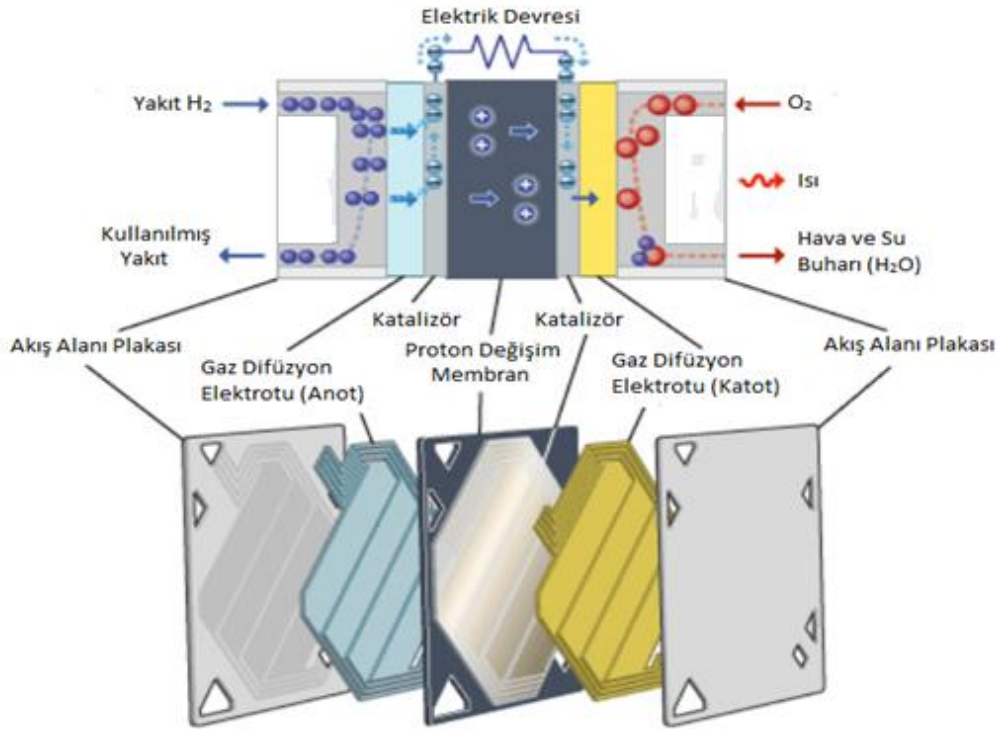
- Reformlama
- Katalitik reformlama
- Isıl parçalama
- Kısmi oksidasyon

1.1.5. Yakıt pilinin yapısı

Yakıt pili temel olarak:

- Anot (negatif elektrot),
- Katot (pozitif elektrot) ve bu iki elektrot arasında kalan
- Elektrolitten (değişim zarı) oluşmaktadır.

Yakıt pillerinde, iki ince elektrot arasına elektrolit konular. Anot elektrotu yakıt elektrotu, katot elektrotu ise oksijen elektrotu olarak adlandırılır. Elektrolit olarak yakıt pilinde; fosforik asitli, katı oksitli, ergimiş karbonatlı, proton değişim membranlı (PEM), KOH ve polimer gibi elektrolitler kullanılabilir. Elektrolit seçiminde: pilin çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, reaktanların cinsi ve safsızlıklar gibi etmenler dikkate alınır. Gözenekli/gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir. Değerli katalizörlerle aktifleştirilmiş karbon yapıları elektrotlar ekonomik olup, az yer kaplarlar.



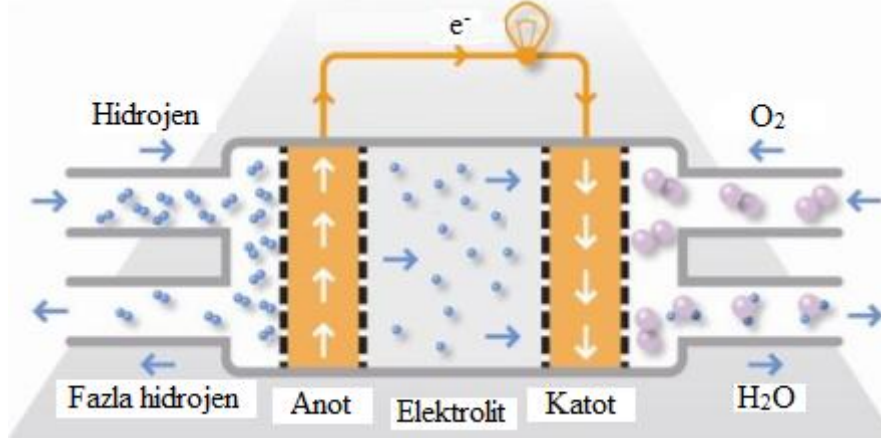
Şekil 1.4. Yakıt pili yapısı ve bileşenleri.

Yakıt pillerinin çeşitleri ve çalışma sıcaklıkları kullanılan elektrolite göre değişiklik gösterebilir. Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde, kısıtlamalara neden olan en önemli etmen, seçilen malzemenin sisteme uyumluluğudur. Seçilen malzeme çok uzun süre kararlı kalacak şekilde olmalıdır. Yakıt pillerindeki enerji kaybının malzeme seçimiyle ilişkisi, etkinlik belirleyen polarizasyon grafikleri yardımıyla belirlenir. Yakıt pilinde verim, çalışma sıcaklığı ve maddelerin kısmi basınçlarının artırılmasıyla gerçekleştirilir.

Tek bir yakıt pilinden elde edilen gerilim (PEM yakıt pili için yaklaşık 0.7 V) ve güç değerleri çok düşüktür. Bu nedenle, istenilen gerilim ve güç değerlerine ulaşabilmek için, yakıt pilleri birbirine seri veya paralel bir şekilde bağlanır. Bu tür bağlanma ile oluşan yapıya yakıt pili modülü adı verilir (Kaya ve ark., 2012).

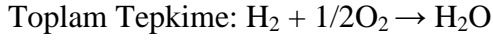
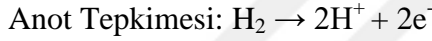
1.1.6. Yakıt pilinin çalışma ilkesi

Bir tepkimenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkaran sistemler yakıt pili olarak tanımlanabilir. Yakıt pili, kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştürür. Şekil 1.5'de yakıt pilinin çalışma ilkesi gösterilmiştir. Yakıt pili her iki tarafında elektrotlarla temas halinde olan bir elektrolitten oluşur. Anotta sürekli olarak hidrojen yakıtı, katotta ise sürekli olarak oksidan veya havadaki oksijen beslenir. Hidrojen yakıtı, anot ucunda, pozitif veya negatif iyonlara ayrışır. Aradaki elektrolit zar sadece pozitif iyonların anottan katoda akışına olanak sağlar ve elektronlar için yalıtıcı olarak işlev yapar. Sistemin kararlı duruma gelebilmesi için bu elektronların, elektrolitin diğer tarafında yeniden birleşmesi gerekmektedir.



Şekil 1.5. Yakıt pilinin çalışma ilkesi.

Serbest elektronlar, harici bir elektronik devre aracılığıyla katot elektrot tarafına hareket ederler. Pozitif ve negatif iyonlar, katotta yeniden birleşerek bazı yan ürünler oluşur. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri, genel olarak aşağıdaki özelliklere göre sınıflandırılabilir:

- Yakıt ve oksitleyicinin bileşimi
- Yakıtın doğrudan veya dolaylı beslenmesi
- Kullanılan elektrot ve elektrolit cinsi
- Çalışma sıcaklığı

Yakıt pilleri günümüzde daha çok bu sınıflandırma yerine, elektrolit kısmını oluşturan malzeme cinsine göre farklı tiplere ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma temel çalışma prensibini etkilemez ancak performansları, çalışma koşulları ve uygulama alanlarının değişmesine neden olmaktadır. Yakıt pillerinin elektrolit ve çalışma

sıcaklıklarına bağlı olarak sınıflandırılması Çizelge 1.3'de verilmiştir (Kaya ve ark., 2012).

Çizelge 1.3. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması

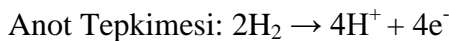
Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (°C)
Alkalin yakıt pili (AYP)	KOH	50-200
Proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP)	Polimer	50-100
Doğrudan metanol kullanılan yakıt pili (DMYP)	Sülfürik asit veya Polimer	60-200
Fosforik asit yakıt pili (FAYP)	Orto fosforik asit	>>200
Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)	Li ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	>>650
Katı oksit yakıt pili (KOYP)	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃ (YSZ)	800-1000

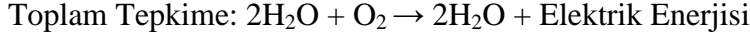
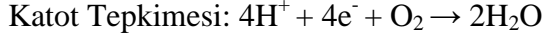
En önemli parametresi çalışma sıcaklığı olan yakıt pili, bu parametreye bağlı olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

- Düşük (50-250 °C) sıcaklıklarda çalışan yakıt pilleri: PDMYP, FAYP, FAYP, DFAYP
- Yüksek (650-1000 °C) sıcaklıklarda çalışan yakıt pilleri: EKYP, KOYP

1.2.1. Proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP)

Proton değişim membranlı yakıt pillerinde elektrolit olarak katı polimer membran (nafion membranı) kullanılır ve göreceli olarak düşük sıcaklıkta (50-100 °C) çalışır. Enerji çıkışını hızlı değiştirebilmesi ve enerji yoğunluğunun yüksekliğinden dolayı otomobil uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Yakıt olarak saf hidrojen kullanılırken, oksidan olarak havadaki oksijen kullanılır. Verimi % 40 civarındadır. Ulaşım, ticaret, endüstri, konutlar, banka ve hastanelerin acil servisleri gibi uygulama alanları vardır. Aşağıda PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.





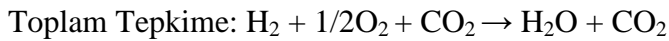
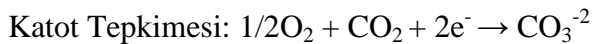
1.2.2. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pillerinde elektrolit olarak sıvı fosforik asit (H_3PO_4) kullanılır ve çalışma sıcaklığı $205\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Ticari olarak en çok geliştirilen yakıt pildir ve yakıt olarak saf olmayan hidrojen kullanılabilir. Oksidan olarak havadaki oksijenin kullanıldığı bu yakıt pilinin verimi % 40'dır. Başlıca uygulama alanları ulaşım, kojenerasyon ve taşınabilir güç olarak sıralanabilir. Fosforik asit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



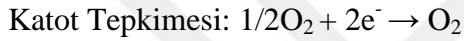
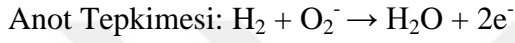
1.2.3. Eriyik karbonatlı yakıt pili (EKYP)

Eriyik karbonatlı yakıt pillerinde erimiş karbonat tuz karışımından oluşan bir elektrolit (alkali karbonatlar) kullanılmaktadır ve çalışma sıcaklığı $650\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındadır. Yakıt olarak hidrojen, karbon monoksit, doğal gaz ve çöp gazı kullanılırken oksidan olarak havadaki oksijen kullanılır. Verimi % 40-65 civarında olan eriyik karbonatlı yakıt pillerinin en önemli dezavantajı uzun ömürlü olmamasıdır. Ayrıca elektrik santrallerinde yaygın olarak kullanılır. Bu tip yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



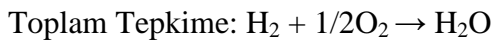
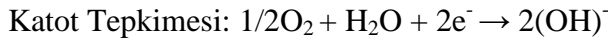
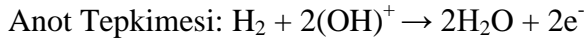
1.2.4. Katı oksitli yakıt pili (KOYP)

Katı oksitli yakıt pillerinde elektrolit olarak erimiş alkali metal karışımı kullanılır ve bu yakıt pilleri 800-1000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklarda çalışır. Yüksek çalışma sıcaklıkları gerektiğinden endüstriyel elektrik santrallerinde kullanılır. Yakıt olarak H₂, CO, CH₄ ve diğer hidrokarbonlar kullanılırken, oksidan olarak havadaki oksijen kullanılır. Verimliliği % 60-70 olan katı oksit yakıt pillerinin uygulama alanları konutlar, güç tesisleri, ticari kojenerasyon ve taşınabilir güç sistemleri olarak sıralanabilir. Katı oksitli yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



1.2.5. Alkalin yakıt pili (AYP)

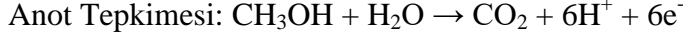
Alkalin yakıt pillerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanılır ve çalışma sıcaklığı; 50-200 °C aralığındadır. Karbon kirliliğine duyarlı olduğundan yakıt olarak saf hidrojen ve oksidan olarak oksijen gerektirir. Verimliliği % 40-80 civarındadır. Hidrojen ve oksijen arıtma işlemi oldukça pahalıdır. Ağırlıklı olarak askeri amaçlar için ve uzay programlarında kullanılır. Alkalin yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



1.2.6. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

Doğrudan metanol yakıt pillerinde elektrolit olarak katı polimer membran kullanılır ve çalışma sıcaklığı 60-200 °C aralığındadır. Metanol herhangi bir işleme tabi

tutulmaksızın doğrudan beslenmektedir ve genellikle sisteme metanol su karışımı gönderilir. Yakıt olarak metanol kullanılırken, oksidan olarak havadaki oksijen kullanılır. Verimliliği % 40 seviyesindedir. Bilgisayar ve diğer taşınabilir cihazlarda kullanılabilir. Direkt metanol yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



1.2.7. Doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP)

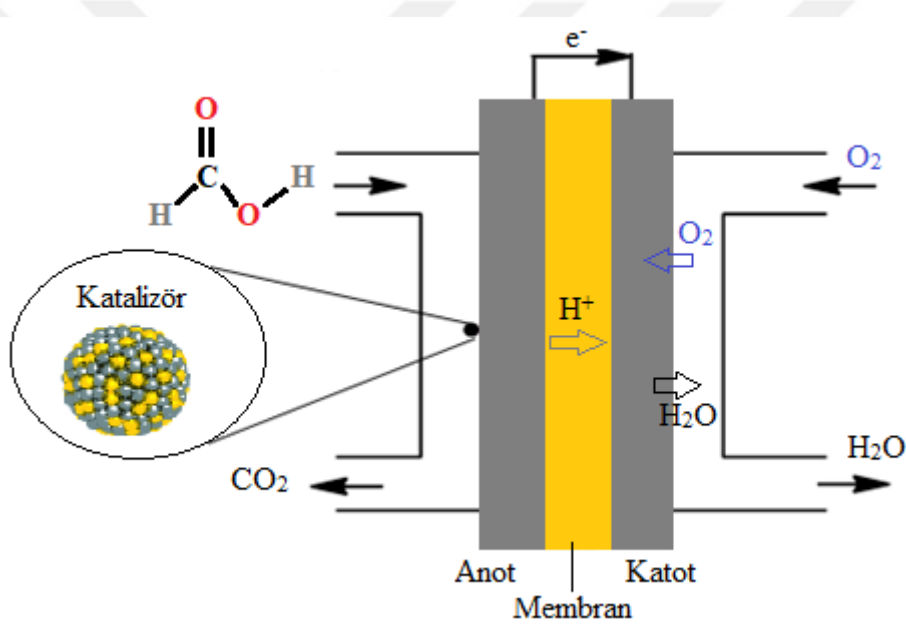
Yakıt olarak kullanılan, küçük organik moleküllerden oluşan formik asit (HCOOH), reformlama ihtiyacı olmadan, doğrudan anot elektrotuna gönderilir. Kimyasal tepkime anotta, formik asidin karbondioksit ve suya oksidasyonu şeklinde gerçekleşirken katotta, zarin karşısındaki hidrojen iyonları oksijen ile birleşerek su oluşur. Doğrudan formik asit yakıt pili, 60 °C çalışma sıcaklığında 0.55 V açık devre gerilimi üretir ve bu değer, Gibbs serbest enerjisi tarafından verilen, 1.45 V teorik değeri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Ayrıca katalizör olarak platin (Pt) kullanılarak yükleme koşulları süresince yüksek elektrokimyasal aşırı gerilim nedeniyle bu teknoloji önceden dikkate alınmamıştır. Illinois Üniversitesi'nde Richard Masel grubu, yakıt pili verimini arttırmak için paladyum (Pd) kullanmıştır (Kaya ve ark., 2012).

DFAYP'de yaygın olarak, telefon veya taşınabilir bilgisayarlar gibi, hareketli elektronik cihazlarda kullanılır. Doğrudan formik asit yakıt pilinin başlıca üstünlüğü, formik asidin (HCOOH) polimere geçmesidir. Bu özellik nedeniyle, metanol (~% 6) ile karşılaştırıldığında, konsantrasyon verimi ~% 20-40 yüksektir. Bununla birlikte, güç yoğunlukları 17 mW/cm² değerinde olup, çok düşüktür. Bu yakıt pilleri, doğrudan metanol yakıt pili ile karşılaştırıldığında, önemli üstünlükleri vardır:

- ✓ Formik asidin depolanması, hidrojene kıyasla çok basit ve daha emniyetlidir.

- ✓ Oda sıcaklığında sıvı durumda olduğundan, yüksek basınç veya düşük sıcaklıklar gerekli değildir.
- ✓ Doğrudan formik asit yakıt pili, hidrojen yakıt pilleri ve doğrudan beslemeli metanol yakıt piline göre daha yüksek elektromotor güce sahiptir.

Doğrudan formik asit yakıt hücreleri (DFAYP'ler) son zamanlarda potansiyel enerji kaynakları olarak muazzam araştırma ilgisini çekmiştir (Yu ve ark. 2011; Morales-Acosta ve ark., 2010). Formik asit (FA, HCOOH), yüksek enerji yoğunluğu, mükemmel kararlılık, daha az toksisite ve nafion membranı ile metanol'den (CH₃OH) daha düşük çapraz geçiş nedeniyle umut verici bir alternatif yakıttır (Whang ve ark., 1996).

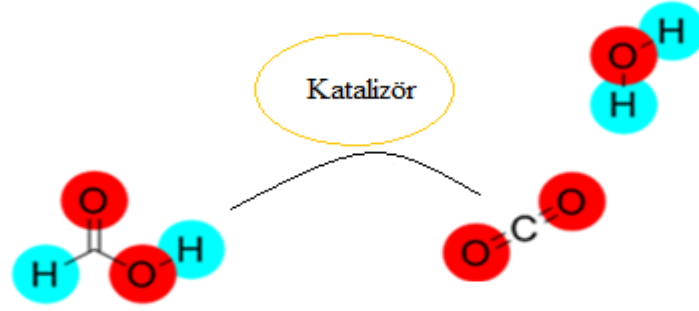


Şekil 1.6. DFAFC 'nin nasıl çalıştığının şematik gösterimi.

Metal katalizörlerin varlığında formik asit (HCOOH),

- anotta dehidrojenasyon ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) ve
- dehidrasyon ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) yolları ile

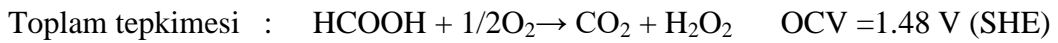
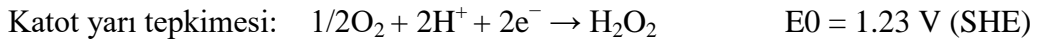
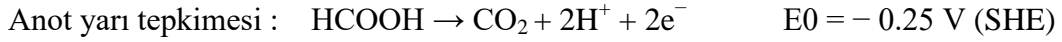
katalitik olarak ayrıştırabilir (Şekil 1.7). Bununla birlikte, formik asit (HCOOH) dehidrasyonuyla üretilen zehirli karbon monoksit (CO), PDMYP'deki Pt katalizör aktivitesini önemli ölçüde azaltır (Whang ve ark., 1996).



Şekil 1.7. Bir katalizör parçacığı üzerindeki formik asit dehidrojenasyonunun görüntülenmesi.

Pd katalizörleri, formik asit elektrooksidasyonu (FAEO) için Pt katalizörleri ile karşılaştırıldığında üstün performans sergilemektedirler, çünkü FAEO, esas olarak üretilen daha az zehirlenme türü ile CO₂ oluşturmak üzere Pd katalizörü üzerinde doğrudan bir hidrojen giderme reaksiyon mekanizması yoluyla ilerlemektedir (Lu ve ark., 2014).

Direkt formik asit yakıt pilinin anot ve katot yarı reaksiyonları ve tam reaksiyonları şöyle tanımlanmıştır:



Formik asit yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel anot ve katotta kullanılan değerli metal katalizörlerinin (Pd, Pt, Au.. vb.) yüksek maliyetleri ve bu katalizörlerin yakıt pilinin çalışma sıcaklıklarında oluşan karbon monoksit (CO) gibi ara ürünlerin yüzeye adsorplanması ile zehirlenmesidir.

1.2.7.1. Neden paladyum (Pd) metali kullanılıyor

Pd ve Pd esaslı malzemeler formik asit elektrooksidasyonu (FAEO) üzerindeki üstün katalitik aktiviteleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir (Lu ve ark., 2014). Doğrudan formik asit yakıt pilinin (DFAYP) geliştirilmesinde kısıtlayıcı etkenlerden

birisi anot katalizörü olarak kullanılan paladyum (Pd) katalizörün istenmeyen reaksiyonu (CO ara ürününün yüzeyde oluşumu ve CO₂ ürününe dönüşümü) kısmi olarak teşvik etmesidir. Bu durum, DFAYP'nin güç yoğunluğunun ve uzun vadedeki kararlılığının azalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden, Pd metalinin elektro katalitik özelliklerinin ayarlanması sayesinde CO oluşumu reaksiyonu gerçekleşmez buna bağlı olarak DFAYP'nin güç yoğunluğunu ve uzun vadedeki kararlılığını artırılabilir.

Paladyum (Pd) metalinin diğer önemli özellikleri ise:

- ✓ Mükemmel bir katalitik aktivite özelliği gösterir,
- ✓ Aşınmaya karşı son derece dayanıklıdır ve
- ✓ Yüksek sıcaklıkta kimyasal olarak etkilenmez.

1.2.7.2. Neden paladyum (Pd) modifiye katalizörü kullanılıyor

Paladyum (Pd) yüzeyindeki zehirlenmeyi engellemek amacıyla yapılan çalışmalarda Pd iki metali Au-Pd, Pd-Mo, Pd-Ta, Pd-V, Pd-Nb, Pd-Ti, Pd-Hf, Pd-Zr, Pd-Cr, Pd-W, Co-Pd modifiye nano katalizörlerin etkisi araştırılmış ve paladyum yüzeyindeki zehirlenme oluşumunun bu modifikasyonla azaldığı görülmüştür.

1.2.7.3. Formik asit oksidasyonu (FAO)

Doğrudan sıvı yakıt hücrelerin kısa bir zaman içinde günlük hayatta daha yaygın kullanılacağı öngörülmektedir. Özellikle insanlar için vazgeçilmez bir unsur haline dönüşen cep telefonu ve dizüstü bilgisayarların enerji ihtiyaçlarının yakın gelecekte doğrudan sıvı yakıt hücreleri ile karşılanacağı düşünülmektedir. Bu doğrultuda birçok sıvı yakıt hücresi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle Metanol yakıt hücreleri üzerinde yoğunlaşan çalışmaların yanı sıra son zamanlarda formik asit yakıt hücreleri temelli çalışmalar da yaygın bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Rice ve ark., 2008). Formik asit yakıt hücrelerine karşı artan bu ilgi, doğrudan metanol yakıt hücrelerinin varolan bazı dezavantajlarına (toksikite, reaksiyonun yeterince hızlı olmaması ve hücre içinde membrandan difüzyonu) ve formik asit yakıt hücrelerinin buna karşılık gelen bazı avantajlarına (membrandan daha düşük geçiş hızına, açık devre potansiyelinin

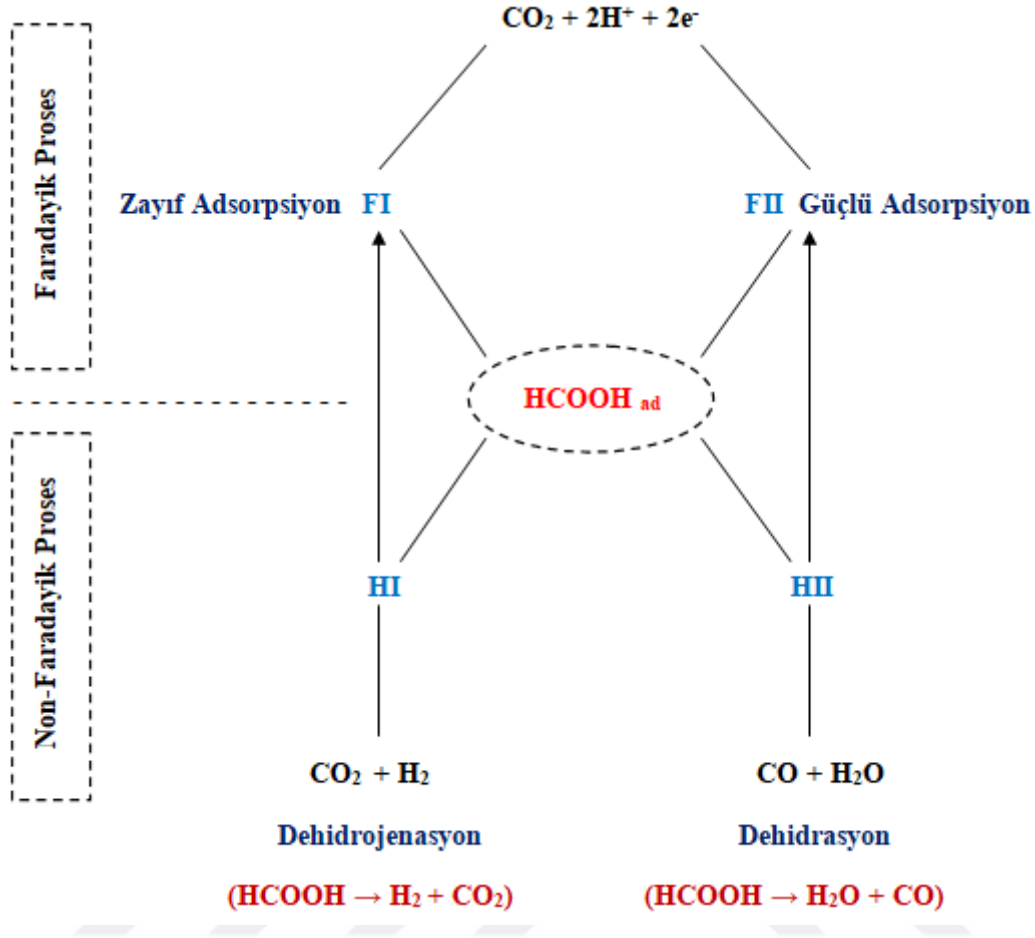
yüksekliğine, taşınım kolaylığı ve kolay depolama gibi) atfedilmektedir (Zhu ve ark., 2002).

Katalizör yüzeyinde meydana gelen metanol oksidasyonunun hızı, formik asite göre daha azdır. Bunun en önemli nedeni formik asitin yüksek elektromotor kuvvetine ve daha basit bir molekül yapısına sahip olması olarak gösterilmektedir. Bu özellikler formik asit yakıt hücrelerine çok daha yüksek güç yoğunluğu imkânı sağlamaktadır. Metanole göre spesifik enerji yoğunluğu daha düşük olmasına rağmen formik asit güçlü elektrolit özelliğiyle proton transferi konusunda önemli avantajlar sunar (Chen ve ark., 2004).

Formik asit (HCOOH), yukarıda değinilen bu avantajlarından dolayı elektrokoksidasyon temelli birçok araştırmanın konusu olmuştur. Bu çalışmalarda kullanılan mekanizmalar şekil 1.8'de belirtilmiştir (Zhan., 2008).

Şekilde yüzeye adsorblanmış halde bulunan ve FI, FII, HI ve HII olarak simgelenen ara ürünler; elektrot, malzeme cinsi, potansiyel ve sıcaklık parametrelerine göre değişmektedir. Faradayik mekanizmanın geçerli olduğu bölümde söz konusu işlem dehidrojenasyon yoluyla meydana gelen zayıf adsorbe türler ve formik asidin dehidrasyonu ile oluşan, zehirleyici etkisi bulunan daha güçlü adsorbe türler üzerinden yürümektedir.

Faradayik kısım incelendiğinde, iki farklı yolun olduğu görülmektedir. Bunlardan ilki, dehidrojenasyonla oluşan zayıf adsorbe türler üzerinden, diğeri de formik asidin dehidrasyonu ile oluşan güçlü, zehirleyici adsorbe türler üzerinden gitmektedir. FII, CO_{ad} veya COH_{ad} gibi türleri kapsarken; FI'de HCOO_{ad} gibi türleri kapsamaktadır (Zhan., 2008).



Şekil 1.8. Formik asit oksidasyonunun reaksiyon mekanizması (Zhan., 2008).

1.3. Yakıt Pillerinin Karşılaştırılması

Başlıca 7 tip yakıt pili; kullanılan yakıt, elektrolit malzemesi, maliyet, üstünlükleri/olumsuzlukları ve kullanım alanları dikkate alınarak ek 1'de karşılaştırılmıştır. Ek 1'den izleneceği gibi, çalışma sıcaklıklarının düşük olması ve hızlı bir şekilde çalışmaya başlamaları nedeniyle, konutlar ve ticari uygulamalar için en uygun yakıt pili proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP)'dir. Bununla birlikte, orta ve büyük güçlü uygulamalar için en iyi seçim eriyik karbonatlı yakıt pili (EKYP) ve katı oksitli yakıt pili (KOYP)'dir. Bütün yakıt pilleri arasında en yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pili KOYP'dir. KOYP'nin; verimi yüksektir, içsel reformlama özelliği vardır ve kojenerasyon uygulamalarında yan ürün olarak yüksek kaliteli ısı açığa çıkar. Bu özellikleri nedeniyle, kojenerasyon uygulamalarında sistem verimi % 70 gibi yüksek

bir düzeye ulaşır ve sera gazı emisyonları düşüktür. En önemli olumsuzluğu başlangıç maliyetinin yüksek olmasıdır. Doğrudan formik asit yakıt pilinin (DFAYP) başlıca özelliği formik asidin polimere geçmesidir. Bu özelliği sayesinde, metanol ile karşılaştırıldığında konsantrasyon verimi yüksektir. Formik asit yakıt pili yaygın olarak, telefon veya taşınabilir bilgisayarlar gibi, elektronik cihazlarda kullanılır.





2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Bu çalışmada, formik asit elektro oksidasyonu konusunda önceden yapılmış çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalar; sentez yöntemleri, katalitik aktiflik, güç yoğunluğu, verimlilik ve kararlılık gibi formik asit yakıt pilleri için önem atfedilen parametreler göz önünde bulundurularak incelenmiştir.

Joo ve ark. formik asitin, doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP) için büyük bir potansiyele sahip olduğunu ve şimdiye kadar geniş pH aralığında formik asit oksidasyonunun çalışılmadığını rapor etmişlerdir. Araştırmacılar, elektrokimyasal formik asit oksitlenmesini fosfat tampon çözeltisi varlığında ve yokluğunda incelemiştir. Dönüşümlü voltmetre (CV) sonuçlarından, fark edilebilir özelliklerin ara yüzeydeki pH'nın modifikasyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir ve elektrokimyasal oksitlenme boyunca ara yüzeydeki pH'nın, yağın pH'dan daha düşük olduğu belirtilmiştir. Maksimum hücre performansına; pH'nın, HCOOH'ın pK_a 'sından biraz daha büyük olduğunda ulaşıldığı rapor edilmiştir ve bu durum hücre performansının, yüzeyin CO_{ads} ile kaplanmasından önemli derecede etkilenmesiyle açıklanmıştır (Joo, 2015).

Chang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada formik asit (HCOOH) oksidasyonu için yeni bir Pd-Ni₂P/C elektrokatalizörü geliştirilmiştir. Bu çalışmada, nikel fosfit (Ni₂P) nanoparçacıkları eş katalizör olarak kullanılarak, formik asit oksitlenmesi için Pd'nin aktifliğinin ve kararlılığının önemli derecede geliştirilebileceği rapor edilmiştir. Araştırmacılar, Ni₂P ve Pd arasında güçlü bir elektronik etkileşimin varlığını vurgulamışlar ve en iyi Pd-Ni₂P anot katalizörü içeren doğrudan formik asit yakıt pilinin (DFAYP) güç yoğunluğunun 550 mW/cm⁻² olduğunu rapor etmişlerdir. Bu değer, ticari bir Pd anot katalizörü kullanan benzer bir cihazdaki güç yoğunluğunun 3.5 katı olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen bu katalizörün direkt formik asit yakıt hücresi için daha aktif ve uygulanabilir katalizörlerin geliştirilmesinde önemli bir adım olduğu vurgulanmıştır (Chang, 2014).

Kwon ve ark. CA ve CV gibi elektrokimyasal analiz yöntemlerini kullanarak reaksiyon mekanizmasının, direkt formik asit yakıt hücresinin performansına etkisini değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada direkt formik asit yakıt hücresi performansının

ölçümü için Pd ve Pt'nin sırasıyla anot ve katot katalizörü olarak kullanıldığı ve nafyon membrana katalizör ile kaplı membran püskürtme yöntemi ile uygulandığı rapor edilmiştir. 0.2 ve 0.4 V'deki uzun bir DFAYP operasyonunun ardından, reaktivasyonu sağlanmış DFAYP'nin performansının başlangıç performansından daha iyi olduğu vurgulanmıştır. Bu durum anot Pd'nin Pd⁺² içinde çözünmesine atfedilmiştir (Kwon, 2012).

Bauskar ve Rice anot katalizörün gözenekliliğinin yakıt pili performansına etkisini araştırmıştır. Hızlı üretilebilme ve üretildikten sonra anot tabakasından uzaklaştırılmasının kolaylığı göz önünde bulundurularak, gözenek oluşturucu olarak lityum karbonat (Li₂CO₃) kullanıldığı bildirilmiştir. Anot katalizör gözenekliliğinin, daha yüksek yakıt pili performansına olanak sağladığı vurgulanmıştır. Araştırmacılar bu durumu, reaktant ve ürünlerin kütle transferindeki artışıyla açıklamışlardır. En yüksek güç yoğunluğu artışına (% 25), gözenek oluşturucu anot katalizör mürekkebi ilave edilmesiyle ulaşıldığı rapor edilmiştir (Bauskar ve Rice, 2012).

Morales ve ark. mikroakışkan formik asit yakıt hücrelerinde (μ FAFC) anot materyal olarak; Co içeren Pd temelli alaşımın, emdirme metodunu takip eden termal işlem ile sentezlendiği bildirilmiştir. Sentezlenen çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin (Pd/MWCNT) ağırlıkça % 22 Pd içerdiği ve atomik olarak ise PdCo1/MWCNT ve PdCo2/MWCNT için sırasıyla % 4 Co (PdCo1/MWCNT) ve % 10 Co içerdiği belirtilmiştir. 0.5 M HCOOH kullanıldığında, Pd/MWCNT'ye (0.85 m Wcm⁻²) göre PdCo/MWCNT (1.75 mWcm⁻²) ile donatılmış hücrenin daha yüksek performans, katalitik aktivite ve kararlılık sergilediği vurgulanmıştır (Morales ve ark., 2011).

Baik ve ark. tarafından yürütülen çalışmada direkt formik asit yakıt pili hücresinin performansındaki değişimler incelenmiştir. Yapılan direkt formik asit yakıt pili testlerinde paladyum (Pd) ve platinin (Pt) sırasıyla anot ve katot katalizörler olarak kullanıldığı ve nafyon membrana katalizör kaplı membran püskürtme yöntemiyle uygulandığı belirtilmiştir. Hücre performansının yeniden nasıl düzeltileceğini saptamak için kimyasal analiz testlerinden CV testinin uygulandığı bildirilmiştir. Pd'nin dönüşümlerini doğrulamak için ATR-FTIR ve XPS yüzey karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. DFAYP işleminin birçok kez tekrarlanması sonucunda, hücre performansının durmadan azaldığı belirtilmiştir. Bu davranış 0.1 V ve 0.55 V arasında

gerçekleşen, Pd-OH yapısındaki Pd'nin elektrooksidasyonuna atfedilmiştir. Direkt formik asit yakıt pili hücresine uygulanan maksimum voltajlar 0.6 V ve 0.7 V vs. DHE iken, hücre performansının devamlı deaktive olduğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar bu durumun, devamlı Pd-OH üretiminden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarının; Pd'nin redoks reaksiyonlarının direkt formik asit yakıt pili hücre performansı üzerindeki etkisini ve Pd'nin katalitik aktifliğini doğrular nitelikte olduğu vurgulanmıştır (Baik, 2011).

Hong ve ark. tarafından yürütülen çalışmada baskılı devre kartı (PCB) teknolojisine bağlı bir minyatür hava soluyan direkt formik asit yakıt pili tasarlanmıştır. Bu çalışmada altın kaplamalı baskılı devre kartının, son katman ve akım kolektörü olarak kullanıldığı minyatür hava soluyan formik asit yakıt pilinin tasarlandığı ve potansiyel anot katalizörleri olarak kullanılan Pt/C, Pd/C ve PdPt/C katalizörlerin açık devre voltajı, güç yoğunluğu ve hücrenin uzun dönem boşaltım kararlılığı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elektrolit olarak 5.0 M HCOOH beslendiğinde, 25.1 mW cm⁻² maksimum güç yoğunluğuna ulaşıldığı rapor edilmiştir. Pd/C'nin iyi bir katalitik aktivite gösterdiği belirtilirken, düşük kararlılık sergilediği de vurgulanmıştır. Pt/C ve PdPt/C düşük aktivite ve iyi kararlılık gösterdiği bildirilmiştir. Hücrenin; Pt/C ve PdPt/C anot için sırasıyla 0.45 V'de 10 saatte ve 0.3 V'de 15 saatte boşaldığı belirtilmiştir. Araştırmacılar Pd/C katalizöründense; Pt/C ve PdPt/C katalizörlerinin direkt formik asit yakıt pili katalizörlerinin reel uygulamalarında daha yüksek potansiyele sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Hong, 2011).

Jung ve ark. yapmış oldukları çalışmada, direkt formik asit yakıt pilindeki performans düşüşünün mekanizmasını incelemişlerdir. 200 mAcm⁻²'de ölçülen tek hücrenin güç yoğunluğunun, 11 saatlik işletim sonunda % 40 oranında düştüğü belirtilmiştir. Tek hücrenin performansının reaktivasyon prosesiyle kısmen düzeltilebildiği vurgulanmıştır. DFAYP'deki elektrolit membranın, reaktivasyon prosesi sonrasında 11 saatlik işletim süresi boyunca kararlı olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar performans düşüşüne neden olan temel faktörleri şu şekilde aktarmışlardır:

- Anot yük aktarımı direncindeki artış
- Pd anot katalizörünün partikül boyutundaki büyüme

Anot yük aktarım direncinin reaksiyon zamanı ile arttığı ve katalizör yüzeyindeki zehirlenmeden kaynaklandığı bildirilmiştir. Yüzey zehirlenmesinden kaynaklanan performans düşüşü reaktivasyon işlemi ile düzeltilirken, katalizör boyutundaki büyümeden kaynaklanan performans düşüşünün reaktivasyon işlemiyle düzeltilmediği rapor edilmiştir. Hücre operasyonu boyunca elektrolit membran stabil olmasına rağmen, Paladyum (Pd) temelli anodun bozulmasının iki mekanizma yoluyla gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu mekanizmalar; elektrot yüzeyinin algılanması ve katalizör partiküllerinin kümeleşmesi olarak rapor edilmiştir. Performans, reaktivasyon işlemiyle kısmen düzeltilirken, düzeltilemeyen performansın katalizör partiküllerinin kümeleşmesinden kaynaklanabileceği vurgulanmıştır. Katalizör partiküllerinin kümeleşmesinin reaktivasyon işleminden etkilenmediğine dikkat çekilmiştir (Jung ve ark., 2011).

Yu ve Pickup tarafından yürütülen çalışmada birçok karbon destekli Pt ve Pd temelli katalizörler, PdM (M = Bi, Mo veya V)'nin Vulcan XC-72 karbon siyahı üzerine eş-indirgenmesiyle veya diğer metallerin (Pb veya Sn) Pt/X katalizörü üzerine indirgenmesiyle hazırlandığı rapor edilmiştir. Bu katalizörlerin sistematik bir şekilde değerlendirildiği ve çoklu anot direkt formik asit yakıt pilindeki Pd/CNT, PtRu/CNT ve Pt/CNT katalizörleri ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir. PtPb/C ve PtSn/C katalizörlerinin ticari Pt/C'ye kıyasla önemli derecede yüksek aktivite gösterdiği belirtilirken; PdBi/C katalizörünün ticari Pd/C katalizörüne göre daha yüksek kararlılık gösterdiği bildirilmiştir. Bu çalışmada; Pd içeren Pt/C katalizörünün yüzey modifikasyonunun sodyumborhidrür (NaBH_4) ile kimyasal indirgenmesi sonucu yüksek performanslı katalizörler sentezlenebileceği belirtilmiştir. Ancak benzer şekilde hazırlanan PtSn/CNT katalizörlerinin aktivitelerinin hem PtPb/CNT katalizörlerinden hem de PtSn alaşımlarından daha düşük olduğu rapor edilmiştir (Yu ve Pickup, 2011).

Morgan ve ark. yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça % 10, % 30 ve % 50 olmak üzere üç farklı nasyon yüklemesinin direk formik asit yakıt piline etkilerini incelemiş ve bu doğrultuda elektrokimyasal yöntemler kullanmışlardır. Yapılan kısa süreli yakıt hücresi testlerinden üç nasyon yüklemesi arasında ağırlıkça % 30 nasyon yüklemesinin en iyi performansı sergilediği belirtilmiştir. Araştırmacılar bu durumu; ağırlıkça %30 nasyon yüklemesinin proton iletimi ve katalizörü bağlama yeterliliği arasında bir denge kurmasıyla ve büyük transfer sınırlamalarını üretmemesiyle açıklamışlardır. Buna ek

olarak, ağırlıkça % 30 nafyon anot yüklemesinin; yüksek rejenerasyon potansiyellerinden dolayı elektrokimyasal aktif yüzey alan kaybını azalttığı için en iyi kararlılığına sahip olduğu bildirilmiştir. Anot katalizör katmanındaki mevcut nafyon miktarı ile CO gelişimi arasında bir korelasyon olduğu gösterilmiştir. Nafyon miktarı arttıkça, CO içeriğinin de arttığı belirtilmiştir. Ağırlıkça % 10 nafyon yüklemesinde % 50, ağırlıkça % 30 nafyon yüklemesinde % 60 ve ağırlıkça % 50 nafyon yüklemesinde % 64 CO içeriği elde edildiği rapor edilmiştir. Bu verilerin bir minyatür doğrudan formik asit yakıt piliyle (DFAYP) elde edildiği bildirilirken, daha büyük çaplı formik asit yakıt hücreleri için de kullanılabilceği vurgulanmıştır. Bundan dolayı, araştırmacılar kullanılacak uygun nafyon miktarını belirlerken dikkatli bir değerlendirmeye ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir (Morgan ve ark., 2010).

Jean ve ark. yapmış oldukları çalışmada, platinin ağaca benzeyen/dentritik, piramitsi, karnabahar şekilli ve yarı küresel morfolojilerinin -0.2 V ve 0.3 V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında oluşturulduğu ve bu malzemelerin partikül boyutlarının 8-26 nm aralığında dağılım gösterdiği bildirilmiştir. -0.2 V potansiyel uygulanarak 20 nm'den büyük dentritik partiküller oluşturulurken; 0.2 V'den küçük birikim potansiyellerinde 10 nm'den küçük, yoğun ve yarı küresel partiküllerin oluştuğu rapor edilmiştir. Elde edilen farklı Pt şekillerinin bir elektrokatalitik formik asit oksitlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmanın sonucunda, Pt nanopartiküllerinin karbon kağıt üzerinde ve ortalama 14 nm boyutundaki homojen dağılımının, hacimsel oran için yüksek bir yüzeye ve yakıt hücresi uygulamasında daha iyi güç performansına olanak sağladığı vurgulanmıştır (Jeon ve ark., 2010).

Yu ve Pickup tarafından yürütülen çalışmada HCOOH oksitlenmesini arttırıcı bir demir-tetrasülfoftalasiyaninin (FeTSPc); karbon destekli Pt, PtRu ve PdPt/C, PtRu/C ve Pd/C katalizörlerinin katalitik aktiviteleri üzerindeki etkileri sistematik bir çalışmayla incelenmiştir. FeTSPc'nin, yakıt akımına ilavesinin her bir katalizör üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için çok anotlu bir direkt formik asit yakıt hücresi kullanıldığı belirtilmiştir. FeTSPc, Pt/C katalizörünün aktifliğini önemli ölçüde geliştirdiği fakat PtRu/C katalizörü üzerinde daha az etki gösterdiği vurgulanmıştır. Pd/C katalizörünün aktifliğinin ise FeTSPc tarafından engellendiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar, FeTSPc'nin karbon destekli platin yakıt hücresi üzerinde HCOOH oksitlenmesini etkili bir şekilde geliştirdiğini vurgulamıştır. Voltametrik sonuçlar ve direkt formik asit yakıt

hücresi sonuçları; platin yüzeyindeki FeTSPc varlığının, CO zehirlenmesinin etkilerini azalttığı ve doğrudan bir yolla formik asit oksitlenmesini geliştirdiğini destekler niteliktedir (Yu ve Pickup, 2010).

Yu ve Pickup'ın yapmış oldukları çalışma Pd katalizörlerinin HCOOH elektrooksitlenmesi için oldukça aktif olduklarını göstermiş fakat katalizörlerin yüzeyden CO oluşumunu kaldırmak için periyodik olarak yenilenmesine ihtiyacı olduğu görülmüştür (Yu ve Pickup, 2010). Haan ve ark. yapmış oldukları çalışmada ise antimon (Sb) ilavesinin yakıt hücresi koşulları altında CO oluşumunu ortadan kaldırıp kaldırmayacağını belirlemeye çalışmışlardır. Antimonun elektrokimyasal bir hücrede reaksiyon oranını ikiye katladığı gözlenmiş fakat gerçek bir yakıt hücresi koşulları altında artışın daha az olduğu vurgulanmıştır. Bu çalışmada, elektrokimyasal hücrede oksitlenmeyi önemli derecede geliştiren antimon ilavelerinin formik asit yakıt hücresinde daha az etkiye sahip olduğu gözlemlenmiş ve antimon ilavelerinin yakıt hücresinde CO oluşumunu tahmin edildiği kadar ortadan kaldırmadığı bildirilmiştir (Haan ve ark., 2010).

Han ve ark. tarafından yürütülen çalışmada 20 ve 50 nm por çapına sahip, gözenekli karbon destekli Pd katalizörleri sentezlenmiş ve direk formik asit yakıt hücresine uygulanmıştır. Pd yüklenmiş dört farklı anot katalizörünün emdirme metoduyla sentezlendiği ve hücre performansının; anot katalizör yüklemesi, formik asit konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve oksidasyon gazı gibi değişken parametrelerin araştırılması ile belirlendiği bildirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerden 20 nm gözenekli karbon destekli Pd anot katalizörünün, 50 nm gözenekli karbon destekli Pd anot katalizöründen daha yüksek bir BET yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte 50 nm gözenekli karbon destekli Pd anot katalizörleri düşük yüzey alanı, çok düşük aktiflik ve deaktivasyon gösterirken; 20 nm gözenekli karbon destekli Pd anot katalizörlerinin yüksek yüzey alanıyla yakıt hücresinde mükemmel sonuçlar gösterdiği rapor edilmiştir. 20 nm, ağırlıkça % 50 Pd/gözenekli karbon anot katalizörünün 25 °C'de 75.8 mW/cm² ile maksimum güç yoğunluğuna ulaştığı ve yüksek HCOOH konsantrasyonlarında daha az deaktivasyon gösterdiği belirtilmiştir. HCOOH konsantrasyonununun 3 M'dan 9 M'a çıkarılmasıyla maksimum güç yoğunluğunun 75.8'den 40.7 mW/cm²'ye düştüğü vurgulanmıştır. Pd/gözenekli karbon katalizörün yüksek aktivitesinden dolayı, DFAYP performansının hücre işletim sıcaklığından çok

fazla etkilenmediği belirtilmiştir. Araştırmacılar, Pd'un formik asit oksitlenmesi için iyi bir materyal olduğunu ve Pd/gözenekli karbon anot katalizörünün direkt formik asit yakıt hücresi için gelecek vaat eden bir katalizör olduğunu ileri sürmüşlerdir (Han ve ark., 2009).

Wang ve Xia tarafından yapılan çalışmada Fe_xC-C hibrit materyalinin, ilk defa direkt formik asit yakıt hücresinde Pt anot katalizörü için destek olarak kullanıldığı ileri sürülmüştür ve Fe_xC-C hibrit materyalinin formik asit elektrooksitlenmesi üzerinde açık bir hızlandırıcı etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada, katalitik performanstaki büyük gelişme, Fe_xC-C hibrit materyalinin, Pt'nin CO adsorpsiyonuna dayanımını iyileştirmesine ve platinin üniform dağılımını kolaylaştırmasına atfedilmiştir. Alaşım katalizörlerle karşılaştırıldığında, bu tür aktif destek materyallerine Pd yüklenmesi, partikül boyutu ve yüzey morfolojisinin kontrolünü kolaylaştıracağı bildirilmiştir. Araştırmacılar Pt/ Fe_xC-C katalizörünün formik asit elektrooksitlenmesi için gelecek araştırmalarda geliştirilebileceğini ileri sürmüştür (Wang ve Xia, 2009).

Lee ve ark. tarafından yürütülen çalışmada formik asit yakıt hücresi için anot katalizör olarak sentezlenen AuPt nanopartiküllerinin çeşitli bileşimleri araştırılmıştır ve AuPt anot katalizörünün Au içeriğinin direkt formik asit yakıt hücresinin performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yüzey karakteristiklerinin XRD ve TEM kullanılarak sistematik bir şekilde analiz edildiği ve anodik elektrokatalitik aktifliğinin 0.5 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH çözeltisinde lineer tarama voltametri tekniği kullanılarak araştırıldığı bildirilmiştir. Bunun yanı sıra, voltaj-akım eğrisi ve sentezlenen AuPt temelli membran elektrot düzeneği (MEA) ve ticari $Pt_{0.5}Ru_{0.5}$ temelli MEA'nın güç yoğunluğu, 9 M formik asitte 60 °C'de ölçüldüğü belirtilmiştir. $Au_{0.6}Pt_{0.4}$ temelli MEA'nın maksimum güç yoğunluğunun (200 mWcm^{-2}), PtRu temelli MEA'nın güç yoğunluğundan (155 mWcm^{-2}) % 30 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Emdirme indirgeme yöntemi ile sentezlenen AuPt nanopartiküllerinin çaplarının genellikle 10 nm'den küçük olduğu ve kümelenmiş halde buldukları bildirilmiştir (Lee ve ark., 2008).

Uhm ve ark. tarafından yapılan çalışmada formik asit oksitlenmesi için potansiyel altı kurşun depolama yöntemi ile modifiye edilen platin elektrotun elektrokatalitik aktivitesi karakterize edilmiştir ve direk formik asit yakıt hücresinin güç performansı araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametre ve kronoampermetre ile yapılan elektrokimyasal analizlere göre UPD ile modifiye edilen $PtPb_{upd}$ elektrotu, 0.4 V anodik

aşırı gerilim altında formik asit oksitlenmesi için katalitik aktiviteyi önemli ölçüde geliştirdiği belirtilmiştir. Pt/Pb_{upd}/Pt'nin çok katmanlı PtPb_{upd} elektrot yapısının; daha kararlı ve % 50 oranında azaltılmış anot katalizör yüklemesinde, artan performansa olanak sağladığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada; 3.0 mg/cm²'lik toplam Pt katalizöründen daha az metal yüklemesinin; 6 M formik asit uygulanarak, 0.4 V'de, 120 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğu ürettiği belirtilmiştir. Araştırmacılar bu durumun, direkt formik asit yakıt hücrelerini daha cazip bir güç kaynağı haline getirebileceğini vurgulamışlardır. Deneysel sonuçlara göre, platin sistemi üzerindeki Pb'nin sadece pratik yakıt hücresi sistemleri için değil, aynı zamanda formik asit oksitlenmesinde kullanılan endüstriyel katalizörler için de çok çarpıcı özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Uhm ve ark., 2007).

Wan ve ark. tarafından yürütülen çalışmada Pd/TiO₂-C kompozit katalizörlerin sentezi ve formik asit elektrooksitlenmesi için performansı araştırılmıştır. Pd/TiO₂ emdirme-indirgeme metodu ile sentezlenmiş ve Pd/TiO₂-C kompozitini elde etmek için Vulcan XC-72R karbon siyahı ile karıştırılmıştır. TEM görüntülerinden, Pd/TiO₂-C (1:1) kompozitindeki Pd nanopartiküllerinin (ortalama 3.5 nm çapta) TiO₂ yüzeyinde dar partikül boyut dağılımıyla dağıldıkları belirtilmiştir. Elektrokimyasal test sonuçları Pd/TiO₂-C kompozit katalizörünün yakıt hücresi olarak en iyi elektrokatalitik performansı, TiO₂/C kütle oranı 1:1 iken gösterdiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar Pd/TiO₂-C (1:1)'in anot performansındaki bu gelişmeyi; çok iyi elektronik iletkenlik ve TiO₂ ile Pd nanopartiküllerin sinerjik etkisiyle açıklamaktadır. Bu çalışma genel olarak geleneksel Pd/C katalizörü ile karşılaştırılabilir olan mükemmel anot performanslı, aktif ve kararlı bir Pd/TiO₂-C (1:1) kompozit elektrokatalizörünü ortaya koymaktadır (Wan ve ark., 2015).

Şener ve ark. tarafından yapılan çalışmada sodyum borhidrür (NaBH₄) indirgeme yöntemiyle formik asit (HCOOH) elektrooksitlenmesi için Pd-MnO₂-Fe₂O₃/C elektrokatalizörünün sentezlendiği ve sentezlenen malzemenin XRD, TEM, EDX, XPS ve ICP ile karakterize edildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada; Pd-MnO₂-Fe₂O₃/C ve Pd/C katalizörlerin içindeki Pd nanopartiküllerinin partikül boyutu sırasıyla 11.6 nm ve 10.9 nm olarak bulunmuş ve Pd-MnO₂-Fe₂O₃/C içindeki toplam metal ağırlığı yüzdesi % 18 olarak belirlenmiştir. Pd:Mn:Fe oranlarının ise 49:20:31 olarak hesaplandığı rapor edilmiştir. CV ve CA ile yapılan analizlerden, üçlü katalizörlerin

Pd/C'dan yaklaşık 3.4 kat daha üstün katalitik aktiflik gösterdiği bildirilmiştir. MnO_2 ve Fe_2O_3 gibi metal oksitler ile metalik Pd'nin kombinasyonlarının, formik asit elektrooksitlenmesinde aynı görevi yapan Pd/C'den daha iyi performans gösteren karbon destekli üçlü elektrokatalizörlere olanak sağladığı gösterilmiştir. Elektrokatalizör; kolay sentezlenmesi, Pd yüklemesi azaltıldığında dayanıklılık ve elektro oksitlenme bakımından daha iyi performans göstermesi gibi özelliklerinden dolayı araştırmacılar sonuçların çok umut verici olduğunu ileri sürmüşlerdir (Şener ve ark., 2015).

Vafaei ve ark. tarafından yapılan çalışmada Co nanopartikülleri (NPs) üzerinde depolanmış Pd kaplı karbon fiber kumaş üretmek için kolay ve hızlı iki aşamalı elektrokaplama metodu uygulanmıştır. Pd/CFC ve Pd/Co₁₀₀/CFC katalizörlerinin, karşılaştırma yapmak amacıyla aynı metotla hazırlandığı bildirilmiştir. Karakterizasyon işlemi için FESEM, XRD ve EDS kullanıldığı belirtilmiştir. FESEM ve XRD sonuçlarından; Co biriktirme süresindeki artışın, depolanmış Pd morfolojisinde (dendritik yapıdan iyi bir yapıya kadar) değişime neden olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalardan, Pd/Co₁₀₀/CFC katalizörünün Pd/CFC katalizörüne göre daha yüksek aktiflik ve daha büyük elektrokimyasal aktif yüzey alanına (ECSA) sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, Pd/Co₁₀₀/CFC katalizörünün performansının iyi sonuçlar veren bazı güncel çalışmalarla ve diğer paladyum temelli elektrotlarla karşılaştırılması sonucu; Pd/Co₁₀₀/CFC katalizörünün direkt formik asit yakıt hücresine (DFAFC) uygulamada daha ucuz, kolay hazırlanan ve önemli ölçüde aktif olan bir anodik elektrokatalizör olarak yüksek bir potansiyele sahip olduğu rapor edilmiştir (Vafaei ve ark., 2015).

Wang ve ark. tarafından yapılan çalışmada formik asit elektrooksidasyonu için samaryumoksit ile modifiye edilmiş karbon (SmOx/C) hibrid destek üzerinde Pd nanopartiküller incelenmiştir. Pd/SmOx-C katalizöründeki Pd nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutunun yaklaşık 3.7 nm olduğu bildirilmiştir. Morfoloji, bileşim ve elektrokatalitik özelliklerin, fiziksel karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçümler ile incelendiği belirtilmiştir. Pd/SmOx-C katalizörünün formik asit oksitlenmesi için mükemmel katalitik aktiflik ve kararlılığa sahip olduğu vurgulanmıştır. SmOx tarafından sağlanan oksijen içerikli türlerin ve elektronik etkinin, formik asit elektro oksitlenme oranını hızlandırdığı belirtilmiştir. XRD, EDX ve XPS analiz teknikleri

kullanılarak Pd/SmOx-C içindeki SmOx varlığının onaylandığı rapor edilmiştir. Bunun yanı sıra sentezlenen katalizörün direkt formik asit yakıt pilinin anoduna entegre edilmesi sonucu, maksimum güç yoğunluğunun 167 mW cm^{-2} olarak bulunduğu ve bu değer, ticari Pd/C katalizörüne göre 1.4 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir (Wang ve ark., 2014).

Ma ve ark. tarafından yürütülen çalışmada formik asit elektro oksitlenmesi için son derece aktif Pd/WO₃-CNTs katalizörlerin sentezlendiği ve WO₃-CNTs hibriti ile desteklendirilen Pd nanopartiküllerinin, formik asit oksitlenmesi için önemli ölçüde gelişmiş elektrokatalitik performansa sahip olduğu bildirilmiştir. Elektrokimyasal analiz sonuçları, tungsten oksit (WO₃) ilavesinin formik asit (HCOOH) elektro oksitlenmesi üzerinde hem aktifliği hem de kararlılığı geliştirebileceğini göstermektedir. WO₃'in varlığının, katalizörün aktifliğini iki yolla etkileyebileceği rapor edilmiştir:

- WO₃ (tungsten oksit), CO_{ads} ve Pd gibi ara maddelerin birikimini engelleyebilir bu da formik asit oksitlenmesini direkt olarak teşvik eder.
- WO₃'in hidrojen dağıtma etkisi, Pd üzerinde formik asitin dehidrojenasyonunu hızlandıracak ve Pd/WO₃-CNTs üzerinde, Pd/CNTs üzerindeki daha yüksek formik asit elektro oksitlenmesi oranlarına yol açacaktır.

Ayrıca % 20 Pd % 20 WO₃-CNTs elektrot yüzeyi çevresindeki sıvı film içerisindeki yük transfer hızının, % 20 Pd/CNTs elektrot yüzeyindeki çok daha yüksek olduğu ileri sürülmektedir (Ma ve ark., 2014).

Li ve ark. tarafından yürütülen çalışmada tek tip boyutlara sahip sekiz yüzlü Pt-Pd NPs alaşım nanopartiküllerinin; kompleks yapıcı madde olarak OA-POSS (Okta (3-aminopropil) seskioksit) kullanılarak, indirgeyici ve çözücü olarak ise metanol kullanılarak basit bir yolla başarılı bir şekilde sentezlendiği belirtilmiştir. Morfolojileri, bileşimleri ve yapılarının TEM, EDS ve XRD analiz yöntemleri ile karakterize edildiği bildirilmiştir. Formik asit (HCOOH) elektrooksitlenmesi için elektrokatalitik aktiflik, CO toleransı ve Pt-Pd NPs'in kararlılığının; sırasıyla dönüşümlü voltametre, CO sıyırma voltametresi ve kronoampermetre CA ile incelendiği rapor edilmiştir. Sekiz yüzlü Pt-Pd NPs, Pt nanopartikülleri ve ticari Pt ile karşılaştırıldığında, önemli ölçüde gelişmiş elektrokatalitik aktiflik sergilediği belirtilmiştir. Aynı zamanda CO toleransını ve formik asit elektro oksitlenmesi için istenen kararlılığı da arttırdığı bildirilmiştir.

Araştırmacılar sekiz yüzlü Pt-Pd NPs'nin, gelecekte formik asit elektro oksitlenmesi için bir anot katalizörü olarak alternatif bir seçenek olabileceğini ileri sürmüşlerdir (Li ve ark., 2014).

Ojani ve ark. tarafından yapılan çalışmada 3 boyutlu gözenek yapısıyla, kendiliğinden destekli Pd-Cu bimetallik film; camı karbon elektrotu (GCE) yüzeyinde, hidrojen baloncuğu şablon oluşturma yöntemiyle sentezlenmiştir ve formik asit elektro oksitlenmesi için katalizör olarak performansı değerlendirilmiştir. Cu/Pd gözenekli filmin yapısının, SEM ve EDS ile karakterize edildiği belirtilmiştir. Yüksek yüzey bölgelerine sahip hazırlanmış katalizörlerin elektrokatalitik aktifliğinin, 1 M HCOOH içeren sülfürik asit çözeltisinde, CV, LSV, CA ve EIS kullanılarak incelendiği bildirilmiştir. Cu/Pd gözenekli yapının Cu/Pd partikül film katalizörüne göre daha yüksek bir formik asit oksitlenme akım yoğunluğuna sahip olduğu rapor edilmiştir. Cu/Pd gözenekli yapının spesifik akitvitesi ve kütleli aktivitesi sırasıyla 3 mAcm^{-2} ve 822 mAcm^{-1} olarak bulunduğu bildirilmiştir. Bunun yanı sıra galvanik yer değiştirme zamanı ve formik asit konsantrasyonunun, formik asit oksitlenmesi için hazırlanmış elektrotun katalitik aktifliğine etkisinin karşılaştırmalı olarak incelendiği vurgulanmıştır (Ojani., 2014).

Qu ve ark. tarafından yapılan çalışmada formik asit elektro oksitlenmesi için kararlılık, katalitik aktiflik ve hibrit desteğin elektron ve proton iletkenliğini geliştirmek amacıyla, paladyuma destek olarak kalay oksit takviyeli antimon (ATO) ve karbon nanotüplerin bir karışımının kullanıldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada CNT içerikli hazırlanmış Pd/ATO-CNT katalizörünün yüzey içeriği, morfolojisi ve yapısının; XRD, EDAX, ICP-OES, XPS, TEM, HAADF-STEM yöntemleri ile karakterize edildiği belirtilmiştir. Ayrıca katalizörün, formik asit elektro oksitlenme reaksiyonu için elektrokatalitik özelliklerinin; CV, CA ve EIS ile incelendiği vurgulanmıştır. Pd/ATO-CNT katalizörünün kararlılığının ve aktifliğinin; kalay oksit takviyeli antimonun (ATO) çok iyi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ve Pd nanopartikülleri ile kalay oksit takviyeli antimon arasındaki metal-destek etkileşiminden dolayı Pd/CNTs katalizöründen daha yüksek olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca daha büyük Pd partikül boyutlu ve hibrit desteğin yüzeyinde daha dar boyut dağılımına sahip olan Pd/ATO-CNTs10 katalizörünün, bütün numuneler arasında formik asit elektrooksitlenmesi için en iyi performansı sergilediği rapor edilmiştir (Qu ve ark., 2014).

Yan ve ark. tarafından yürütülen çalışmada formik asit elektro oksitlenmesi (FAEO) için yeni bir Pd temelli katalizör, 100 °C'de O₂ atmosferi altında ticari Pd/C katalizörünün tavlama ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörün, Pd oksitler/sulu oksitler girişinden dolayı formik asit elektrooksitlenmesi için mükemmel bir katalitik aktiflik ve kararlılık sergilediği gözlemlenmiştir. Hazırlanan katalizörün, formik asit elektrooksitlenmesi için katalitik aktifliğinin 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M HCOOH çözeltisindeki ticari Pd/CNT katalizörünün 1.86 katı olduğu rapor edilmiştir. Kronoampermetrik eğrilerinde, hazırlanan katalizörün formik asit elektrooksitlenmesi için elektrokatalitik kararlılığındaki artışı açıkça gösterdiği vurgulanmıştır. Pd/CeO katalizörünün akım yoğunluğunun 1142 mA_g⁻¹ Pd olduğu ve bu değerin Pd/C-C ve Pd/C-H katalizörlerinden sırasıyla 0.86 ve 1.78 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Formik asit elektrooksitlenmesi için yüksek akım yoğunluğu ve yüksek kararlılık gözlenmesi, Pd/C katalizörüne POHO'ların eklenmesiyle zehirlenme etkisinin büyük ölçüde düşürülmesine atfedilmiştir. Araştırmacılar, Pd/C-O katalizörünün direkt formik asit yakıt pilleri için yüksek performanslı anot katalizörü olarak kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir (Yan ve ark., 2014).

Si ve ark. tarafından yapılan çalışmada, Pt ile modifiye edilmiş Pd/CNT katalizörü, yer değiştirme reaksiyonlarının büyük oranda çözeltideki haloidlerin (Cl⁻ veya Br⁻) varlığından etkilendiği tek kap sentetik prosesindeki galvanik yer değiştirme metoduyla sentezlenmiştir. Pt modifikasyonu olan ve olmayan katalizörlerin XRD, XPS, EDX ve elektrokimyasal testlerle karakterize edildiği belirtilmiştir. Pt-Pd/CNT katalizörlerinin yapısındaki/yüzeyindeki değişimin, farklı reaksiyon mekanizmalarına yol açtığı ve formik asit elektro oksitlenmesinin performansını değiştirdiği vurgulanmıştır. Bu durumun elektrokimyasal testlerle doğrulandığı ileri sürülmüştür. Klor varlığında Pt ile modifiye edilmiş Pd/CNT katalizörü, formik asit elektrooksitlenmesi için hem aktiflik hem de kararlılık açısından tatmin edici bir performansa sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Pt modifikasyonunun yalnızca formik asit elektro oksitlenmesinin reaksiyon mekanizmasını değiştirmede olduğu, aynı zamanda elektrokimyasal performansı da değiştirdiği vurgulanmıştır. Araştırmacılar, tatmin edici yüksek performanstan, dolayı PdPt (KCl) katalizörünün, direkt formik asit yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmasının gelecek vaat ettiğini ileri sürmüşlerdir (Si ve ark., 2014).

Liao ve ark. tarafından yapılan çalışmada, yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesi için en büyük problemlerden biri olan aktif, dirençli ve düşük maliyetli elektrokatalizörlerin hazırlanması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda formik asit elektro oksitlenmesi için Pd-Fe/C olarak adlandırılan Pd ile donatılmış yeni bir Fe/C elektrokatalizörünü araştırmışlardır. Pd-Fe/C katalizörünün kendiliğinden yer değiştirme işlemiyle hazırlandığı ve TEM, XRD ve XRD ile karakterize edildiği bildirilmiştir. Dönüşümlü CV ve CA ölçümlerinden; 0.227 V vs. SCE'lik bir potansiyelde, Pd-Fe/C (Pd:Fe = 1:5) (5.1 Amg^{-1}) katalizörün aktifliğinin, Pd/C (0.46 A.mg^{-1}) katalizörünün aktifliğinin 11 katı olduğu rapor edilmiştir. Gelişmiş elektrokatalitik aktiflik ve kararlılık, Fe nanopartiküllerinin dış kısmında bulunan Fe atomlarının Pd atomlarıyla yer değişiminden dolayı oluşan sinerjik etkiye atfedilmiştir (Liao ve ark., 2013).

Wen ve ark. yapmış olduğu çalışmada Pd-Cr alaşımının formik asit anodik oksitlenmesi için katalizör olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir. Farklı Pd/Cr atom oranlarına sahip bir dizi karbon destekli Pd-Cr alaşım (Pd-Cr/C) katalizörünün kimyasal indirgeme metodu ile sentezlendiği belirtilmiştir. Pd ve Pd_{0.8}Cr_{0.2} alaşım partiküllerinin ortalama çapının sırasıyla 6 ve 4.5 nm olarak hesaplandığı bildirilmiştir. Pd_{0.8}Cr_{0.2}/C katalizörünün karakteristik özelliklerinin XPS, XRD, TEM ve elektrokimyasal yöntemlerle belirlendiği ifade edilmiştir. Pd_xCr_{1-x}/C katalizörünün ($0.1 \leq x \leq 0.4$) formik asit anodik oksitlenmesi için Pd/C ve Pt/C katalizörlerinden daha iyi performans sergilediği bildirilmiştir. Bunlar arasında en yüksek katalitik aktifliğe Pd_{0.8}Cr_{0.2}/C (Pd:Cr = 8:2) katalizörünün ulaştığı vurgulanmıştır. Aynı zamanda Pd_{0.8}Cr_{0.2}/C katalizörünün yüksek bir kararlılık sergilediği ve dolayısıyla formik asit yakıt hücreleri için iyi bir aday olabileceği ileri sürülmüştür (Wen ve ark., 2013).

Chang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada azot katkılı, asetilen karbon siyahı destekli Pd nanokatalizörünün, oldukça basit bir yöntem olan kimyasal indirgeme metoduyla başarılı bir şekilde sentezlendiği ve bu katalizörlerin formik asit elektrooksitlenmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı belirtilmiştir. Bu doğrultuda, desteğin ısı işlem sıcaklığının 900 °C olduğu durumda, Pd/N-C-900 katalizörünün formik asit elektrooksitlenmesi (FAEO) için mükemmel bir katalitik aktiflik ve kararlılığa sahip olduğu rapor edilmiştir. H_{ad} ve CO_{ad} süpürme voltogramları; Pd/N-C-900 katalizörünün, klasik ve ticari Pd/C katalizörüne göre daha büyük elektrokimyasal

aktif yüzey alanına ve daha iyi CO zehirlenme toleransına sahip olduğu bildirilmiştir. Pd/N-C-900 katalizörünün formik asit elektrooksitlenmesi (FAEO) için pik akım yoğunluğunun ($1202 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}_{\text{Pd}}$) katkısız ve ticari Pd/C katalizörlerinden sırasıyla 2.84 ve 0.96 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, azot katkılı katalizörlerdeki gelişmiş katalitik aktifliğin, farklı formik asit konsantrasyonlarında ve farklı deneysel sıcaklıklarda doğrulandığı vurgulanmıştır. XPS sonuçlarından; Pd/N-C-900 katalizörlerinde dört tane N içeren grubun olduğu ve Pd/N-C-900 katalizörü için Pd'nin bağlanma enerjisi piklerinin, katkısız ve ticari Pd/C katalizörlerine göre daha düşük bağlanma enerjilerine doğru kaydığı vurgulanmıştır. Performanstaki gelişme, güçlü destek-katalizör etkileşimini sağlayan destekteki nitrojen fonksiyonel grupların varlığına ve yüksek yüzey alanına atfedilmiştir (Chang ve ark. 2013).

Cao ve ark. tarafından yapılan çalışmada, modifiye edilmiş Hummers metoduyla Vulcan XC72R karbonlarına ön işlem uygulanarak, formik asit elektroksidasyonu için Pd'nin destek maddesi olarak kullanıldığı belirtilmiştir. XPS analiz sonuçlarından, işlem görmüş XC72R'nin daha fazla karboksil grup içerdiği rapor edilmiştir. Pd/XC72R-O'daki Pd nanopartiküllerinin dar boyut dağılımında ortalama boyutunun yaklaşık 6.7 nm olduğu belirtilmiştir. Pd/XC72R-O'nun son akım yoğunluğunun $0.147 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Formik asit oksidasyonu için yapılan elektrokimyasal çalışmalardan Pd/XC72R-O'nun elektrokatalitik aktivitesinin Pd/XC72R ve ticari Pd/C'den daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar bu durumu, Pd nanopartikülleri ve karbon desteği arasındaki etkileşimi geliştiren karboksil grupların oluşumu ile açıklamışlardır (Cao ve ark., 2013).

Ahmed ve ark. tarafından yapılan çalışmada hem Pd kaplaması hem de nafyon adsorpsiyonunun bir fonksiyonu olarak sulu sülfürik ve perklorik asit içinde, Pt üzerinde metanol ve formik asit elektrooksitlenmesi araştırılmıştır. Nafyonun yakıt hücrelerinde membran elektrolit olarak yaygın bir şekilde kullanılan, proton ileten bir polimer olduğu belirtilmiştir. Yakıt hücresi performansının optimize edilebilmesi için nafyonun platine ve diğer bimetalik elektrokatalitik yüzeylerle olan etkileşiminin ortaya koyulması gerekliliği vurgulanmıştır. Ahmed ve ark. yapmış oldukları çalışmada, nafyonun formik asit elektro oksitlenmesi için, sulu perklorik asit ile benzer özellikler sergileyen zayıf bir adsorbe edici elektrolit olarak davrandığı bildirilmiştir. Adsorbe edilmiş Pd, Pt üzerinde formik asit elektrooksitlenmesini geliştirmek için uygulandığı

ve Pt {111} üzerindeki paladyumun tek katman halinde olduğunda, maksimum elektrooksitleme oranına ulaşıldığı rapor edilmiştir. Diğer taraftan, nasyon adsorbe edildiğinde, perklorik asitteki metanol elektrooksitlemesinin önemli ölçüde inhibasyona maruz kaldığı belirtilmiştir. Bu durum; metanol ve adsorbe edilmiş sülfonat anyonları arasındaki yüzey bölgeleri için yapılan rekabetin elektrolit aktifliği belirlenmesinde önemli olduğunu göstermiştir (Ahmed ve ark., 2013).

Bai ve ark. tarafından yapılan çalışmada formik asit elektroksidasyonu için yüksek katalitik Pd nanopartiküllerinin saflaştırılmış karbon nanotüp üzerindeki dağılımı rapor edilmiştir. Formik asit elektroksidasyonunda, sodyum oksalatın hem dağıtıcı hem de koordinasyon maddesi olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Nanoyapılı katalizörlerin XRD ve TEM kullanılarak karakterize edildiği bildirilmiştir. Hazırlanan yüzey merkezli kübik kristal yapıdaki Pd nanopartiküllerin, MWCNT'lerin üzerinde üniform bir şekilde dağıldığı ve ortalama partikül boyutunun 5.6 nm olduğu vurgulanmıştır. FTIR ve TGA sonuçlarından, sodyum oksalatın uygun bir çözelti yardımıyla çözülebilir bir kristal olduğu sonucuna varılmıştır. Pd/MWCNT katalizörünün EAS değerinin ($48.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), Pd/AO-MWCNT katalizörünün EAS değerinden ($35.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) daha yüksek olduğu bildirilmiştir. CV ve CA testleri; elde edilen Pd/Pt-MWCNT katalizörlerinin, kontrol deneyinden elde edilen ve asit-oksidadasyon işlemine tabi tutulan MWCNT (AO-MWCNT) ile desteklenen Pd katalizöründen formik asit elektrooksitlemesi için daha iyi bir katalitik aktifliğe ve kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir (Bai ve ark., 2013).

Vidal ve ark. tarafından yapılan çalışmada, Pd ile modifiye edilmiş Pt nanopartiküllerinin, HCOOH elektrooksitlemesi için etkinliği araştırılmıştır. Pd ile modifiye edilmiş Pt'nin, yalnız Pt nanopartiküllerine göre daha yüksek elektrooksitleme akım yoğunluğuna sahip olduğu vurgulanmıştır. Dönüşümlü voltagramlar, ardışık Pd depolama döngülerinin Pt nanopartiküllerinin katalitik özelliğini arttıran bir yüzeye yol açtığını ortaya çıkarmıştır. Bu artışın, formik asit elektrooksitlemesi için başlangıç potansiyelini daha düşük bir potansiyele dönüştürdüğü rapor edilmiştir. Ayrıca sonuçlar, nanopartiküllerin yüzey yapısının elektrokatalitik özellikler üzerinde önemli ölçüde etkili olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada, formik asit elektroksidasyonu açısından en aktif katalizörün, (100) Pt nano/Pd sistemi olduğu ileri sürülmüştür (Vidal ve ark. 2012).

Yin ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, formik asit elektrooksitlemesi için tungsten karbür (WC) ile desteklenmiş paladyum (Pd) ve paladyum-kobalt (Pd-Co) nanokatalizörleri sentezlendiği ve karakterize edildiği bildirilmiştir. Pd/WC-C ve PdCo/WC-C üzerindeki son sabit akımların sırasıyla 0.14 ve 0.22 mAcm⁻² bulunduğu ve bu değerlerin, PdCo/C (0.012 mAcm⁻²) ile Pd/C (0.034 mAcm⁻²) katalizörlerinden çok daha büyük olduğu vurgulanmıştır. Karbon desteğine katkı malzemesi olarak kullanılan tungsten karbür (WC)'ün CO dayanımını geliştirdiği ve Pd temelli katalizörlerin formik asit elektrooksitlemesi için aktifliği arttırdığı rapor edilmiştir (Yin ve ark., 2012).

Jiang ve ark. tarafından yapılan çalışmada, grafen üzerinde desteklenen Pd nanopartikülleri (NPs) tek aşamalı elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. ERGO-Pd (elektrokimyasal olarak indirgenen grafen oksit ve Pd nanokompziti), grafen oksit (GO) ve Pd tuzunun karışım çözeltisinde elektrokimyasal biriktirme işlemine tabi tutulması ile sentezlenmiştir. Oksijenli bileşiklerin verimli bir şekilde kaldırıldığı ve basit, hızlı ve kontrol edilebilir yaklaşımla hiçbir kontaminasyonun oluşmadığı vurgulanmıştır. ERGO-Pd'nin pik akımının, Pd/C'den 5 kat daha fazla olduğu ve anodik başlangıç potansiyelinin daha negatif olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ERGO-Pd'nin, Pd/CNT'ye göre 3.7 kat daha yüksek kütesel aktiviteye sahip olduğu vurgulanmıştır. Formik asit elektrooksitlemesi için ERGO-Pd'nin, Pd/CNT'ye göre daha yüksek katalitik aktifliğe ve daha iyi bir kararlılığa sahip olduğu ileri sürülmüştür (Jiang ve ark., 2012).

Qu ve ark. tarafından yapılan çalışmada direkt formik asit yakıt hücreleri için karışım desteği olarak kullanılan α -Al₂O₃ ve Vulcan XC-72 karbon siyahı ile Pd/Al₂O₃-C katalizörü, mikrodalga destekli polyol yöntemi ile sentezlenmiştir. Farklı α -Al₂O₃/XC-72 karbon kütle oranlarına göre hazırlanan Pd/Al₂O₃-C katalizörlerin XRD, EDAX, XPS, TEM, HRTEM ve elektrokimyasal ölçümler ile karakterize edildiği belirtilmiştir. Sonuçlar, α -Al₂O₃'ün zayıf elektrik iletkenliğine sahip olmasından dolayı α -Al₂O₃ destekli katalizörün aktifliğinin karbon siyahı destekli katalizörünkenden daha düşük olduğunu göstermiştir. Ancak α -Al₂O₃ ve Vulcan XC-72 karbon siyahı kullanılan karışım destekli katalizörün aktifliğinin geliştiği bildirilmiştir. Formik asit elektrooksidasyonu için en yüksek aktivite ve kararlılığa 1:2 kütle oranında α -Al₂O₃/Vulcan XC-72 destek karışımında ulaşıldığı rapor edilmiştir. Pd/Al₂O₃-C

katalizörünün (α -Al₂O₃/Vulcan XC-72 uygun kütle oranı ile) formik asit elektrooksitlenmesi için Pd/C katalizöründen daha iyi katalitik aktiflik ve daha yüksek kararlılık gösterdiği vurgulanmıştır (Qu ve ark., 2012).

Feng ve ark. tarafından yapılan çalışmada, Pd/C nanokatalizörünün formik asit elektrooksitlenmesi için elektrokatalitik aktifliğinin ve kararlılığının EuOx (öropiyum oksit) ilavesiyle geliştiği rapor edilmiştir. PdEuOx/C katalizörünün morfolojisi, bileşimi ve elektrokatalitik özelliklerinin sırasıyla TEM, EDX, XRD, lineer süpürme voltametri ve CA analiz yöntemleri ile incelendiği belirtilmiştir. EDX sonuçlarının, PdEuOx/C katalizöründe EuOx varlığına işaret ettiği bildirilmiştir. XRD sonuçlarından; Pd'nin yüzey merkezli kübik fazda olduğu belirtilmiştir. Lineer süpürme voltametri ve CA ölçümleri, PdEuOx/C katalizöründe formik asit elektrooksitlenme akımının klasik Pd/C katalizöründen sırasıyla yaklaşık 2.5 ve 9 katı daha yüksek olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar bu sonucu; geniş elektrokimyasal yüzey alanına ve PdEuOx/C katalizöründeki EuOx'in elektronik etkisine atfetmişlerdir (Feng ve ark., 2012).

Li ve ark. tarafından yapılan çalışmada, formik asit elektro oksitlenmesi için çok katmanlı karbon nanotüplerle desteklenen Pd-Ni alaşım katalizörlerinin farklı bileşenlerinin (Pd₂Ni, PdNi, PdNi₂) ultrasonik yardımcı kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendiği belirtilmiştir. XRD desenlerine göre; Ni-Pa ile alaşım yaparken, tüm Pd ve Pd-Ni nanopartikülleri Pd yüzey merkezli küp yapısındadır. XPS ile de, Pd'nin Ni katkısı ile yapılan elektronik modifikasyonunun kanıtlandığı belirtilmiştir. PdNi katalizörlerinin formik asit elektro oksitlenmesi için daha iyi katalitik aktifliğe ve kararlılığa sahip olduğu ve bu katalizörler arasında PdNi/MWCNT 'nin en iyisi olduğu rapor edilmiştir. Performans gelişimi ise elektro aktif yüzey (EASA) artışına ve elektronik yüzeyi modifiye eden nikel katkısının etkisine atfedilmiştir (Li ve ark., 2011).

Wang ve ark. tarafından yapılan çalışmada, HCOOH elektrooksitlenmesi için oldukça aktif Pd/C katalizörler, farklı reaksiyon çözeltisi pH değerlerinde ve farklı indirgen sıcaklıklarda modifiye polyol işlemi ile sentezlenmiştir. Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin EDAX, XRD ve TEM analiz yöntemleri ile karakterize edildiği vurgulanmıştır. Formik asit elektrooksitlenmesi için elektrokimyasal performansların; CV ve amperometrik $i(mAcm^{-2}) / t(s)$ eğrileri ile test edildiği belirtilmiştir. Sentezlenen

tüm Pd/C katalizörlerinin, çok iyi yapıda yüzey merkezli kübik kristal yapı sergilediği rapor edilmiştir. Artan pH değerleriyle, partikül boyutlarının ilk başta düştüğü ve daha sonra ise arttığı rapor edilmiştir. Bunun yanı sıra, indirgen sıcaklıkların da, Pd partikül boyutunu önemli derece etkilediği bildirilmiştir. pH 10'da ve 120 °C sıcaklıkta susuz polyol işlemi ile hazırlanmış Pd/C katalizörünün yaklaşık 5.6 nm partikül boyutuyla en küçük partikül boyutuna sahip olduğu ve formik asit elektro oksitlenmesi için en yüksek katalitik aktifliği ($1172.0 \text{ A.g}_{\text{Pd}}^{-1}$) ve kararlılığı sergilediği vurgulanmıştır (Wang ve ark., 2011).

Feng ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, molibden oksitin (MoO_x) formik asit elektrooksitlenmesi için Pd/C katalizörü üzerindeki gelişmiş etkisini inceleyen yeni iki aşamalı prosedür kullanılmış ve molibden oksitin Pd/C katalizörüne eklenmesinin sonuçları incelenmiştir. Pd katalizörü ile karşılaştırıldığında, deneysel sonuçların MnO_x ilavesi ile formik asit elektro oksitlenmesi için elektrokatalitik performansın önemli ölçüde gelişebileceği rapor edilmiştir. Elektrokatalitik aktiflik ve kararlılıktaki önemli gelişmeler temel olarak molibden oksidin (MnO_x) Pd katalizörüne etkisine atfedilmiştir. Buna ek olarak, formik asitin elektro oksidasyon oranına, geniş spesifik yüzey alanının etki ettiği vurgulanmıştır (Feng ve ark., 2011).

Wang ve ark. tarafından yapılan çalışmada, formik asit elektro oksitlenmesi için oldukça verimli bir katalizör olarak kullanılan modifiye karbon-rutil TiO_2 (CMRT) ile desteklenen Pd nanopartikülleri incelenmiştir. Pd/CMRT katalizörünün sıvı faz indirgeme metodu ile sentezlendiği belirlenmiştir. Bu metotta; Pd nanopartiküllerinin, kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemi ile elde edilen CMRT yüzeyine yüklendiği bildirilmiştir. Formik asit elektro oksitlenmesi için Pd/CMRT'nin, Pd/C katalizörü ile karşılaştırıldığında daha iyi bir katalitik kararlılık gösterdiği ve 3 katı bir katalitik aktiflik sergilediği rapor edilmiştir. Araştırmacılar, Pd/CMRT'nin iyi katalitik özelliklere sahip olmasını; modifiye TiO_2 rutil katalizörünün gelişmiş elektronik iletkenliği, Pd nanopartiküllerinin artan kafes sabiti, Pd nanopartiküllerinin mikro yapısındaki kıvrımların yüzey adımlarının artışı ve zehirli ara ürünlerin adsorpsiyonuna karşı daha iyi tolerans ile açıklamışlardır (Wang ve ark., 2011).

Chen ve ark. tarafından yürütülen çalışmada formik asit elektrooksitlenmesi için Vulcan XC-72 karbon siyahı destek materyali olarak kullanılarak modifiye edilmiş polyol işlemi ile Pd/C katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün

performansının, emdirme indirgenme yöntemiyle hazırlanan Pd/C katalizörünün performansı ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonlarının EDAX, XRD ve TEM ile yapıldığı bildirilmiştir. Katalizörlerin aktiflikleri ise CV ve CA ile belirlenmiştir. Modifiye edilmiş polyol yöntemi ve emdirme indirgeme yöntemiyle hazırlanan Pd/C katalizörlerinin partikül boyutlarının sırasıyla 3.9 nm ve 7.9 nm olarak bulunduğu rapor edilmiştir. İlk işlemin boyut dağılımının, ikinci işlemin boyut dağılımından daha dar ve daha homojen olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca her iki Pd/C katalizöründe, Pd yüzey merkezli kübik kristal yapının karakteristik difraksiyon piklerinin bulunduğu bildirilmiştir. Modifiye edilmiş polyol işlemi ile hazırlanan Pd/C katalizörünün emdirme indirgeme metodu ile hazırlanmış Pd/C katalizörüne göre daha yüksek elektrokatalitik aktifliğe ve kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 1000 saniyedeki, pik akım yoğunluğu ve kronoamperometrik akım sırasıyla 33.2 ve 11.2 mAcm⁻² olarak rapor edilmiştir (Chen ve ark., 2010).

Mikalajzuk ve ark. tarafından yapılan çalışmada formik asit elektrooksitleme reaksiyonu için Pd-Au/MWCNTs katalizörünün, Pd/MWCNTs katalizörüne göre daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, Pd-Au/MWCNTs katalizörünün daha yüksek aktiflik ve kararlılık sergilediği dönüşümlü voltametre ile belirlenmiştir. Polyol yöntemi ile gerçekleştirilen sentezin ardından; % 100'lük Ar içinde 250 °C'de tavlama ve Ar atmosferinde % 5'lik H₂ ortamında, 200 °C'de indirgeme olmak üzere 2 işlem uygulanmıştır. Birinci işlemin uygulandığı katalizörün etkinliğini tamamen kaybettiği, ikinci işlemin uygulandığı katalizörün yüksek aktivite gösterdiği vurgulanmıştır. Bu durumu açıklamak amacıyla katalizörlerin elektron spektroskopisi metotlarıyla karakterize edildiği bildirilmiştir. Formik asit elektro oksitlenmesindeki Pd-Au/MWCNTs katalizörünün Pd/MWCNTs katalizörününkinden yüksek olan başlangıç katalitik aktifliği; Pd-Au çözeltisindeki altının elektronik etkisine ve 1 nm boyutlu küçük Au nanopartiküllerinin yüksek içeriğine atfedildiği bildirilmiştir (Mikalajzuk ve ark. 2010).

Wang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada paladyum nanotel ağlarının basit bir şablon gerektirmeyen ve yüzey aktif madde içermeyen metotla sentezi ve formik asit elektro oksitlenmesinde kullanımını incelenmiştir. Doğal öz-montaj süreci işlemiyle onlarca nanometre uzunluğundaki Pd nanotel ağlarının geniş bir hacminin, sodyum

nitratın dengeleyici etkisinde sentezlendiği belirtilmiştir. Pd nanotel ağlarının, formik asit elektro oksitlenmesi için üstün bir elektro katalitik aktiflik sergilediği vurgulanmıştır. Paladyumun (Pd) ileri tarama akımlarından, 0.1 V'deki spesifik alan aktifliği 1.38 mAcm^{-2} olarak bulunmuştur. Bu değerin, Pd nanopartiküllerinden elde edilenlerden % 97 daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Pd nanotel ağlarının katalitik aktifliklerindeki önemli derecedeki artış; Pd nanotel ağlarının eşsiz yüzey özelliklerine ve Pd nanotel ağlarındaki verimli elektronik iletim yollarına atfedilmiştir (Wang ve ark., 2010).

Zhou ve Lee tarafından yürütülen çalışmada formik asit elektro oksitlenmesi için oldukça aktif, çekirdek-kabuk yapıları ve karbon destekli bimetalik Au-Pd katalizörlerinin ardışık indirgeme metodu ile sentezlendiği belirtilmiştir. Çekirdek-kabuk ve monometalik örneklerin TEM, XRD, XPS ve UV-VIS ile karakterize edildiği bildirilmiştir. Elektrokimyasal testlerin (dönüşümlü voltametre (CV) ve kronoampermetre (CA)), çekirdek-kabuk yapısının, oda sıcaklığındaki formik asit elektro oksitlenmesi için paladyumun (Pd) aktifliğini ve kararlılığını önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. Karbon destekli saf altın örneğinin, formik asit (HCOOH) ve CO elektro oksitlenmesi için hiçbir aktiflik göstermediği vurgulanmıştır. Aktiflikteki artış; Pd kabuk ve Au çekirdek (Au@Pd/C) arasındaki etkileşime atfedilmiştir (Zhou ve ark., 2007).

Zhou ve Lee tarafından yapılan çalışmada kontrol edilebilir boyuttaki (2.7-9 nm) küçük karbon destekli Pd nanopartiküllerin kimyasal çözelti metodu ile hazırlandığı ve TEM, XRD ve XPS ile karakterize edildiği belirtilmiştir. Sentezlenen bu katalizörün, oda sıcaklığında formik asit yakıt hücresi için anot katalizör olarak kullanıldığı vurgulanmıştır. Elektrokimyasal metotlarla (CV ve CA) yapılan katalitik aktiflik ölçümlerinin potansiyele göre değişen partikül boyut etkisine güçlü bir şekilde işaret ettiği vurgulanmıştır. 5 nm ve 7 nm Pd nanopartikül boyutlarının, formik asit elektro oksitlenmesi için en uygun değerler olduğu belirlenmiştir (Zhou ve ark., 2008).

Rapor edilen bu çalışmalar formik asit yakıt pillerinin umut vaat ettiğini açıkça göstermektedir. Bu yüzden farklı katalizör sistemlerinin araştırılması bu teknolojinin verimini arttırmak için çok önemlidir. Bu doğrultuda söz konusu çalışmada CoAuPd katalizörünün formik asit elektrooksidasyon etkinliği araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneysel çalışmalar sırasında, elektrotların elektrokimyasal ölçümleri için kullanılan CHI 660E potentiostat cihazı, TÜBİTAK 113Z249 araştırma hibe projesinden satın alınmıştır (proje no: 113Z249). ITO çalışma elektrotunda (ITO elektrot alanı 0.28 cm^2 dir) elektrokimyasal biriktirme yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (gümüş) elektrot kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçüm tekniklerinden; dönüşümlü voltametre (CV) kullanılarak potansiyele karşı akım değerleri ölçülmüş ve katalizörün formik asit elektrooksidasyon aktivitesi incelenmiştir. Kronoampermetre (CA) kullanılarak da zaman ile akımın nasıl değiştiği incelenmiştir ve katalizörün kararlılığı belirlenmiştir.

Ayrıca kullanılan kimyasallar (HCOOH , PdCl_2 , AuCl , CoCl_2 , H_2SO_4 , HCl ve ITO elektrotları (Sigma-Aldrich MERCK)), TÜBİTAK projesi (Proje No: 114M156) ve YYU BAP projesinden (Proje No: FBA-2016-5214) satın alınmıştır. Elektrotların, XRD ve SEM ölçümleri Selçuk Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.

3.2. Yöntem

Deneysel çalışmalarda üç elektrotlu (karşıt, referans ve çalışma elektrotu) elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Doğrudan elektrokimyasal biriktirme yöntemi, elektrokimyasal çökeltme parametrelerinin (akım, gerilim, zaman, vb.) kolaylığı nedeniyle geleneksel sentetik teknikler içinde en avantajlı olanıdır. Bu yöntem kullanılarak, ITO elektrotu üzerinde elektro biriktirme tekniği ile Pd, PdAu ve CoPdAu nanopartikülleri sentezlenerek, formik asit elektrooksidasyon aktivitesi araştırılmıştır.

3.2.1. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi

Bir çözelti içerisindeki materyalin bir iletken alt taban üzerine, elektrik akımının yardımıyla kaplanması işlemidir. Bu yöntemde kullanılmak üzere çözeltinin hazırlandığı hücre, referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu bulunur.

Elektro biriktirme sırasında çözeltiye uygulanan potansiyelin etkisiyle, çözelti içerisindeki kaplanacak materyaller iyonize edilerek ve hedef iletken yüzeye yönlendirilmektedir. Bu iyon akımı yoğunluğu, çözeltiye uygulanan potansiyel, çözelti sıcaklığı ve alt taban yüzey büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Kaplanacak materyalin yüzey büyüklüğü ve morfolojisinin kontrolü açısından bu yöntem oldukça avantajlıdır. Çözeltideki iyon akımının miktarını kontrol etmek için, çözeltiye uygulanan gerilim ya da iyon akım yoğunluğu kontrol edilebilir. Bu metotla yapılan kaplamalarda elde edilen ince filmin özelliklerini kontrol etmek için belirli parametreler bulunmaktadır. Çözeltinin molaritesi, çözeltinin sıcaklığı, çözeltideki iyon akımının büyüklüğü, kaplama yüzey alanının büyüklüğü, kaplama süresi ve çözeltinin pH dengesi gibi kontrol edilebilen parametreler yoluyla istenilen özellikte kaplamalar elde edilebilmektedir (Kavak ve ark., 2016).

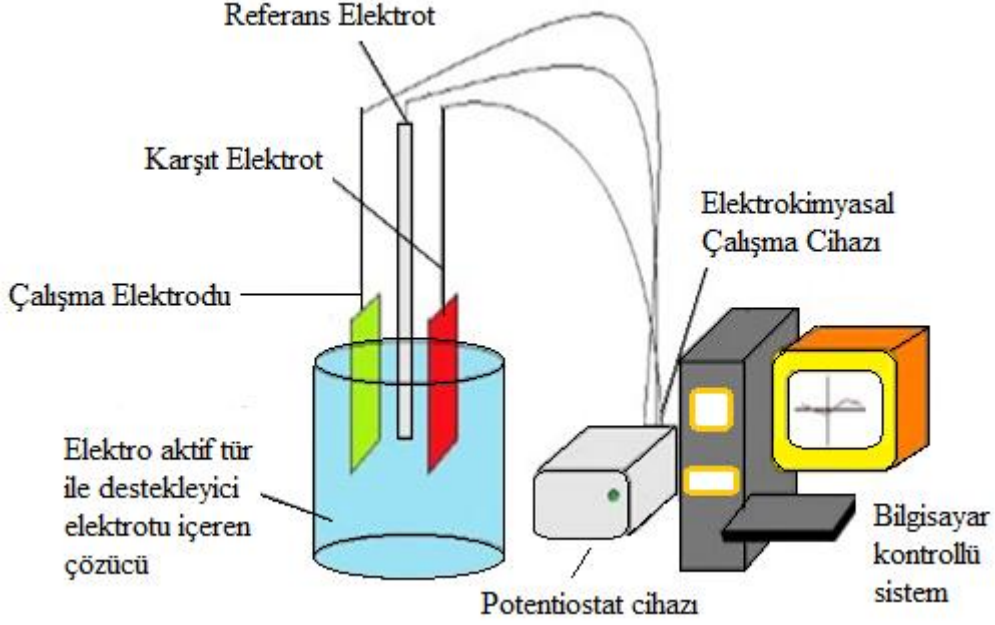
Şekil 3.1'de standart bir elektrokimyasal biriktirme yöntemi düzeneği sembolik olarak verilmiştir. Burada elektro biriktirme işlemi yapan cihaza potentiostat denir. Potentiostat; referans elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel farkı kontrol eder. Gerilim ya da akım sensörü olan referans elektrot yardımıyla, istenilen sabit akım ya da gerilim sağlanarak kaplama işlemi gerçekleştirilir (Kavak ve ark., 2016).

3.2.2. Elektrokimyasal hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektro aktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli (redoks) belirlenemediğinden ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığından dolayı elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir (şekil 3.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma

ve referans elektrot, içinde elektro aktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücü içerisine daldırılmıştır.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal biriktirme sistemi.

3.2.2.1. Çalışma elektrotu

Çalışma elektrotu; yüzeyinde çözeltideki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği, zamanla analit derişiminde ki değışimlerle potansiyeli doğrusal olarak değışen elektrottur. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür. İdeal bir çalışma elektrodu, analit iyon aktivitesindeki değışimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrodu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Deneylerde ITO (indiyum kalay oksit) çalışma elektrotunda elektrokimyasal birikim yapılmıştır (Kavak ve ark., 2016).

3.2.2.1.1. ITO elektrot

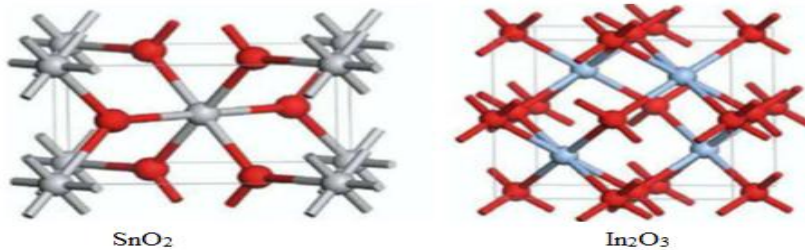
İndiyum kalay oksit (ITO); indiyum (% 74 In), kalay (% 8 Sn) ve oksijenin (%18 O₂) farklı oranlardaki üçlü bileşimidir. İndiyum kalay oksit (In_{2-x}Sn_xO_{3-x}),

indiyum oksite (In_2O_3) kalay (Sn) katkılandırıldığı zaman oluşur. ITO'nun elektriksel iletkenliği ve optik şeffaflığın yanı sıra ince bir film olarak çöktürme kolaylığı bulunmaktadır. Yüzey direnci $100 \Omega/\text{m}^2$ ile $10 \Omega/\text{m}^2$ arasında değişen değerlerde olan ticari ITO kaplı cam günümüzde yoğun olarak kullanılmaktadır (Palalı, 2005). Deneyleerde kullanılan ITO elektrotunun yüzey alanı 0.28 cm^2 'dir.



Şekil 3.2. ITO elektrot.

ITO, n-tipi, geniş direkt optik band aralıklı ($\sim 3-4 \text{ eV}$), kırılğan, pahalı ve saydam iletkenler içinde oldukça iletken, dejenere bir yarı iletken oksittir. Bunun yanında ITO, % 95 oranında yüksek geçirgenliğe ve oldukça yüksek iletkenliğe sahip bir saydam iletkendir. Mevcut saydam iletken oksitler (SiO_2) arasında ITO, benzersiz karakteristiklerinden dolayı dikkat çekici ve pratik uygulamalarda en sık kullanılan malzemelerden birisidir. Yapısı ve bileşiminden dolayı ITO benzersiz özelliklere sahiptir. Kalay oksit (SnO_2) rutil yapıya sahip iken indiyum oksit (In_2O_3), kübik biksibit yapıya sahiptir. İndiyum oksit ve kalay oksidin kristal yapıları şekil 3.3'de gösterilmektedir (Elmas, 2013).



Şekil 3.3. SnO_2 ve In_2O_3 kristal yapıları (Ginley, 2010).

Çok küçük bir miktarda katkı, bir yarı iletkenin iletkenliğini büyük ölçüde değiştirebilir. İndiyum kalay oksit, indiyum oksitin kalayla katkılandırılması sonucu oluşur. ITO'nun elektrik iletkenliği, indiyum oksit örgüsü içindeki indiyuma kalay katılanmasına bağlıdır, katkılama ile indiyum oksitin iletkenliği büyük ölçüde artırılır (Elmas, 2013).

3.2.2.2. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot (yardımcı elektrot); çalışma elektrotu kadar büyük öneme sahiptir. Dış devreden gelen elektronların tekrar indirgendiği elektrolit sıvısına iletilmesini sağlayan, diğer bir deyişle hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlayan karşıt elektrottur. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak çoğunlukla iletkenlik değeri yüksek olan altın (Au), platin (Pt) metallere yapılmakta ve bu elektrot çalışma elektrotu ile bir çift oluşturmaktadır. Deneylerde karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel kullanılmıştır (Kavak ve ark., 2016).

3.2.2.3. Referans elektrot

Referans elektrot; daldırıldığı çözeltilerden etkilenmez yani sabit bir potansiyele sahiptir. Potansiyelleri, üzerinde çalışılan çözeltilere bağımlı değildir, yalnız sıcaklıkla bir miktar değişebilir. Böyle elektrotlar yardımıyla, elektrot haline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya konsantrasyonları tayin edilebilir. Referans elektrotlar, içerisindeki kimyasal çözeltilere karışmamalı, uzun ömürlü, kararlı ve dış yüzeyi dayanıklı olmalıdır. Karşılaştırma amacıyla kullanılan referans elektrot genellikle Ag/AgCl (Gümüş) Elektrot (0.01 M), Hg/HgCl₂ (Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE)'dir (Skoog ve ark., 2003). Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur.

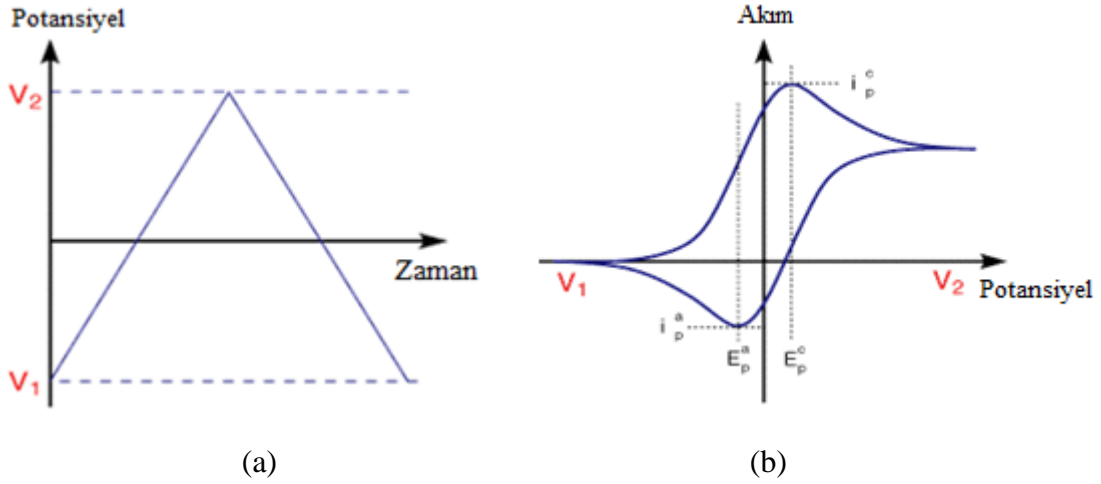
İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin etkisiz kılınması için referans elektrot kullanılmalıdır. Bu elektrot hem gümüş klorür hem de KCl yönünden doymuş çözeltilere daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir (Ag/AgCl(k)|KCl(doygun)). Deneylerde Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Elektrotların elektrokimyasal ölçümleri

3.3.1.1. Dönüşümlü voltametre (CV) tekniği

Dönüşümlü voltametre tekniği elektrokimyasal teknikler içerisinde en yaygın kullanılan tekniktir. Dönüşümlü voltametre tekniğinde ileri yönde uygulanan potansiyel taraması belirli bir değere ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Böylece analitin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri aynı anda incelenebilir. Tarama hızı, potansiyelin zaman ile değişmesi olarak ifade edilir ve dönüşümlü voltametrede ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yönde yapılan tarama bir kez ya da birçok kez yapılabilir. Bu yöntemle elde edilen potansiyel-akım cevap eğrisine de dönüşümlü voltamogram denir (Yıldız ve ark., 1997). Şekil 3.4'de dönüşümlü voltametre yönteminde elektroda uygulanan potansiyel programı ve elde edilen potansiyel-akım eğrisi görülmektedir.



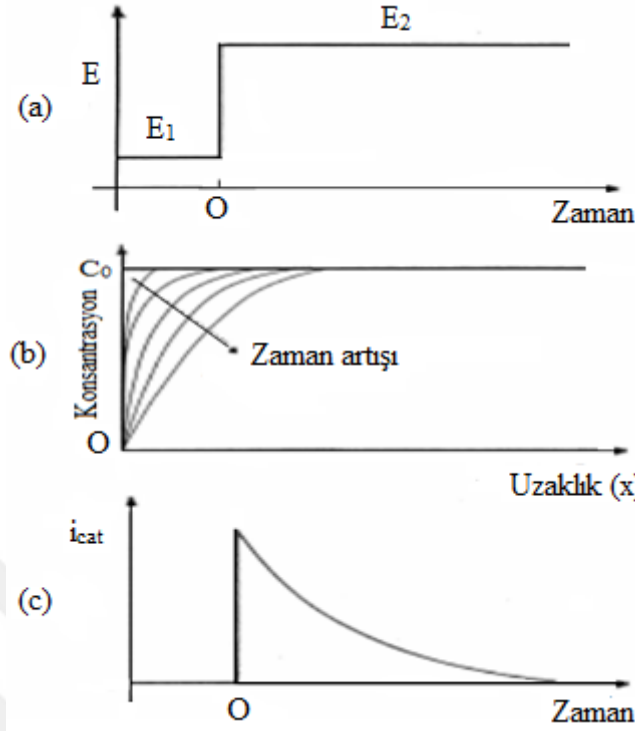
Şekil 3.4. a) Dönüşümlü voltametrede elektroda uygulanan potansiyel programı b) elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle;

- ✓ Bir sistemin hangi potansiyelerde ve kaç adımda indirgenip yükseltildiğini,
- ✓ Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını,
- ✓ Elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını,
- ✓ Oluşan ürünlerin kararlılığı,
- ✓ Elektrot tepkimesine giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkün olmaktadır.

3.3.1.2. Kronoampermetre (CA) tekniği

Kronoampermetre; çalışma elektrotunun potansiyelinin, tepkime oluşmayacak bir E_1 potansiyelinden, elektron iletim hızının yüksek olduğu bir E_2 potansiyeline yükseltildiği ve ortaya çıkan akım-zaman ilişkisinin incelendiği bir yöntemdir. Bu yöntemde kütle transferi sadece difüzyon ile kontrol edilir. Başlangıç çözeltisindeki O (yükseltgen) türünün olduğu ve $O + ne^- \leftrightarrow R$ reaksiyonu esnasında herhangi bir reaksiyona neden olmayan E_1 potansiyelinin ve aniden uygulanan E_2 potansiyelinin grafiksel gösterimi Şekil 3.5'de verilmiştir (Yıldız ve ark., 1997).



Şekil 3.5. Kronoamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akım zaman değişimi.

E₂ potansiyelinin sabit olarak uygulanmasından hemen sonra akım-zaman ilişkisi Cottrell eşitliği ile incelenir:

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2}}{p^{1/2} \cdot t^{1/2}} = k \cdot t^{-1/2} \quad (3.1)$$

Bu denklemde,

i : akım (A)

n : transfer olan elektron sayısı,

A : (düzlemsel) elektrot alanı (cm²)

F : Faraday sabiti (96,485 C/mol),

D : difüzyon katsayısı (cm²/s),

C : O (yükseltgen) türünün derişimi ve

t : zaman (s)'dir.

Cottrell eşitliğinden, akıma karşı $t^{-1/2}$ değerleri grafiğe geçirilerek koordinat düzleminde (0,0) noktasından geçen ve eğiminden faydalanarak difüzyon katsayısı ve çalışma elektrotunun gerçek alanının bulunabildiği lineer bir doğru elde edilir.

Ayrıca Kronoamperometre yöntemi kullanılarak;

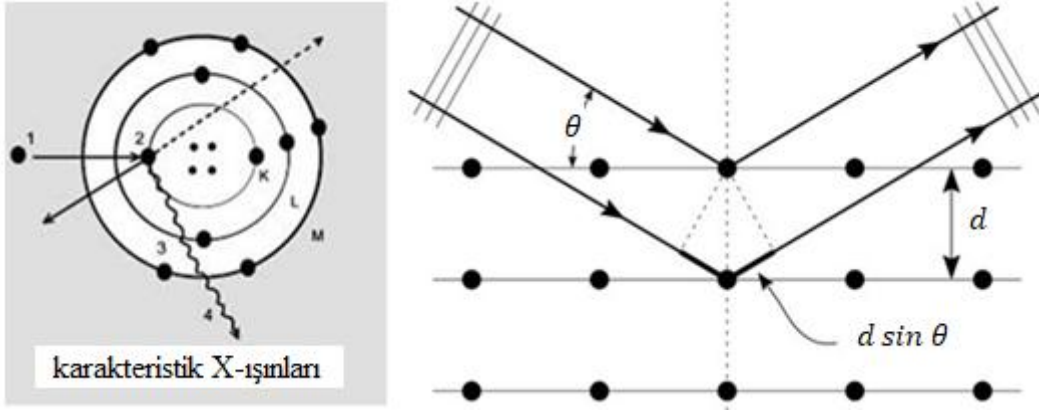
- ✓ Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
- ✓ Elektron iletim reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
- ✓ Elektrot tepkimesinin mekanizması belirlenebilir.
- ✓ Elektron iletim basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.
- ✓ Elektrotta olası bir adsorpsiyonun olup olmadığı belirlenebilir.

3.3.2. Elektrotların fiziksel karakterizasyonu

3.3.2.1. X-Işını kırınımı difraktometresi (XRD) tekniği

Bragg denkleminin iki önemli uygulamalarından biri tek kristal yöntemidir (Laue yöntemi). Bu yöntemde numune olarak izole edilmiş monokristal veya polikristal topluluğunda çok küçük olmayan bir kristal tanesi kullanılabilir. Bir polikristal içindeki kristal kütlelerinin büyüklüğüne ait tek sorun; eğer elde edilen desenin yalnız bir kristale ait olması isteniyorsa küçük olmamasıdır. Laue yöntemi adı verilen bu teknikte X-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. X-ışınlarının Bragg eşitliğini sağlayarak kırınıma uğrayan bölümü, düzenekte dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur.

Bragg denkleminin diğer önemli uygulaması ise toz difraksiyon yöntemidir (Debye-Scherrer Yöntemi). Bu yöntemde incelenecek kristal, tanecik büyüklüğü 200 mesh'in altında olacak şekilde çok ince toz halinde monokromatik X-ışınları demeti içine yerleştirilir. Tozun her zerresi gelen X-ışınları demetine yönelmiş küçük bir kristaldir ve numune üzerine gönderilen X-ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı olabildiğince artırılmış olur. Bu yöntemde kullanılan cihaz Debye-Scherrer kamerası olarak adlandırılır (Gülcan, 2012).



Şekil 3.6. Bragg eşitliği (Gülcan, 2012).

n : kırınım mertebesi, λ : dalga boyu, d : düzlemler arası mesafe, θ : Bragg açısı

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta \quad , \quad d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

İlk düzlemden yansıyan dalgalar dikkate alındığında, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultu yansıma kuralıyla ($\beta = \beta'$) verilir.

Sonra, aralarında d uzaklığı olan ardışık iki düzlemdeki atomlarda saçılan dalgalar dikkate alındığında iki dalga arasındaki yol farkı $2d \sin \beta$ olur. Ardışık iki düzlemden kırınan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalga boyunun tam katları olmalıdır:

$$2d \sin \beta = n \lambda \quad (3.3)$$

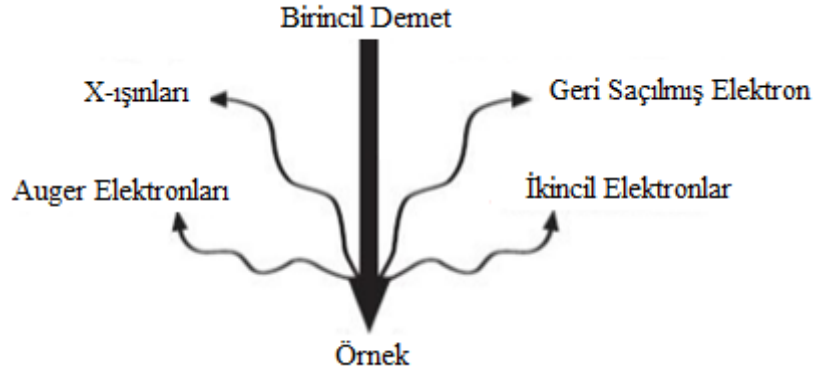
$2d \sin \beta = n \lambda$ bağıntısına "Bragg yasası" denir. $n = 1, 2, 3, \dots$ tam sayısı kırınım maksimumunun derecesi olur. Deneyleerin çoğunda $n > 1$ olan maksimumlar çok zayıftır ve sadece $n = 1$ önemli olmaktadır.

Bragg yansıması sadece $n \lambda \leq 2d$ dalga boyu şartlarında meydana gelir. Bu koşulu sağlamak görünür ışık dalga boyu ile mümkün olmadığından X-ışınları kullanılmaktadır (Gülcan, 2012).

3.3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği

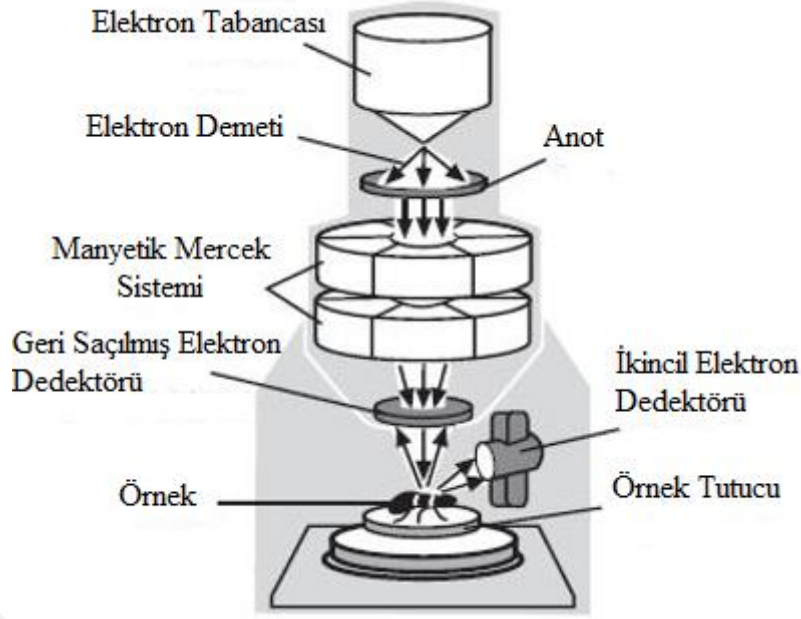
Taramalı elektron mikroskobun da (SEM), katı numune yüksek enerjili elektronlar ile taranır ve bu elektronlarla numune atomları arasında fiziksel etkileşimler

meydana gelir. Bu etkileşimler ise görüntüye dönüştürülür. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi görüntünün ana kaynağını ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları ve X-ışını fotonları oluşturmaktadır. SEM ile numunenin morfolojik özellikleri ve yüzey yapısı ile ilgili bilgiler elde edilebilir.



Şekil 3.7. Elektron demetinin örnek ile etkileşimi.

Yüksek gerilim ile hızlandırılan elektronlar numune atomları ile esnek ve esnek olmayan çarpışma olmak üzere iki tür çarpışmaya maruz bırakılır. Esnek çarpışmada, hızlandırılan elektron demetindeki elektronların enerjisi değişmezken, esnek olmayan çarpışmada elektronlar enerjilerinin bir bölümünü veya tamamını numuneye verebilirler. SEM temel bir yaklaşımda elektron tabancası, anot, manyetik mercekleme sistemi, geri saçılmış elektron dedektörü, ikincil elektron dedektörü ve numune tutucudan oluşmaktadır (Gülcan, 2012).



Şekil 3.8. Bir SEM cihazının şematik gösterimi.

İletken malzemeler SEM ile çok rahat bir şekilde incelenebilir. Bu malzemelerde biriktirilen elektronlar sürekli olarak toprağa doğru akış içerisinde. Dolayısıyla bu malzemelerde, görüntü hiçbir hata olmaksızın alınabilir. Elektrikli iletken malzemelerin büyük bölümünün ısı iletim kabiliyetleri göz önünde bulundurulursa, ısı karşısında bozulma ihtimallerinin düşük olduğu söylenebilir. İletken olmayan malzemeler ise iletken bir metal malzeme ile kaplanarak analiz edilir (Gülcan, 2012).

3.4. Elektrotların Hazırlanması

Elektrotların hazırlanması için gerekli olan kimyasallar PdCl_2 , AuCl , CoCl_2 , H_2SO_4 , HCl ve formik asit (HCOOH) ve ITO elektrotları Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Elektrotların elektrokimyasal ölçümleri CHI 660E elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (gümüş) elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme ITO çalışma elektrotunun üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan çalışma elektrodunun (ITO) yüzey alanı 0.28 cm^2 'dir ve her bir elektro biriktirme işleminden önce ITO yüzeyi, safsızlıkların uzaklaştırılması için ultrasonik etanol banyosunda 5

dakika temizlenmiştir. Son olarak, ITO yüzeyleri ultrasonik saf su banyosunda 5 dakika durulanmıştır ve azot gazı (N₂) akışı altında 1 dakika boyunca kurutulmuştur.

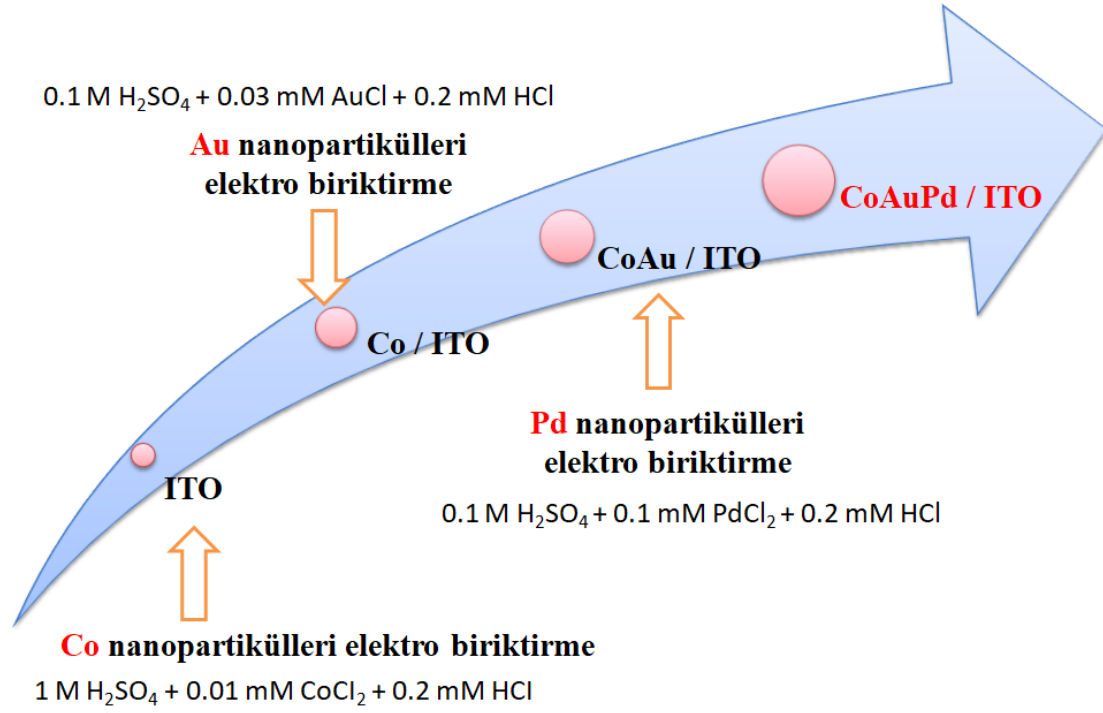
Ardından Pd nanopartikülleri (Pd NPs), Pd/ITO elektrodu hazırlamak için ITO elektroduna 0.1 M H₂SO₄ + 0.1 mM PdCl₂ + 0.2 mM HCl çözeltisiyle 10 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametre yöntemi (CV) ile elektro biriktirilmiştir. Sonrasında, Au (altın) nanopartikülleri (Au NPs) yine dönüşümlü voltametre yöntemi (CV) ile 0.1 M H₂SO₄ + 0.03 mM AuCl + 0.2 mM HCl çözeltisi içinde ITO elektrotuna elektro biriktirilmiştir.

Co (kobalt) nanopartikülleri (Co NPs) 1 M H₂SO₄ + 0.01 mM CoCl₂ + 0.2 mM HCl içeren sulu çözeltisinden, 10 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltametre yöntemi (CV) kullanılarak ITO elektroduna elektro biriktirilmiştir.

AuPd/ITO elektrotlarını hazırlamak için; Au ve Pd, ITO elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametre yöntemi (CV) kullanılarak, sırasıyla 0.1 M H₂SO₄ + 0.03 mM AuCl + 0.2 mM HCl ve 0.1 M H₂SO₄ + 0.1 M PdCl₂ + 0.2 mM HCl çözeltileriyle 10 mVs⁻¹ tarama hızında elektro biriktirilmiştir.

CoAuPd/ITO elektrotlarının hazırlanması için üç aşamalı elektrokimyasal biriktirme yöntemi uygulanmıştır. ITO elektrot yüzeyine ilk olarak;

- ✓ Co (kobalt), 1 M H₂SO₄ + 0.01 mM CoCl₂ + 0.2 mM HCl içeren sulu çözeltisi ile 10 mVs⁻¹ lik tarama hızında CV yöntemi ile elektro biriktirilmiştir.
- ✓ Daha sonra Au (altın), 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde Co/ITO elektrot üzerine elektro biriktirilmiştir.
- ✓ Son olarak ise Pd (paladyum), CoAu/ITO elektrot yüzeyine elektro biriktirilmiştir.



Şekil 3.9. Elektrotların hazırlanma aşamaları.

3.5. Elektrotların Fiziksel Karakterizasyonu

Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoPd/ITO elektrotlarının fiziksel karakterizasyonu XRD ve SEM ile gerçekleştirilmiştir. Pd/ITO'nun, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlarının X-Işını Kırınım (XRD) desenleri, bir Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometresinde (Cu-K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)) bir radyasyon kaynağı olarak kullanılarak 0.05° aralıklarla $2\theta = 20.0-90.0^\circ$ arasında kaydedilmiştir. Daha ileri çalışmalar, kompozisyona duyarlı bir görüntüleme modu olan geri dağılmış elektronlarda (BEI), JEOL 5600LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlarının morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

3.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltametre (CV) ve kronoampermetre (CA) teknikleri, Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrodlarının formik asit elektro oksitlenme (FAEO) aktivitelerini 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisi içerisinde incelemek için kullanılmıştır. Tüm deneylerde elektrolit önceden azot (N₂) ile doyurulmuştur. Her deneyden önce, elektrot yüzeyi 0.5 M H₂SO₄ içinde aktive edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar, -0.25 V ile 1.0 V arasında 25 °C'de 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisi içinde 10 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir. Kronoamperometri voltamogramları, 25 °C'de 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisi içinde 10 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir. Diğer taraftan, Kronoampermetri (CA) 1000 saniye darbe genişliği ve 2 saniye sessiz zamanlarla 200 saniye süreyle 0.2 V'de 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir.

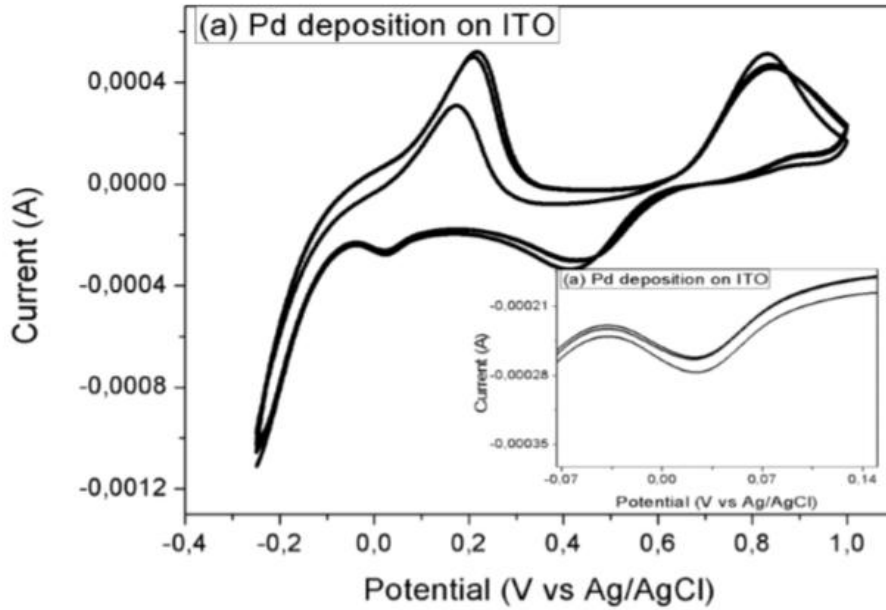


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

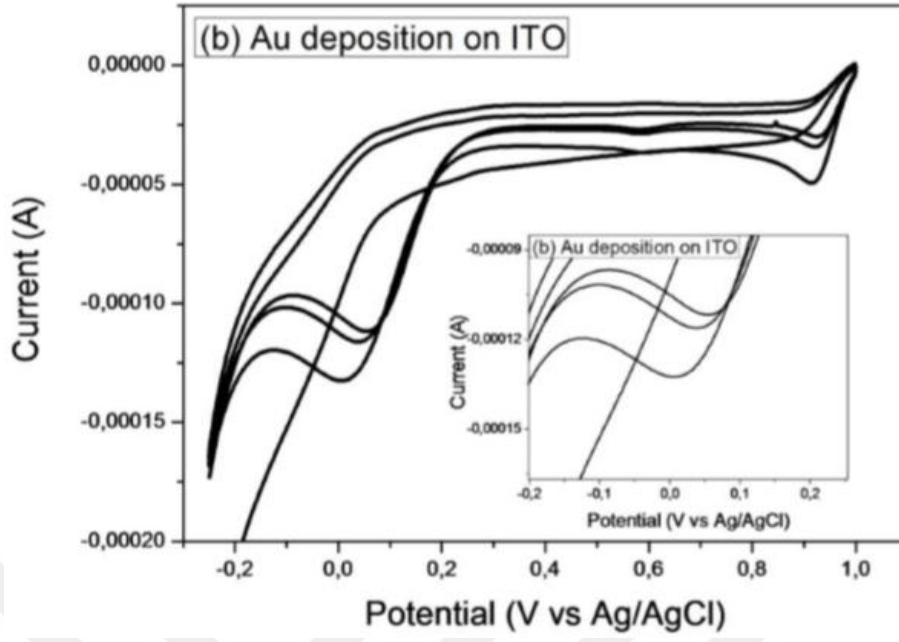
Pd, 10 mVs^{-1} tarama hızında, 3 döngüde literatürde verilen prosedüre göre elektrokimyasal olarak CV tarafından biriktirilmiştir (Agbologhi ve ark., 2016). Pd^{2+} 'nin Pd'ye indirgeme akımı 0.025 V 'de gösterilmiştir (Şekil 4.1a). 0.025 V 'de akım yoğunluğu, ITO elektrotları üzerindeki Pd^{2+} 'den ITO elektrot üzerindeki Pd nanopartiküllerinin oluşumunu yansıtmaktadır. Pd nanopartikülleri ITO elektrot üzerine artan döngü sayısı ile (10 mVs^{-1} tarama hızında 1 ve 3 kere) elektrokimyasal olarak CV kullanılarak biriktirilmiştir (Şekil 4.1a). İlk taramada Pd^{2+} 'nin indirgeme akımı 0.025 V 'de gözlenmiştir ve bu durum ITO elektrot yüzeyinde Pd nanopartiküllerinin oluştuğunu işaret etmektedir. Ama 2. ve 3. taramalardaki pik görünüşleri ve potansiyellerinin değiştiği dikkat çekmektedir. İlk taramadan sonra, Pd^{2+} 'nin akım yoğunluğu 0.025 V 'den 0.027 V 'e kaydığı gözlenmiştir. Bu durum Pd^{2+} 'nin elektrokimyasal biriktirme şartlarının değişmesiyle açıklanmıştır. Pd^{2+} nanopartiküllerinin ITO elektrot yüzeyindeki çekirdeklenmesi 1. taramada gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, 2. ve 3. taramalardan Pd nanopartikülleri Pd/ITO üzerinde çekirdeklenmeye devam etmektedir. Sonuç olarak 0.027 V 'deki pik Pd nanopartikülleri üzerindeki Pd^{2+} 'nin indirgenme pikidir. 0.19 V 'deki akım yoğunluğu, hidrojen ve paladyum hidrit oluşum pikleridir. Bunun yanı sıra 0.45 V 'deki akım yoğunluğu, oksijen indirgeme piklerini işaret etmektedir. $0.8-0.9 \text{ V}$ anodik aralıkta geniş bir sıyırma piki gözlenmiştir. Bu pikin varlığı, Pd çözünmesi veya Pd oksidasyon prosesinin gerçekleşmesi ile açıklanmıştır. Oksijen indirgemesi her zaman, Pd birikim yüzeyinde kütle taşınımı kontrollü bir oranda gerçekleşir (Li ve ark., 2016; Miyake ve ark., 2008). Benzer şekilde, Au'da ITO yüzeyine 10 mVs^{-1} tarama hızında 3 döngüde elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Au'nun indirgeme akımı, 0.03 V 'de gözlenmiştir ve bu durum ITO elektrot üzerinde Au'nun oluşumu şeklinde yorumlanmıştır (Şekil 4.1b).

Au'nun indirgenme akımı ilk taramada 0.03 V 'de gözlenmiştir. Ama bu akımlar ikinci ve üçüncü taramada sırasıyla 0.05 V ve 0.07 V 'de olduğu gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi ilk taramada Au nanopartiküllerinin oluşma şartlarının değişmesiyle açıklanmıştır. indirgenme akım yoğunluğu Au NP oluşumundaki değişen şartlara bağlı

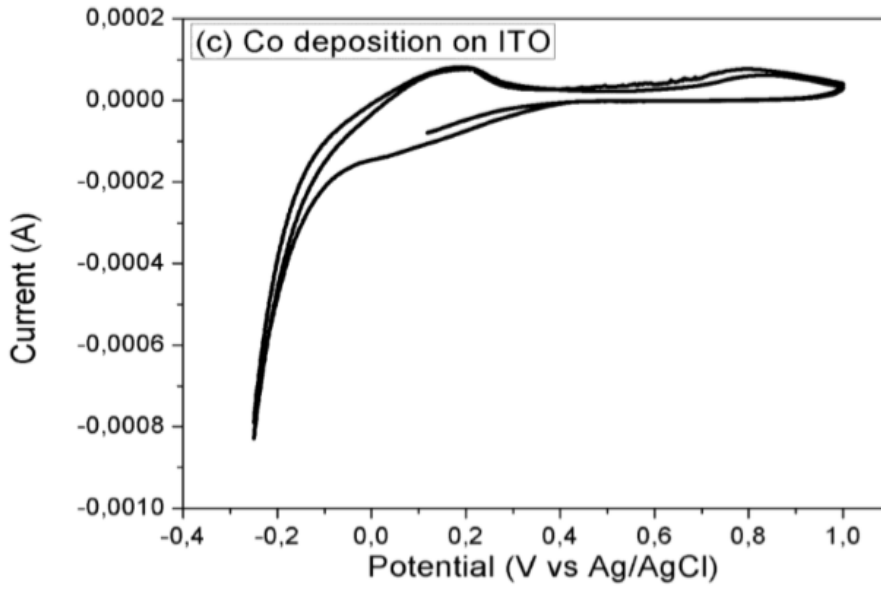
olarak ilk taramadan sonra 0.03'ten 0.07 V'e kaydırılmıştır. Au/ITO elektrot üzerinde, Pd elektro biriktirme dönüşümlü voltamogramı şekil 4.1d'de gösterilmiştir. Au/ITO elektrot üzerinde Pd indirgenme akımı, 0.05 V'de gösterilmiştir. PdAu/ITO elektrotunun indirgeme potansiyeli Pd/ITO elektrotuna göre 0.025 V pozitif yönde kayma göstermiştir. Bu durum Pd'nin Au üzerinde ITO substratına göre daha kolay çekirdeklenmesi ile açıklanmıştır. Şekil 4.1d'de hidrojen ve oksijen oluşum pikleri açıkça görülmektedir. CoAuPd/ITO elektrotunu hazırlamak için ilk olarak Au^{+2} , ITO elektrotunda elektro biriktirilmiştir. Daha sonra Co^{+2} Au/ITO elektrot üzerine elektro biriktirilmiştir. Son olarak, Pd^{+2} 'nin elektrokimyasal birikimi CoAu/ITO elektrodu üzerinde gerçekleştirildi. Pd^{+2} 'nin elektro biriktirilmesi için kaydedilen dönüşümlü voltammogramları Şekil 4.1e'de gösterilmiştir. Pd'nin indirgenme akımı, CoAu/ITO elektrot üzerinde Pd birikimi için -0.05 V'de ölçülmüştür. Bu durum CoAu/ITO elektrot üzerindeki Pd çekirdeklenmesinin ITO ve Au/ITO üzerindeki Pd çekirdeklenmelerine oranla daha zor olduğuna işaret etmektedir.



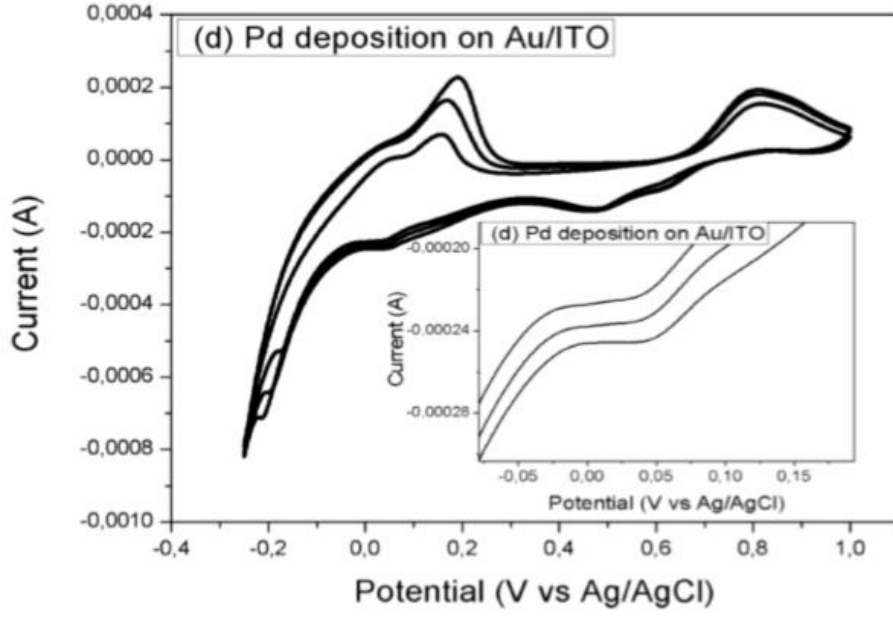
Şekil 4.1. (a) ITO'da Pd elektrokimyasal biriktirme için CV.



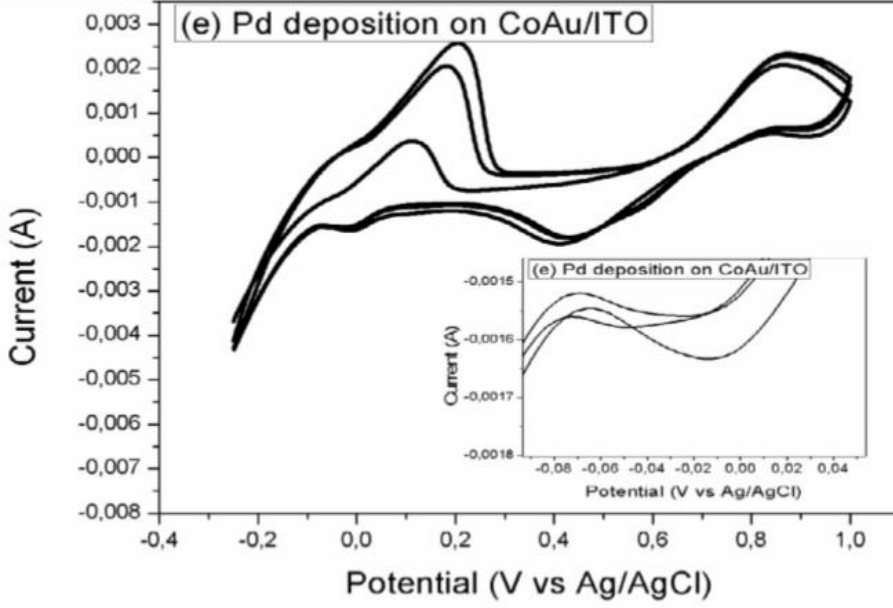
Şekil 4.1. (b) ITO'da Au elektrokimyasal biriktirme için CV.



Şekil 4.1. (c) ITO'da Co elektro biriktirme için CV.

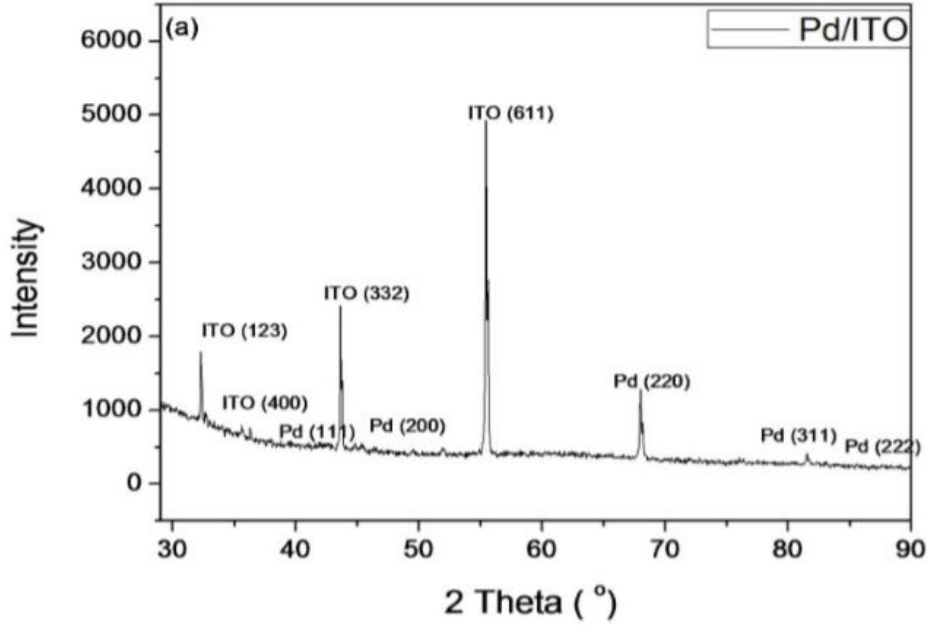


Şekil 4.1. (d) Au/ITO'da Pd elektro biriktirme için CV.



Şekil 4.1. (e) 10 mVs^{-1} tarama hızında CoAu/ITO elektrotunda Pd elektro biriktirme için CV.

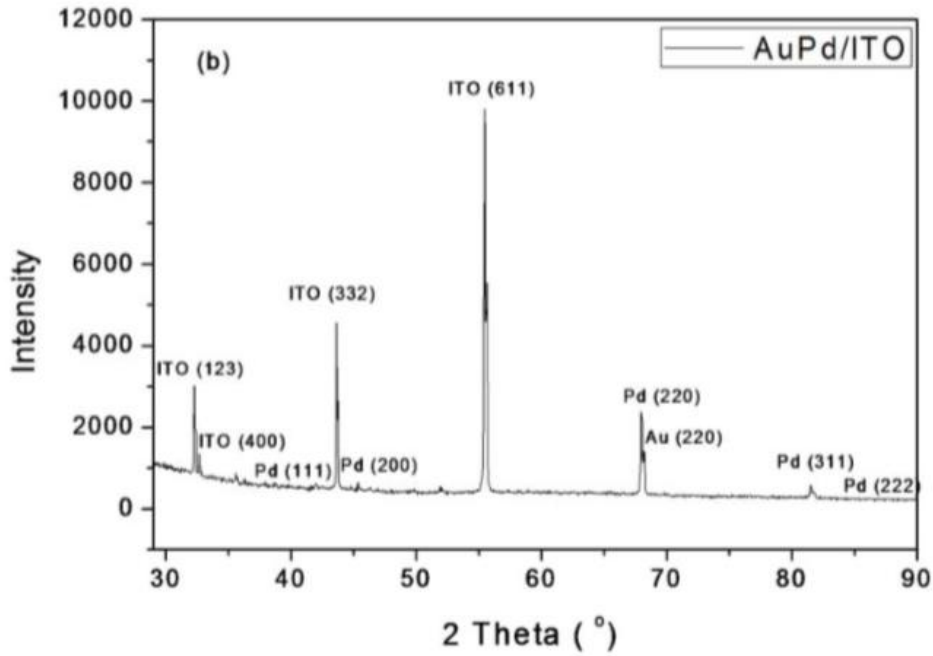
Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotları için XRD sonuçları şekil 4.2a-c'de verilmiştir. ITO piklerinin iyi tanımlanmış olduğu açıkça görülmektedir. ITO için yalnızca (123), (400), (332) ve (611) düzlemlerindeki yansımalar gözlemlenmiştir ve bu bcc yapısına işaret etmektedir. ITO'nun (211), (322) ve (431) düzlüklerindeki yansımaların bulunamaması, yönlendirme nedeniyle değil örnek kalınlığının eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan, şekil 4.2a'da Pd (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri gözlemlenmiştir. Bu desen Pd'nin yüzey merkezli kübik (fcc) yapısına işaret etmektedir.



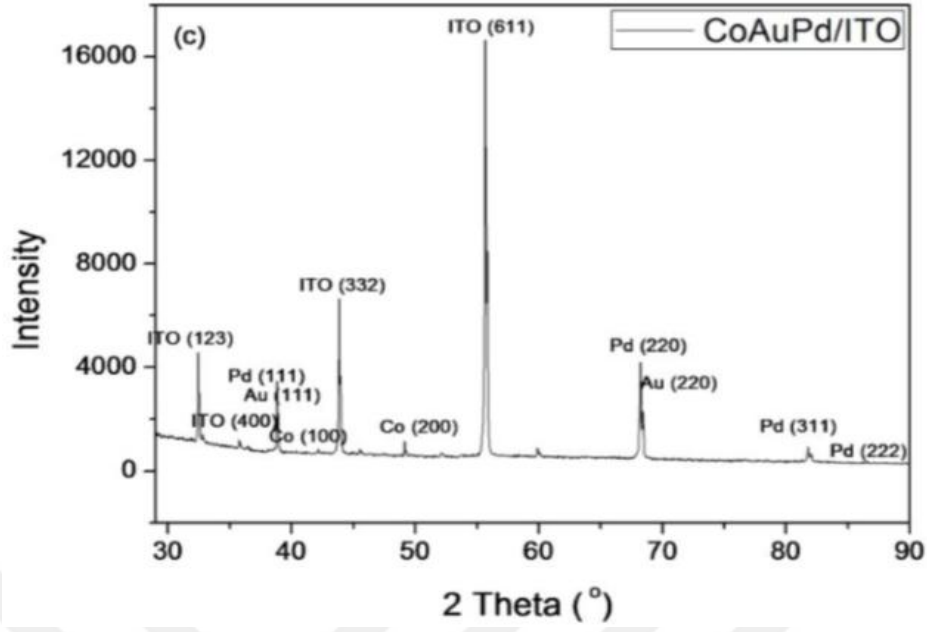
Şekil 4.2. (a) Pd/ITO elektrotlarının XRD desenleri.

AuPd/ITO elektrodunun XRD karakterizasyon deseni şekil 4.2b'de verilmiştir. Bu şekilden iyi tanımlanmış ITO pikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca, Pd ve Au kırınım desenleri fcc yapıya işaret etmektedir. Au (220) Au düzleminin XRD piki 67° 'de gözlemlenmiştir. CoAuPd/ITO elektrodunun XRD desenleri şekil 4.2c'de verilmiştir. CoAuPd/ITO elektrodunun XRD desenlerinde hem Pd hem de Au fcc yapısının pikleri gözlemlendi. Kobaltın yüzey merkezli kübik (fcc) ve altıgensel sıkı istifli (hcp) olmak üzere 2 temel kristal yapısı vardır. Bu iki yapı genellikle oda sıcaklığında varılmaktadır ve birbirlerinden ayrılması çok zordur. fcc yapılı Co kristal fazı için, 44° ,

51°, 76°, 92° ve 98° 'lik 2θ değerlerindeki kırınım pikleri, (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir ve bu durum, fcc kristalin kobaltın oluşumuyla açıklanmaktadır. hcp yapısındaki Co kristal fazı için, bu fazın oluşumunu gösteren standart pikler, (100), (002), (101) ve (110) kristal düzlemlerine karşılık gelen 41°, 44°, 47° ve 76° 'de sırasıyla görülmektedir. CoAuPd/ITO elektrodunun XRD desenleri Co (100) fcc yapılı Co kırınım düzlemi ve Co (200) hcp Co yapılı Co kırınım düzlemi sırasıyla 41.9° ve 50° 'de gözlenmiştir. İki fazdan oluşan Co nano yapılarının sentezi daha öncede rapor edilmiştir. Bu çalışmadaki bulgular literatürdeki ilgili çalışmalarla paralellik göstermektedir.

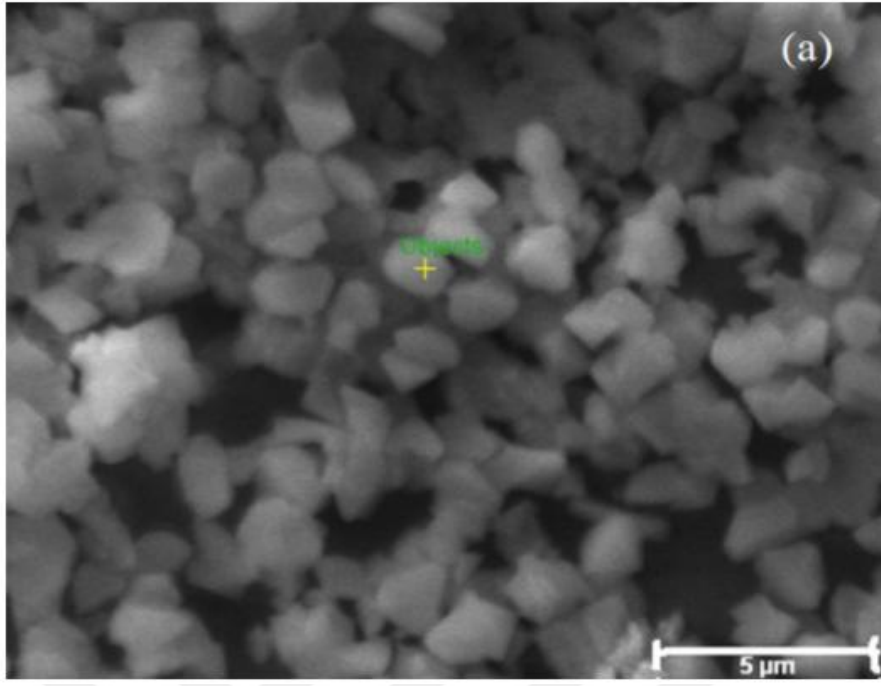


Şekil 4.2. (b) AuPd/ITO elektrotlarının XRD desenleri.

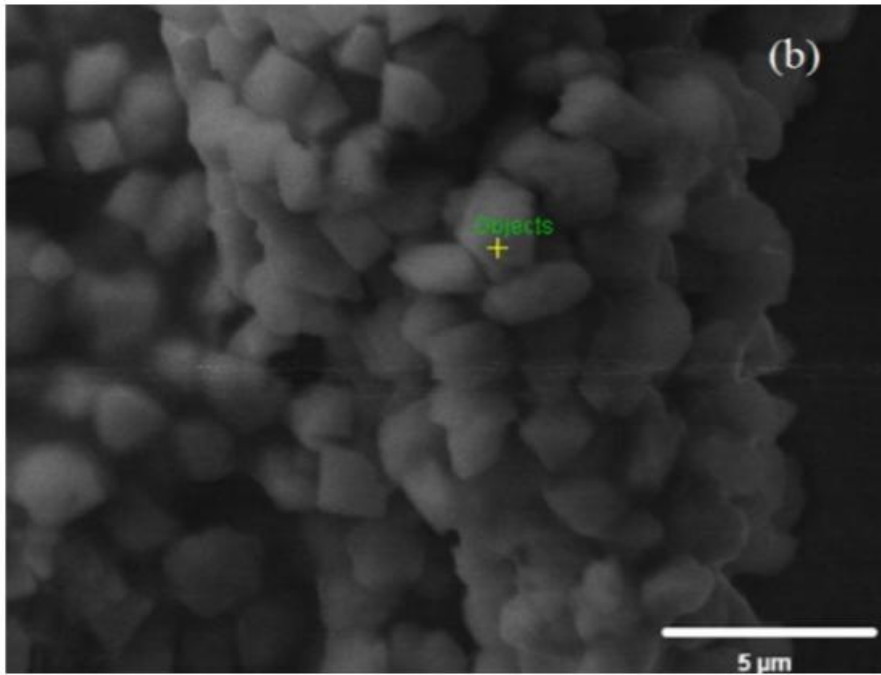


Şekil 4.2. (c) CoAuPd/ITO elektrotlarının XRD desenleri.

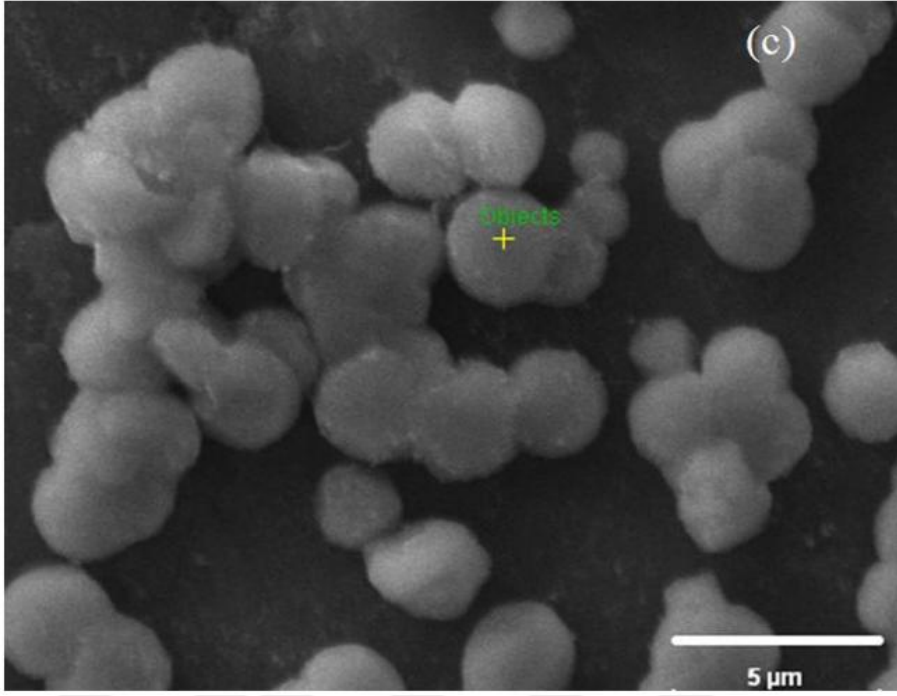
Şekil 4.3a-c'de gösterildiği gibi Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun nanomorfolojisi, SEM ile araştırılmıştır. Ayrıca, bütün kesitlerdeki düzensiz partiküllerin morfolojisi de şekil 4.3a-c'de gösterilmiştir. Pd/ITO, PdAu/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlar için ortalama partikül boyutları sırasıyla 1500 nm, 1500 nm ve 2000 nm olarak bulunmuştur. Ek olarak, CoAuPd/ITO pürüzlü yüzeyinden elde edilen büyük miktarlarda parçacık partikülleri çözeltideki yüksek Pd konsantrasyonuna ve ayrıca katalitik aktivitenin geliştirilmesine bağlı olabilir.



Şekil 4.3. (a) Pd/ITO elektrodun SEM görüntüsü.



Şekil 4.3. (b) AuPd/ITO elektrodun SEM görüntüsü.

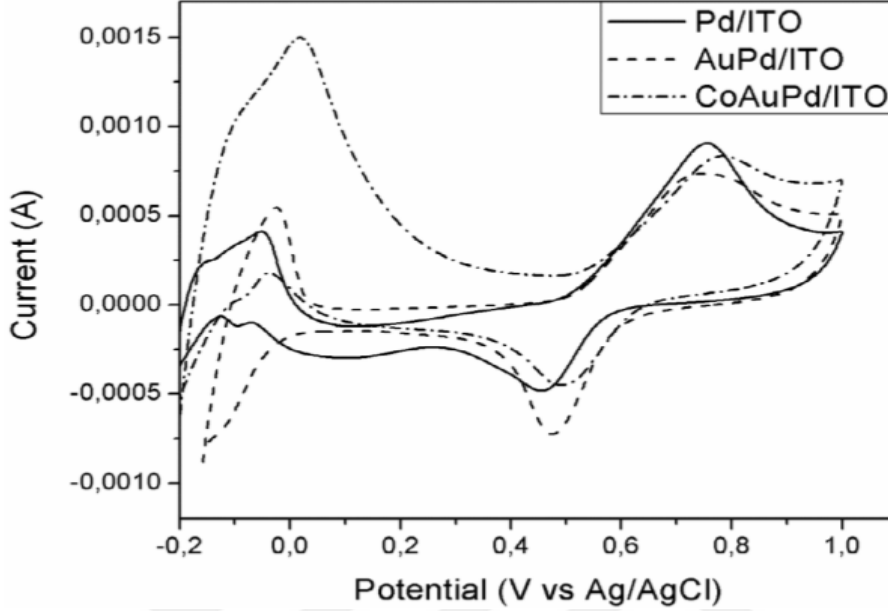


Şekil 4.3. (c) CoAuPd/ITO elektrodun SEM görüntüsü.

Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotları için 0.5 M H₂SO₄ içinde alınan dönüşümlü voltammogramlar şekil 4.4'te gösterilmiştir. Bu voltammogramlar 10 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir. Bimetalik AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlarının dönüşümlü voltametik davranışları değerlendirilmiş ve monometalik Pd/ITO elektrot ile karşılaştırılmıştır. Şu anda, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki Pd/ITO nanopartiküllerinin dönüşümlü voltamogramı (CV), Ag/AgCl referans elektroduna karşı -0.25 V ile 1 V arasında 10 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir. Pd/ITO için hidrojen indirgeme/oksidasyon reaksiyonu denge potansiyeli -0.2 - 0.5 V'de gözlenmiştir. Döngüsel tarama, pozitif anodik potansiyelerde oksidasyon/indirgeme pikleri ve sabit bir anodik/katodik akım bölgesi göstermiştir. Bu, çift katmanlı yükleme, döngüsel taramanın daha düşük potansiyellerinde baskın hale geldiğini göstermektedir. Hidrojen pikleri -0.2 V civarında ortaya çıkmıştır ve Pd'nin oksidasyonu 0.5 V'nin üstünde başlamıştır. 0.1 - 0.5 V arasında elektrokimyasal çift katman tabakası gözlemlenmiştir.

Pd/ITO elektrodu, çok iyi tanımlanmış hidrojen oksidasyon bölgesine (-0.2 ve -0.1 V arası) sahiptir. AuPd/ITO ve CoPd/ITO elektrotları için bu pikler, Pd/ITO elektrodu için olanlardan daha büyüktür. Hidrojen oksidasyon bölgesi altındaki alan,

CoAuPd/ITO elektrodu için maksimumdur ve hidrojen üretiminin bu katalizör üzerinde maksimum seviyede olduğunu göstermektedir (Mehta ve ark., 2013).

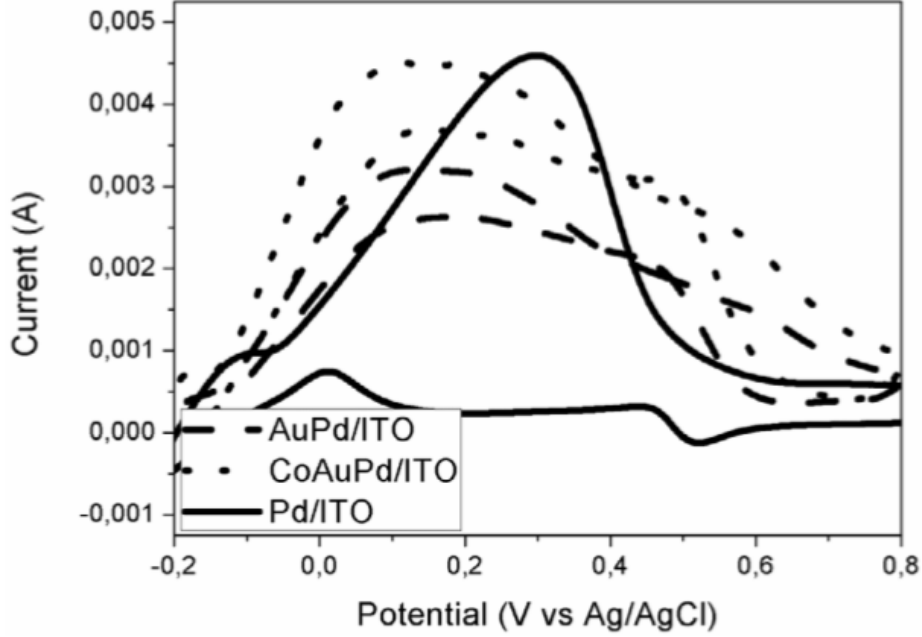


Şekil 4.4. 25 °C'de 0.5 M H₂SO₄ içinde ve 10 mVs⁻¹ tarama hızında Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun dönüşümlü voltamogramları (ileri taramalar gösterildi).

Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotları için 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde 10 mVs⁻¹ tarama hızında ölçülen dönüşümlü voltamogramlar şekil 4.5'te verilmiştir. Pd/ITO elektrodu için, 0.31 V civarındaki anodik pik, Pd ile katalize edilen FA'nın oksidasyonunu yansıtmaktadır. Pd/ITO elektrodu için geçerli değerin, $1.6 \cdot 10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Akım = 0.0045 A ve elektrot yüzeyi alanı = 0.28 cm²) akım yoğunluğu değerinde olduğunu ve bunun literatürde bildirilen değerden daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Benzer bir çalışmada, Kim ve ark. tarafından sentezlenmiş Pd partikülleri dönüşümlü voltametre (CV) ile indiyum kalay oksit (ITO) elektrotları üzerinde doğrudan biriktirilmiştir. Pd/ITO için akım yoğunluğu değerinin $1.6 \cdot 10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olduğu gözlenmiştir. Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlarında alınan dönüşümlü voltamogramları dikkate alarak, FAEO için en iyi akım değeri CoAuPd/ITO elektrotu ile ölçülmüştür.

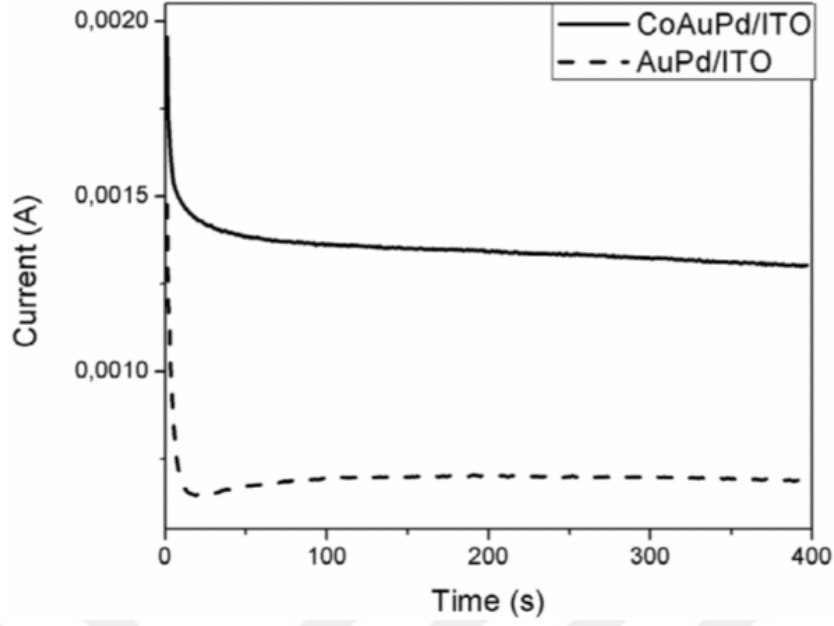
Co ve Au ilavesi, FAEO'nun elektrokatalitik aktivitesini arttırmıştır. FAEO maksimum ileri akım gerilimleri, Pd/ITO için 0.31 V, AuPd/ITO için 0.15 V ve

CoAuPd/ITO için 0.1 V olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, FAEO'nun Pd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlarına kıyasla CoAuPd/ITO elektrodu üzerindeki düşük potansiyelerde ortaya çıktığı açıktır. Bu olgu, CoAuPd/ITO elektrodu üzerindeki FAEO reaksiyon direncinin düşük olmasına bağlanmıştır ve bu durum yüksek elektrokimyasal aktiviteye neden olmuştur.



Şekil 4.5. 25 °C'de 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH içinde Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs⁻¹).

AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO elektrotlarının katalitik aktiviteleri ve stabilitesi CA tekniği ile incelenmiştir. Bu elektrotların 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki kronoamperomogramları şekil 4.6'da gösterilmiştir. Başlangıç zamanında FAEO için sürekli bir akım düşüşü vardır, çünkü oksidasyon reaksiyonu sırasında CO_{ads} gibi katalizörlerin yüzeyindeki ara ve zehirli türlerin birikmesinden dolayı aktivite kaybına uğramıştır (Lepenven ve ark., 2016; Li ve ark., 2016).



Şekil 4.6. 25 °C'de 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH içinde Pd/ITO, AuPd/ITO ve CoAuPd/ITO'nun kronoamperogramları (tarama hızı: 10 mVs⁻¹).

CoAuPd/ITO elektrodu, diğer elektrotlara kıyasla daha yüksek başlangıç akımlarına sahiptir. Bu, CoAuPd/ITO elektrodunun daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olması gerçeğine dayandırılabilir. Öte yandan, CoAuPd/ITO elektrodunun, daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye, CO'ya karşı daha yüksek dirence ve daha uzun süreli kararlılığa sahip olduğunu doğrulamaktadır. Pd/ITO ve AuPd/ITO elektrotlarına kıyasla CoAuPd/ITO için daha uzun süre ve daha düşük akım kaybı elde edilmiştir. ITO üzerine CoAuPd'nin hazırlanması için kolay ve üç aşamalı elektrokimyasal biriktirme yöntemini araştırılmıştır. Ayrıca CV yöntemi ile ITO üzerinde Pd ve AuPd biriktirme gerçekleştirilmiştir. Pd²⁺ indirgeme piki için katodik potansiyel, CoAuPd ve AuPd için Pd'ye kıyasla daha fazla pozitif potansiyele kaymıştır ve Pd²⁺ 'nin elektrokimyasal birikme koşullarının değiştirildiğini açığa vurmuştur. Pd/ITO elektrotunun hazırlanması için, Pd²⁺ 'nin çekirdeklenme ve büyümesi, sadece düşük elektrokatalitik aktiviteye ve düşük kapasitif akıma sahip ITO elektrotlarının yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Pd²⁺ 'nın CoAu/ITO üzerinde indirgenmesi, işlem görmemiş ITO elektrotuna kıyasla daha kolay gerçekleşir. FAEO ölçümleri, CoAuPd/ITO elektrodunun, daha uzun süreli kararlılık sergilediğini göstermiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada; Pd, PdAu ve CoAuPd nanopartikülleri, doğrudan elektro biriktirme yöntemi ile ITO elektrotları üzerinde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Pd, PdAu ve CoAuPd'nin ITO elektrot yüzeyine olan elektro biriktirme işlemi sırasında, SEM görüntülerinde gösterildiği gibi farklı yüzey morfolojileri elde edilmiştir. Yüzey morfolojisi, yapı duyarlılığı olarak da adlandırılan elektro katalitik aktiviteye doğrudan bağlıdır. Sonuçlar, CoAuPd/ITO elektrotunun diğer Pd ve PdAu elektrotlarına göre formik asit elektro oksidasyonu (FAEO) için daha iyi bir performans ve kararlılık sergilediğini göstermektedir. Bu durum katalizör olarak kullanılan metaller arasındaki sinerjik etkiye atfedilebilir. Sunulan yöntemin, formik asit yakıt hücreleri için elektrot üretiminde umut verici bir gelişme olduğu düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Agbolaghi, S., Abbasi, F., Gheybi, H., 2016, High efficient and stabilized photovoltaics via morphology manipulating in active layer by rod-coil block copolymers comprising different hydrophilic to hydrophobic dielectric blocks. *Europ. Polym. J.* **84**: 465–480.
- Ahmed, M., Attard, A.G., Wright, E., Sharman, J., 2013. Methanol and formic acid electrooxidation on nafion modified Pd/Pt{1 1 1}: The role of anion specific adsorption in electrocatalytic activity. *Catalysis Today*, **202**: 128-134.
- Bai, Z., Yan, H., Wang, F., Yang, L., 2013. Electrooxidation of formic acid catalyzed by Pd Nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes with sodium oxalate. *Ionics*, **19**(3): 543-548.
- Baik, S.M., Han, J., Kim, J., Kwon, Y., 2011. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(22): 14719-14724.
- Bauskar, A.S. and C.A. Rice, 2012. Impact of anode catalyst layer porosity on the performance of a direct formic acid fuel cell. *Electrochimica Acta*, **62**: 36-41.
- Cao, J., Song, L., Tang, J., Xu, J., Wang, W., 2013. Enhanced activity of Pd nanoparticles supported on Vulcan XC72R carbon pretreated via a modified Hummers method for formic acid electrooxidation. *Applied Surface Science*, **274**: 138-143.
- Chang, J., Sun, X., Feng, L., Xing, W., Qin, X., Shao, G., 2013. Effect of nitrogen-doped acetylene carbon black supported Pd nanocatalyst on formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **239**: 94-102.
- Chang, J., Feng, L., Liu C., Xing, W., Hu, X., 2014. An Effective Pd–Ni₂P/C Anode Catalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**(1): 122-126.
- Chen YX, Ye, S., Heinen, M., Jusys, Z., Behm, R.J., 2006. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid-spectrochemical studies in a flow cell. *Angew Chem Int Ed*; **45**: 981-5.
- Chen, M., Wang, Z., Wang, B., Zhou, K., Chu, Y., 2010. Synthesis of Pd/C Catalyst by Modified Polyol Process for Formic Acid Electrooxidation. *Fuel Cells*, **10**(6): 1171-1175.
- D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L.A. Godinez, H.G. Rodriguez, L. Alvarez-Contreras, L.G. Arriaga, 2010. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation, *J. Power Sources* , **195**: 461-465.
- Elmas, S., 2013. *ITO, IZO ve AZO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi* (doktora tezi), ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Feng, L., Cui, Z., Yan, L., Xing, W., Liu, C., 2011. The enhancement effect of MoO_x on Pd/C catalyst for the electrooxidation of formic acid. *Electrochimica Acta*, **56**(5): 2051-2056.
- Feng, L., You, S., Zhao, X., Yan, L., Liu C., Xing, W., 2012. Electrocatalytic properties of Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation promoted by europium oxide. *Journal of Power Sources*, **197**: 38-43.
- Ginley, D.S., 2010, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 9.

- Gülcan, M., 2012. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, *Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ders Notları.
- Haan, J.L., Stafford, K.M., Morgan, R.D., Masel, R.L., 2010. Performance of the direct formic acid fuel cell with electrochemically modified palladium–antimony anode catalyst. *Electrochimica Acta*, **55**(7): 2477-2481.
- Han, S.D., Choi, J.H., Noh, S.Y., Park, K., Yoon, S.K., Rhee, Y.W., 2009. Performance characterization of direct formic acid fuel cell using porous carbon-supported palladium anode catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **26**(4): 1040-1046.
- Hong, P., Luo, F., Liao, S., Zeng, J., 2011. Effects of Pt/C, Pd/C and PdPt/C anode catalysts on the performance and stability of air breathing direct formic acid fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(14): 8518-8524.
- Jeon, H., Joo, J., Kwon, Y., Uhm, S., Lee, J., 2010. Morphological features of electrodeposited Pt nanoparticles and its application as anode catalysts in polymer electrolyte formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195**(18): 5929-5933.
- Jiang, Y., Lu, Y., Li, F., Wu, T., Niu, L., Chen, W., 2012. Facile electrochemical codeposition of “clean” graphene–Pd nanocomposite as an anode catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, **19**: 21-24.
- Joo, J., Choun, M., Jeong, J., Lee, J., 2015. Influence of Solution pH on Pt Anode Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cells. *ACS Catalysis*, **5**(11): 6848-6851.
- Jung, W.S., Han, J., Yoon, S.P., Nam, S.W., Lim, T., Hong, S., 2011. Performance degradation of direct formic acid fuel cell incorporating a Pd anode catalyst. *Journal of Power Sources*, **196**(10): 4573-4578.
- Kavak, H., Taktakoğlu, R., 2016. Elektrokimyasal Yöntemle ZnO İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **34**-3: 4-6.
- Kaya, D., Öztürk, H., 2012. *Yakıt Pili Teknolojisi*. İstanbul. 88.
- Kwon, Y., Baik, S.M., Han, J., Kim, J., 2012. Performance enhancement by adaptation of long term chronoamperometry in direct formic acid fuel cell using palladium anode catalyst. Bull. *Korean Chem. Soc.*, **33**(8): 2539-2545.
- Lee, J.K., Lee, J., Han, J., Lim, T.H., Sung, Y.E., Tak, Y., 2008. Influence of Au contents of AuPt anode catalyst on the performance of direct formic acid fuel cell. *Electrochimica Acta*, **53**(9): 3474-3478.
- Lepenven R., Levason W., Pletcher D., 1990, Studies of the electrodeposition of palladium from baths based on Pd(NH₃)₂X₂ salts. *J. Appl. Electrochem.* **20**: 399-404.
- Li J. D., Tian Q. F., Jiang S. Y., Zhang Y., Wu Y. X., 2016, Electrocatalytic performances of phosphorus doped carbon supported Pd towards formic acid oxidation. *Electrochim. Acta.* **213**: 21-30.
- Li, R., Wei, Z., Huang, T., Yu, A., 2011. Ultrasonic-assisted synthesis of Pd–Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, **56**(19): 6860-6865.
- Li, Y., Hao, F., Wang, Y., Zhang, Y., Ge, C., Lu, T., 2014. Facile synthesis of octahedral Pt-Pd nanoparticles stabilized by silsesquioxane for the electrooxidation of formic acid. *Electrochimica Acta*, **2014**. **133**: 302-307.
- Liao, M., Hu, Q., Zheng, J., Li, Y., Zhou, H., Zhong, C.J., Chen, B.H., 2013. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, **111**: 504-509.

- Ma, C., Jin, Y., Shi, M., Chu, Y., Xu, Y., Jia, W., Yuan, Q., Chen, J., Pan, H. Dai, Q., 2014. Highly active Pd/WO₃-CNTs catalysts for formic acid electrooxidation and study of the kinetics. *Ionics*, **20**(10): 1419-1426.
- Mehta S. K., Gupta S., 2013, Synthesis of Au-Pd alloy nanoparticles and their catalytic activity in the electrooxidation of formic acid and lower alcohols in alkaline media. *Sci. Adv. Mater.* **5**: 1377-1383.
- Mikolajczuk, A., Brodzinski, A., Stobinski, L., Kedzierzawski, P., Lesiak, B., Köver, L., Toth, J., Lin, H.M., 2010. Study of Pd–Au/MWCNTs formic acid electrooxidation catalysts. *Physica status solidi (b)*, **247**(11-12): 2717-2721.
- Miyake H., Okada T., Samjeske G., Osawa M., 2008, Formic acid electrooxidation on Pd in acidic solutions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**: 3662-3669.
- Morales-Acosta, D., Godinez, L.A., Contreras-Alvarez, L., Torres-Duron, S.M, Garcia-Ledesma, J., Arriaga, L.G., 2011. PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*, **196**(22): 9270-9275.
- Morgan, R.D., J.L. Haan, and R.I. Masel, 2010. Effects of Nafion loading in anode catalyst inks on the miniature direct formic acid fuel cell. *Journal of Power Sources*, **195**(19): 6405-6410.
- Ojani, R., Abkar, Z., Hasheminejad, E., Raoof, J.B., 2014. Rapid fabrication of Cu/Pd nano/micro-particles porous-structured catalyst using hydrogen bubbles dynamic template and their enhanced catalytic performance for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(15): 7788-7797.
- Palalı, E., 2005. *Sol-Jel Yöntemiyle İndiyum Kalay Oksit (ITO) İnce Film Üretimi*, HÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Qu, W., Wang, Z., Sui, X., Gu, D., 2014. An efficient antimony doped tin oxide and carbon nanotubes hybrid support of Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(11): 5678-5688.
- Qu, W.-L., Wang, Z.-B., Jiang, Z., Gu, D.-M., Yin, G.-P., 2012. Investigation on performance of Pd/Al₂O₃-C catalyst synthesized by microwave assisted polyol process for electrooxidation of formic acid. *RSC Advances*, **2**(1): 344-350.
- Rice, C., Ha, S., Masel, R.I., Waszczuk, P.A., Wieckowski, T., 2002. Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*: **111**: 83–89.
- Şener, T., Demirci, U.B, Gül, Ö.F, Ata, A., 2015. Pd–MnO₂–Fe₂O₃/C as electrocatalyst for the formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**(21): 6920-6926.
- Si, F., Ge, J., Li, C., Liang, L., Liu, C., Xing, W., 2014. Investigations of Pt modified Pd/C catalyst synthesized by one-pot galvanic replacement for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(6): 2489-2496.
- Skoog D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch S. R., 2003, *Fundamentals of Analytical Chemistry, 8th Edition*, Holt, Rinehart and Winston.
- Uhm, S., S.T. Chung, and J. Lee, 2007. Activity of Pt anode catalyst modified by underpotential deposited Pb in a direct formic acid fuel cell. *Electrochemistry Communications*. **9**(8): 2027-2031.
- Vafaei, M., Razaee, M., Tabaian, S.H., Mahboubi, F., Haghshenas, D.F., 2015. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **19**(1): 289-298.

- Vidal-Iglesias, F.J., Lopez-Cudero, A., Solla-Gullon, J., Aldaz, A., Feliu, J.M., 2012. Pd-Modified Shape-Controlled Pt Nanoparticles Towards Formic Acid Electrooxidation. *Electrocatalysis*, **3**(3): 313-323.
- Wan, H., Dong, Q., Zhu, G., Yu, G., Yin, T., Huang, M., 2015. Synthesis of Pd/TiO₂-C composite catalysts and investigation of its performance for the electrooxidation of formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**(41): 14179-14186.
- Wang, J., Chen, Y., Liu, H., Li, R., Sun, X., 2010. Synthesis of Pd nanowire networks by a simple template-free and surfactant-free method and their application in formic acid electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, **12**(2): 219-222.
- Wang, K., Wang, B., Chang, J., Feng, L., Xing, W., 2014. Formic acid electrooxidation catalyzed by Pd/SmOx-C hybrid catalyst in fuel cells. *Electrochimica Acta*, **150**: 329-336.
- Wang, X.-M., Y.-Y. Xia, 2009. Fe/C-C hybrid material as a support for Pt anode catalyst in direct formic acid fuel cell. *Electrochemistry Communications*, **11**(1): 28-30.
- Wang, X.-M., Wang, J., Zou, Q., Xia, Y., 2011. Pd nanoparticles supported on carbon-modified rutile TiO₂ as a highly efficient catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, **56**(3): 1646-1651.
- Wang, Z.B., Yuan, G.H., Zhou, K., Chu, Y.Y., Chen, M., 2011. Effect of pH Value and Temperatures on Performances of Pd/C Catalysts Prepared by Modified Polyol Process for Formic Acid Electrooxidation. *Fuel Cells*, **11**(2): 309-315.
- Wen, W., Li, C., Li, W., Tian, Y., 2013. Carbon-supported Pd-Cr electrocatalysts for the electrooxidation of formic acid that demonstrate high activity and stability. *Electrochimica Acta*, **109**: 201-206.
- X. Lu, F. Luo, H. Song, S. Liao, H. Li, 2014. Pulse electrodeposition to prepare core-shell structured AuPt@Pd/C catalyst for formic acid fuel cell application, *J. Power Sources*, **246**: 659-666.
- X. Yu, P.G. Pickup, 2011. Screening of PdM and PtM catalysts in a multi-anode direct formic acid fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, **41**: 589-597.
- Yan, L., Yao, S., Chang, J., Liu, C., Xing, W., 2014. Pd oxides/hydrous oxides as highly efficient catalyst for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **250**: 128-133.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 506 s, Ankara.
- Yin, M., Li, Q., Jensen, J.O., Huang, Y., Cleemann, L.N., Bjerrum, N.J., Xing, W., 2012. Tungsten carbide promoted Pd and Pd-Co electrocatalysts for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **219**: 106-111.
- Yu, X., P.G. Pickup, 2010. Effects of iron-tetrasulfophthalocyanine on the catalytic activities of Pt/C, PtRu/C, and Pd/C catalysts in a multi-anode direct formic acid fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**(4): 799-807.
- Yu, X., P.G. Pickup, 2011. Screening of PdM and PtM catalysts in a multi-anode direct formic acid fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, **41**(5): 589-597.
- Z.-L. Wang, J.-M. Yan, Y. Ping, H.-L. Wang, W.-T. Zheng, Q. Jiang, 2013. An Efficient CoAuPd/C Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid at Room Temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**: 4406-4409.
- Zhan, J., 2008. *Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications, PEM Fuel Cell*, Springer, 305s.

- Zhou, W., J.Y. Lee, 2007. Highly active core–shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, **9**(7): 1725-1729.
- Zhou, W., J.Y. Lee, 2008. Particle Size Effects in Pd-Catalyzed Electrooxidation of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(10): 3789-3793.
- Zhu, Y., Ha, Y.S. ve Masel, R.I., 2004. High power density direct formic acid fuel cells, *J. Power Sources*, **130**: 8–14.
- Anonim 2018. Yakıt Pili Tarihçesi. <http://www.fuelcelltoday.com/history>. Erişim tarihi: 10.05.2018
- Anonim 2018. Yakıt Pili. <http://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-stack>. Erişim tarihi: 10.07.2018





EKLER

Ek 1. Yakıt pillerinin karşılaştırılması

Karşılaştırma Ölçütleri	PDMYP	AYP	FAYP	EKYP	KOYP	DMYP	DFAYP
Elektrolit	Katı polimer membran (Nafyon)	KOH sıvı çözeltisi	Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Lityum potasyum karbonat (LiAlO ₂)	Kararlı duruma getirilmiş katı oksit elektrolit (ZrO ₂), stabilize zirkonyum	Katı polimer membran veya sülfürik asit	Polimer membran (Nafyon)
Çalışma Sıcaklığı (°C)	40-80 °C	65-220 °C	205 °C	650 °C	800-1000 °C	60-200 °C	60 °C
Anot Tepkimesi	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2(OH^+) \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$	$H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$HCOOH \rightleftharpoons CO_2 + 2H^+ + 2e^-$
Katot Tepkimesi	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2(OH^-)$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}$	$1/2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O^{2-}$	$6H^+ + 6e^- + O_2 \rightleftharpoons 3H_2O$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$
Yük Taşıyıcı	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ²⁻	H ⁺	H ⁺
Yakıt	Saf H ₂	Saf H ₂	Saf H ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , diğer hidrokarbonlar	H ₂ , CO, CH ₄ , diğer hidrokarbonlar	CH ₃ OH	HCOOH
Oksidan	Havadaki O ₂	Havadaki O ₂	Havadaki O ₂	Havadaki O ₂	Havadaki O ₂	Havadaki O ₂	Havadaki O ₂
Verim	% 40	% 40-% 80	% 37-% 42	% 45-% 60	% 60-% 70	% 40	~ % 20-40
Kojenerasyon	-	-	Evet	Evet	Evet	Hayır	-
Hücre Materyali	Karbon	Karbon	Karbon	Nikel, paslanmaz çelik	Seramik vb.	-	Karbon
Reformlayıcı gereksinimi	Gerekli	Gerekli	Gerekli	-	-	-	-
Katalizör	Platin	Platin	Platin	Nikel	Perovskite	Platin	Pladyum
Uygulamalar	Konutlar, hastanelerin acil servisleri, bankalar, endüstri, ulaşım, ticari	Ulaşım, uzay mekikleri, taşınabilir güç	Ulaşım, kojenerasyon, taşınabilir güç	Ulaşım (deniz, donanma araçları ve tren), endüstri, güç tesisleri	Konutlar, güç tesisleri, ticari kojenerasyon, taşınabilir güç	Bilgisayar ve diğer taşınabilir cihazların bataryaları	Yaygın olarak telefon veya taşınabilir bilgisayarlar
Üstünlükleri	Yüksek güç hızlı başlama, korozyon olmayan katı elektrot	Yüksek güç yoğunluğu, hızlı başlama	Yüksek dereceli atık ısı üretimi, kararlı elektrolit özellikleri	Yüksek verim, metal katalizöre gereksinim olmaması	Katı elektrolit, yüksek verim, yüksek dereceli atık ısı üretimi	Yakıt reformlama olmaması nedeniyle düşük maliyet	Yüksek enerji yoğunluğu, temiz sıvı yakıt, düşük maliyet,
Olumsuzluklar	Pahalı platin katalizör, yakıttaki kirli maddelere (CO, H ₂ S) karşı duyarlılık	Pahalı platin katalizör, yakıttaki kirli maddelere (CO, CH ₂ , CH ₄ , H ₂ S) karşı duyarlılık	Korozyon özellikte sıvı elektrolit, yakıttaki kirli maddelere (CO, H ₂ S) karşı duyarlılık	Yüksek maliyet, korozyon özellikte sıvı elektrolit, yavaş başlama, kükürt için toleranssızlık	Yüksek maliyet, yavaş başlama, kükürt için toleranssızlık	Düşük verim, düşük güç yoğunluğu	Yüksek maliyet, düşük verim, düşük güç yoğunluğu,



ÖZ GEÇMİŞ

1991'de Van'da doğdu. 2010 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2016-2017 yılında İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi'nde İş Sağlığı ve Güvenliği alanında tezsiz yüksek lisans yaptı ve yüksek onur derecesi olarak tamamladı. Sonrasında Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı'nın yaptığı sınav neticesinde B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı Belgesini almaya hak kazandı. Tehlikeli ve çok tehlikeli birçok firmada B sınıfı iş güvenliği uzmanı olarak çalıştı ve halen B sınıfı iş güvenliği uzmanı olarak çalışmaktadır.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 1/08/2018

Tez Başlığı / Konusu:

FORMİK ASİT YAKIT PİLİ SİSTEMİNDE KULLANILAN CoAuPd KATALİZÖRLERİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 80 sayfalık kısmına ilişkin, 1/08/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %1 (yüzde bir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

1/08/2018

Adı Soyadı: Çağlar AVCI

Öğrenci No:159101086

Anabilim Dalı:Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı:Tezli

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK