

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATOT KATALİZÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Sibel ÖZENLER**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

TEMMUZ 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATOT KATALİZÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Sibel ÖZENLER
(509032212)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Temmuz 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen KADIRGAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM (MÜ)
Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)
Prof. Dr. Esmâ SEZER (İTÜ)
Dr. Fehmi FIÇICIOĞLU (TÜBİTAK)**

TEMMUZ 2011

Doktora tezi çalışmalarım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan eşim M.Akif Özenler'e, tezimi yazdığım süreçte oğlum Ömer'e ve kızım Zeynep'e en güzel şekilde bakarak çalışmalarına yoğunlaşmama imkan veren annelerim Yasemin Özenler'e ve Dilek Sarı'ya, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babalarım Deniz Sarı'ya ve Hüsem Özenler'e, her zaman yanımda olan kardeşlerime de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince benden destek ve yardımlarını esirgemeyen, beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan değerli ve sevgili tez danışmanım; Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuarda deney aşamasında, yazım aşamasında bana yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Beril Akaydın ve Nihat Şahin'e, çalışmalarım neticesinde elde ettiğim numunelerin TEM ölçümlerini gerçekleştiren Prof. Dr. Lütfi Öveçoğlu'na ve doktora öğrencisi Aziz Genç'e, TEM, XRD ve TGA ölçümlerimi gerçekleştiren Poitiers Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Jean Michel Leger ve Dr.Teko W. Napporn'a da yardımlarından dolayı teşekkürlerimi arz ederim.

Bu doktora çalışması Tübitak 109T608 no'lu proje kapsamında desteklendiği için TÜBİTAK BİDEB'e teşekkür ederim.

Mayıs 2011

Sibel ÖZENLER

(Kimya Mühendisi Yüksek
Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 PEM Yakıt Hücrelerinin Temel Prensipleri	3
1.2 Tezin Amacı	6
1.3 Literatür Özeti	7
1.3.1 Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonu için kullanılan katalizörler	7
1.3.2 Poliol yöntemi ile nano boyutta katot katalizörlerinin sentezlenmesi	9
2. DENEYSEL KISIM VE KATALİZÖR SENTEZİ.....	13
2.1 Giriş.....	13
2.2 Deneysel Kısım	15
2.2.1 Elektrokimyasal hücre.....	16
2.2.2 Çalışma elektrodu	16
2.2.3 Yardımcı elektrot	16
2.2.4 Referans elektrot	16
2.2.5 Çalışma koşulları.....	17
2.2.6 Kullanılan kimyasal malzemeler.....	17
2.2.7 Çalışma elektrodunun hazırlanması	18
2.3 Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	18
2.3.1 Sentez sistemi.....	19
2.3.1.1 Karbon destekli Pt içeren katalizörlerin poliol yöntemi ile sentezlenmesi.....	21
2.3.1.2 Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin mikrodalga ile sentezlenmesi.....	21
2.3.1.3 Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtNi katalizörlerinin mikrodalga ile sentezlenmesi.....	22
2.3.1.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörlerinin mikrodalga ile sentezlenmesi.....	24
2.4 Elektrokimyasal Ölçümler.....	24
2.4.1 Döngüsel voltametri.....	24
2.4.1.1 Döngüsel voltametri ile elektrot akif yüzey alanlarının hesaplamaları.....	25
2.4.2 Döner disk elektrot ve kinetiği.....	26
2.4.2.1 Döner disk elektrot ile devir frekansı hesaplamaları.....	31
2.4.3 Kronoamperometri	32
2.5 Fiziksel Karakterizasyon	33
2.5.1 X-Işınlarının difraksiyonu	33

2.5.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	34
2.5.3 Termal gravimetrik analiz (TGA)	37
3. SONUÇLAR	39
3.1 Elektrokimyasal Ölçümler	39
3.1.1 Elektroaktif yüzey alanı hesaplamaları	40
3.1.2 Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetik incelemeleri	43
3.1.2.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörü	43
3.1.2.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü	46
3.1.2.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörü	50
3.1.2.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörü	54
3.1.3 Karbon destekli Pt içeren katalizörlerin kinetik değerlerinin karşılaştırılması	57
3.1.4 Oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna sıcaklığın etkisi	62
3.1.4.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörü	63
3.1.4.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü	66
3.1.4.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörü	68
3.1.4.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörü	70
3.1.5 Kronoamperometrik çalışmalar	71
3.1.5.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörü	71
3.1.5.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü	73
3.1.5.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörü	75
3.1.5.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörü	76
3.1.6 Etanol ortamında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri	79
3.2 Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları	80
3.2.1 XRD analizleri	80
3.2.2 TEM analizleri	84
3.2.2.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün TEM analizleri	85
3.2.2.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün TEM analizleri	86
3.2.2.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün TEM analizleri	87
3.2.2.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün TEM analizleri	89
3.2.3 TGA analizleri	90
4. TARTIŞMA VE GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMALAR

AYA	: Aktif yüzey alanı
C	: Karbon
Co	: Kobalt
DDA	: Dodesilamin
DEG	: Dietilen glikol
EG	: Etilen glikol
EtOH	: Etanol
HClO₄	: Perklorik Asit
Hg	: Cıva
HgCl₂	: Cıva klorür
KCl	: Potasyum klorür
MetOH	: Metanol
Mw	: Mikrodalga
Ni	: Nikel
ORR	: Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu
Pt	: Platin
PVP	: Polivinil pirolidon
Ru	: Rutenyum
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV- Vis.	: Mor Ötesi görünür ışınlar
XRD	: X-ışınları kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Mikrodalga ısıtma için kullanılan karakteristik çözücülerin fiziksel parametreleri [59].	20
Çizelge 3.1 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin çeşitli sıcaklıklarda Hidrojen Adsorpsiyon/Desorpsiyon yöntemi ile elde edilen Katalizör ve Elektrot Aktif Yüzey alanları.	42
Çizelge 3.2 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin çeşitli sıcaklıklarda Döner disk elektrot yöntemi ile elde edilmiş olan kinetik değerleri	58
Çizelge 3.3 : Pt/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri	64
Çizelge 3.4 : Pt/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri	65
Çizelge 3.5 : PtCo/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri	67
Çizelge 3.6 : PtNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri	69
Çizelge 3.7 : PtCoNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri	71
Çizelge 3.8 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizör sistemlerinin kronoamperometrik yöntemle elde edilen kütle aktivite, spesifik aktivite ve Cottrell eğrisi eğimi değerleri.....	78
Çizelge 3.9 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörlerin XRD desenlerinden elde edilen yapı analizi	84
Çizelge 4.1 : Çeşitli karakterizasyon sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : PEM yakıt hücresinin çalışmasının şematik gösterimi [22].	4
Şekil 1.2 : Yakıt hücresindeki hücre potansiyeli kayıpların oranlarının gösterildiği kutuplaşma eğrisi [23].	6
Şekil 2.1 : Pt içeren geçiş metal alaşımlarının spesifik aktiviteleri ile d-bandı merkezlerinin grafiksel gösterimi [76].	14
Şekil 2.2 : Mikrodalga ışıma ile H ₂ O molekülünün ısınma mekanizması [59].	19
Şekil 2.3 : Mikrodalga yöntemi ile sentez yöntemi [59].	22
Şekil 2.4 : Döngülü voltammetri yönteminde uygulanan potansiyel değerlerinin zamana karşı değişimi.	25
Şekil 2.5 : Pt içeren elektrot sistemlerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile aktif yüzey alanı hesaplamalarında kullanılan alanlar [104].	26
Şekil 2.6 : Oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki olası mekanizmaların şematik gösterimi [109].	27
Şekil 2.7 : Kronoamperometri yönteminde zamana karşı uygulanan potansiyel değerlerine karşılık elde edilen yük ve akım yoğunluğu grafikleri.	32
Şekil 2.8 : TEM’de numune ile etkileşim [122].	36
Şekil 2.9 : Termobalans aletinin şematik gösterimi [125].	38
Şekil 3.1 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörlerin N ₂ altında ve destek elektrolit çözeltisi içindeki döngülü voltamogramlarının karşılaştırılması	40
Şekil 3.2 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin döngülü voltamogramları, 0,1M HClO ₄ , 20mV.s ⁻¹ tarama hızı, N ₂ ortamında, 20°C sıcaklıkta	41
Şekil 3.3 : Döner disk elektrot ile Pt elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri	43
Şekil 3.4 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-levich doğruları	44
Şekil 3.5 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım eğrisi	44
Şekil 3.6 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Tafel eğrisi	45
Şekil 3.7 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları	46
Şekil 3.8 : Döner disk elektrot ile PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri	47
Şekil 3.9 : Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-levich doğruları	48
Şekil 3.10 : Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım eğrisi	49
Şekil 3.11 : Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişimli akım yoğunluğu doğrusu	49

Şekil 3.12 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları....	50
Şekil 3.13 : Döner disk elektrot ile PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri	50
Şekil 3.14 : Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-levich doğruları	51
Şekil 3.15 : Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım eğrisi	52
Şekil 3.16 : Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişim akım yoğunluğu doğrusu.....	52
Şekil 3.17 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları....	53
Şekil 3.18 : Döner disk elektrot ile PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri	54
Şekil 3.19 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-levich doğruları	55
Şekil 3.20 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım eğrisi	55
Şekil 3.21 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişimli akım yoğunluğu doğrusu.....	56
Şekil 3.22 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları....	57
Şekil 3.23 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 20 ⁰ C’de mg Pt başına düşen kütle aktivitesi değerleri	59
Şekil 3.24 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 35 ⁰ C’de mg Pt başına düşen aktivite değerleri.....	60
Şekil 3.25 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 50 ⁰ C’de mg Pt başına düşen aktivite değerleri.....	61
Şekil 3.26 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 20 ⁰ C’de Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü değerlerinin karşılaştırılması	61
Şekil 3.27 : Pt/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi	63
Şekil 3.28 : Pt/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği	64
Şekil 3.29 : Pt/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği	65
Şekil 3.30 : PtCo/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi	66
Şekil 3.31 : PtCo/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği	67
Şekil 3.32 : PtNi/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi	68
Şekil 3.33 : PtNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği	69
Şekil 3.34 : PtCoNi/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi	70
Şekil 3.35 : PtCoNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği	71
Şekil 3.36 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün kronoamperometrisi	72
Şekil 3.37 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün Cottrel eğrileri	73

Şekil 3.38 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün kronoamperometrisi.....	73
Şekil 3.39 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün Cottrel eğrileri	74
Şekil 3.40 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün kronoamperometrisi	75
Şekil 3.41 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün Cottrel eğrisi.....	76
Şekil 3.42 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün kronoamperometrisi.....	77
Şekil 3.43 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün Cottrel eğrileri	77
Şekil 3.44 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin oksijen geçirgenliklerinin karşılaştırılması.....	79
Şekil 3.45 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 0,1M EtOH içeren elektrolit içindeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitelerinin karşılaştırılması	80
Şekil 3.46 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin XRD diyagramları ($2\theta = 10-90^\circ$)	81
Şekil 3.47 : VulcanXC-72 destekli PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması	82
Şekil 3.48 : VulcanXC-72 destekli PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin (111) düzlemindeki piklerinin karşılaştırılması	83
Şekil 3.49 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün difraksiyon patterni, aydınlık alan ve karanlık alan görüntüleri.....	85
Şekil 3.50 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün parçacık büyüklüğü dağılımı. 85	
Şekil 3.51 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün aydınlık alan, difraksiyon patterni ve karanlık alan görüntüleri	86
Şekil 3.52 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün TEM görüntüsü ve parçacık büyüklüğü dağılım grafiği	86
Şekil 3.53 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün yüksek çözünürlük TEM aydınlık alan görüntüleri	87
Şekil 3.54 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün aydınlık alan, difraksiyon patterni ve karanlık alan görüntüleri	87
Şekil 3.55 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün TEM görüntüleri.....	88
Şekil 3.56 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün parçacık büyüklüğü dağılım grafiği.....	88
Şekil 3.57 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün a) aydınlık alan, b) difraksiyon patterni ve c) karanlık alan görüntüleri.....	89
Şekil 3.58 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün aydınlık alan görüntüleri	89
Şekil 3.59 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün parçacık büyüklüğü dağılım grafiği	90
Şekil 3.60 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörüne ait TGA analiz grafiği ..	91
Şekil 4.1 : Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtNi elektrokatalizörleri için önerilen yapılanma modelleri.....	94
Şekil 4.2 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörü için önerilen yapılanma modeli.....	95
Şekil 4.3 : Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu şematik gösterimi.....	96

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KATOT KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri (PEMFC) yüksek güç yoğunluğuna, düşük çalışma sıcaklığına ve yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahiptirler. PEM yakıt hücreleri çevre dostu güç kaynakları olarak her geçen gün mobil ve sabit uygulamalarda daha çok kullanılmaktadır. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu (ORR) PEM yakıt hücrelerinin temel reaksiyonlarından biridir. Yüksek katalitik özelliğinden dolayı ORR için PEM yakıt hücrelerinde genellikle nano boyutta karbon destekli Pt katalizörü kullanılmaktadır. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetiğinin yavaş olmasından kaynaklanan aktivasyon kayıplarını azaltmak için daha aktif ve daha ucuz ORR katalizörleri geliştirmek gerekmektedir.

Bu çalışmada PEM yakıt hücrelerinin katot kısmında kullanılmak üzere oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda katalitik aktiviteyi arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla poliol yöntemi ile nano boyutta Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörler sentezlenmiştir. Poliol yöntemi mikrodalga teknolojisi kullanılarak geliştirilmiş, hem zamandan hem de harcanan enerjiden kazanç sağlanarak üretim maliyetleri düşürülmüştür. Geliştirilmiş olan bu yöntemle çok küçük parçacık büyüklüğüne sahip, karbon destek malzemesi üzerine çok iyi dağılmış, dolayısıyla katalitik aktiviteleri yüksek elektrokatalizörler elde edilmiştir. Elde edilen elektrokatalizörlerin döngülü voltametri yöntemi ile aktif yüzey alanları ve pürüzlülük katsayıları saptanarak karşılaştırılmıştır.

Elektrokatalizörlerin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için gösterdiği aktiviteleri ve bu reaksiyonların kinetikleri döner disk elektrot tekniği ile ölçülmüştür. Sıcaklığın elektrokatalizörlere etkisi incelenerek her bir elektrokatalizörün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda transfer ettiği elektron sayısı, oksijeni indirgemeye başladıkları potansiyel değerleri, kütle akım yoğunlukları ve değişim akım yoğunlukları hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayıları, elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde ve karşılaştırıldığında karbon destekli nano boyuttaki PtCo elektrokatalizörünün diğer karbon destekli Pt ve Pt içeren iki ve üç metalli katalizörlere kıyasla daha yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

Kronoamperometri yöntemi ile sabit potansiyel altında, elde edilmiş olan elektrokatalizörlerle hazırlanmış olan elektrotların oksijen geçirgenlikleri tayin edilmiştir.

Etanolla çalışan PEM yakıt hücrelerinde karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi anottaki etanolun polimer elektrolit membrandan geçerek katottaki katalizör ile reaksiyona girmesidir. Bu durumda katotta karışım potansiyeli oluşarak yakıt hücresinin veriminde düşüş olmaktadır. Katot verimini artırmak için etanolla reaksiyona girmeyen oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçimli elektrokatalizörler kullanmak gerekmektedir. Karbon destekli Pt içeren ikili ve üçlü metal elektrokatalizörlerin etanolla çalışan PEM yakıt hücrelerinde katot katalizörü

olarak kullanılmaları durumunda ORR seçimlilikleri incelenmiştir. Elde edilmiş olan bütün elektrokatalizörlerin etanol ile de reaksiyona girdikleri gözlemlenmiştir.

Mikrodalga ile geliştirilmiş poliol yöntemiyle elde edilmiş olan elektrokatalizörlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları kırılım (XRD) ve termalgravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir. TGA, XRD ve TEM analizleri ile elektrokatalizörlerin metal yükleri, parçacık büyüklükleri ve atomik yapıları tayin edilmiştir. TGA analizleri sonucunda mikrodalga ile geliştirilmiş poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan elektrokatalizörlerin metal yükleri bulunarak herbir elektrokatalizörün Pt içerikleri hesaplanmıştır. XRD analizleri sonucu elde edilen diyagramlarından elektrokatalizörlerin yapısı incelenerek parçacık büyüklükleri, kafes parametreleri ve Pt atomları arasındaki mesafeler hesaplanarak karşılaştırılmıştır. TEM görüntülerinden elde edilen parçacık büyüklüğü dağılım grafiklerinden ortalama parçacık büyüklükleri hesaplanarak XRD analizinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Pt içeren elektrokatalizörler, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu, PEM yakıt hücreleri

DEVELOPMENT OF CATHODE CATALYSTS FOR PEM FUEL CELLS

SUMMARY

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are promising candidates for applications ranging from portable power sources (battery replacement applications) to power sources for future electric vehicles because of their safety, low emission level, simple device fabrication and low cost. The oxygen reduction reaction (ORR) is a fundamental reaction in fuel cell systems. Platinum has been widely used as the catalyst for the ORR because of its high catalytic activity. The development of an alternative oxygen reduction electrocatalysts to platinum has been an important aim. This is also desirable as means of reducing cost and enhancement catalytic activity. In order to reduce cathode-activation losses due to the comparably sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction, more active catalysts should be used.

In this thesis, nano sized Pt-based binary and ternary electrocatalysts are synthesized via polyol method in order to decrease the cost and increase the activity of cathode catalysts in PEM fuel cells. Polyol method is tried to improve with microwave technology to able to reduce energy and time expended. The electrocatalysts with narrow size distribution is observed. They were well dispersed on carbon support material which shows very high catalytic activity towards ORR. Electroactive surface areas and roughness factors of the synthesized electrocatalysts are calculated from hydrogen adsorption/desorption charges of the cycling voltammograms obtained in supporting electrolyte.

The current densities corresponding to ORR of carbon supported Pt-based binary and ternary electrocatalysts are measured via rotating disc electrode technique and the ORR kinetics are calculated from the polarization curves. The effect of temperature is also investigated. Number of transferred electrons, on-set potentials, mass current densities and exchange current densities of each electrocatalysts for ORR has been calculated and compared. Turnover frequencies, number of reduced oxygen molecules per second per Pt atom is also calculated from the current density-potential curves. The results in this manuscript have shown that carbon supported PtCo catalysts exhibited very promising current densities with high onset potentials than that of all the other electrocatalysts synthesized.

Oxygen permittivity of the nano sized carbon supported Pt-based binary and ternary electrocatalysts are also investigated with chronoamperometric method.

The synthesized electrocatalysts can be used also in direct ethanol fuel cells (DEFC). One serious drawback of DEFC is the ethanol crossover from the anode to the cathode space of the membrane electrode assembly. This ethanol crossover leads to an efficiency loss due to the formation of 'mixed potentials' which result from ethanol oxidation at the current state-of-the-art platinum cathode catalysts. One of the strategies may be considered to overcome this disadvantage the use of oxygen reduction catalysts, which are insensitive towards ethanol. The selectivity of carbon

supported Pt-based electrocatalysts are also investigated for ORR in ethanol medium. None of the synthesized electrocatalysts are found to be selective towards ORR or ethanol oxidation.

Physical and chemical characterizations of electrocatalysts which are synthesized via microwave assisted-polyol method are made with transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). We obtained the metal loading percentages of electrocatalysts from TGA analysis and calculated mass of Pt in alloys. Particle size distributions and atomic structures of the catalysts are calculated from TEM images. Lattice parameters, average particle size and the distances of the atoms of the synthesized catalysts are obtained from XRD patterns.

Keywords: Pt-based binary and ternary catalysts, oxygen reduction reaction, PEM fuel cells

1. GİRİŞ

Günümüzde yaygın olarak kullanılan petrol veya dizel içten yanmalı motorların yarattığı başlıca problemler hava kirliliğine bağlı küresel ısınma, fosil yakıtlara bağımlılık ve fosil yakıtlardaki azalmadır.

•Küresel ısınma-İçten yanmalı bir motorda fosil yakıtlar yandığı zaman başlıca yanma ürünü karbondioksit (CO₂) gazıdır. CO₂ sera etkisi oluşturan gazlardandır ve atmosferde yavaş yavaş birikerek gezegenin sıcaklığının artmasına ve bu sıcaklık artışının dramatik bir şekilde iklim değişikliklerine neden olduğu düşünülmektedir. Endüstriyel ülkelerin sera etkisi yaratan gaz salınımlarını azaltmaları için 1997'de imzalanan Kyoto anlaşması ile İngiliz hükümeti sera etkisi yaratan salınımlarının 1990 yılındaki değerlerini 2008-2012 yıllarına kadar %12.5 oranında azaltacağını taahhüt etmiştir. Ayrıca CO₂ salınımlarının 1990 yılındaki değerlerini 2010 yıllarına kadar % 20 ve uzun dönem hedefleri olarak da 2050 yılına kadar % 60 oranında azaltacaklarının taahhüdünü vermişlerdir.

•Hava kirliliği- İçten yanmalı motorlar petrol veya dizeli %100 verimle yakamazlar (tam yanma sonucu sadece karbondioksit gazı ve su oluşur) ve bu verim düşüklüğü sonucu olarak diğer karbonmonoksit (CO, zehirli bir gaz) ve azot oksitleri (NO_x, hava kirliliğinin baş nedeni) gibi tehlikeli gazları atmosfere bırakırlar. Her ne kadar katalitik dönüştürücüler kirliliğin çoğunu azaltmaktaysa da özellikle taşıt yoğunluğunun yüksek olduğu şehirlerde atmosferde bu gazlar yığılmaktadır.

•Fosil yakıtlara bağımlılık- Birçok ülke kendi gereksinimlerini karşılayacak kadar petrol rezervine sahip değildir. Bu yüzden petrol zengini ülkelere bağımlı haldedirler. Fosil yakıtların azalması, petrol ve türevlerinin plastik hammaddelerinde kullanılması nedeniyle enerji tüketiminde yeterli kalmamaları beklenmektedir. Petrol

kaynaklarının 2050'ye kadar tükenmesi kaçınılmazdır ve bunun neticesi olarak da petrol veya dizel yakıtlarla çalışan araçlar kullanılamaz hale gelecektir.

Yukarıda belirtilen endişeler neticesinde bilim adamları ve mühendisler içten yanmalı motorlara alternatif arayışlarına girmişlerdir. Yakıt hücreleri de içten yanmalı motorlara karşı en güçlü alternatif teknolojilerdendir.

Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin temel prensibi, hidrojenin elektrokimyasal yanma prosesi ile suya dönüşmesi, sıfır emisyon ve yüksek verimle enerji elde edilmesidir. İlginç yakıt hücresi teknolojilerinden biri de doğrudan alkol ile çalışan yakıt hücreleridir. Doğrudan alkol ile çalışan yakıt hücrelerinin performansı bazı problemler nedeniyle sınırlanmaktadır. Bunlar arasında alkol elektro-oksidasyonunun ve oksijen redüksiyonunun kinetik engellenmeleri ile alkolün anottan katoda genelde kullanılan Nafion tipi polimer membrandan sızmasını sayabiliriz. Bu geçişin önlenmesi için alkolü geçirmeyen membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bir diğer yaklaşım ise, alkolün geçişine izin vermek fakat oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçimli katot katalizörünün geliştirilmesidir ki bu şekilde yakıt hücresinin katodunda verimin düşmesi önlenmiş olur. Doğrudan alkol ile çalışan yakıt hücrelerinde ideal bir katot katalizörünün düşük alkol yükseltgenmesi aktivitesine ve yüksek oksijen indirgenmesi aktivitesine sahip olması gerekir.

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu, yakıt hücrelerinde kritik bir role sahip olmasından ve karmaşık reaksiyon yapısından dolayı yıllardır elektrokimyasal çalışmaların odak noktası olmuştur [1-3]. Yakıt hücrelerinin verimi katodik bölümdeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu mekanizması ve reaksiyon kinetiği tarafından limitlenmektedir. Mekanizma içerisinde 2 elektron ile indirgenme ürünü olarak H_2O_2 oluşumu, oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda gerçekleşmesi gereken 4 elektron transferini engellemektedir. Bu ürün, ayrıca ortamda bulunan her tür organik maddenin de bozunma hızını belirgin bir şekilde artırmaktadır [4].

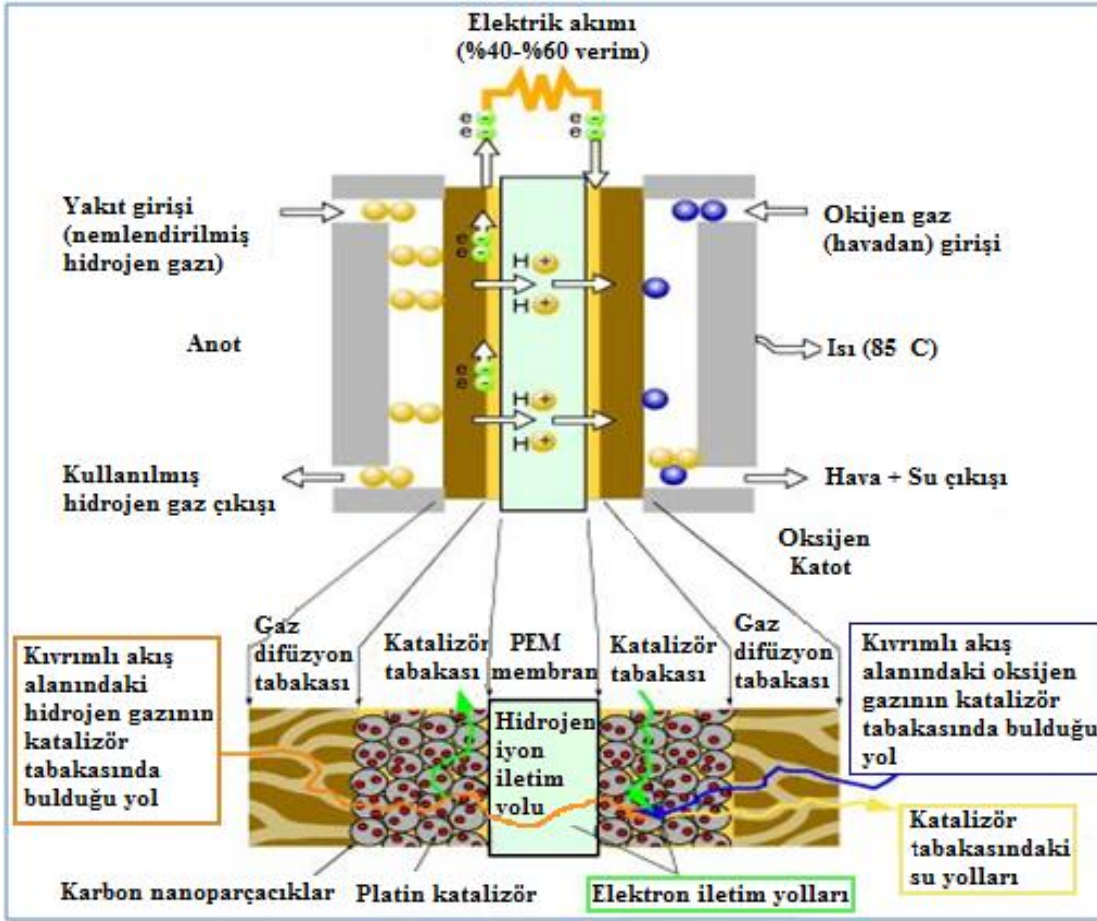
Katalizör olarak nano partiküllerin hazırlanmasında kimyasal indirgenme [5], ses dalgaları [6-8], ışın radyolojisi [9-10], UV ışıması [11], termal bozunma [12-13], buhar depolama [14-15] veya elektrokimyasal sentez [16] gibi birçok fiziksel veya kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Son zamanlarda mikrodalga destekli sentez yöntemleri sentez prosedürlerinde geleneksel ısıtma işleminin yerini almaktadır [17].

Mikrodalga ısıtma yöntemi daha verimli ve her yönden eşit ısıtma olanağı sunmaktadır, bunun neticesinde homojen bir çekirdeklenme ve kısa kristalizasyon zamanı elde edilmektedir. Bu faktörlerin genel olarak tek tabaka olarak dağıtılmış nano partiküllerin oluşumunda ön şart oldukları düşünülmektedir. Ayrıca da mikrodalga ile ısıtmanın, reaksiyon kinetiğini 1-2 katı arttırdığı bulunmuştur [18-20]. Bunun sonucu olarak mikrodalga destekli sentezlerle yüksek verimli katalitik nano parçacıklar hazırlanabilmektedir. Yüksek yüzey alanı/ hacim oranı sağlanması ile de maliyeti arttıran aktif bileşenlerin yükü azaltılabilmektedir.

1.1 PEM Yakıt Hücrelerinin Temel Prensipleri

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal bir yöntemle elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. PEM yakıt hücreleri 1960'ların başında General Electric tarafından ticari hale getirilmiştir. Katı polimer elektrolitli yakıt hücresi olarak da adlandırılır. PEM yakıt hücrelerinde yakıt (hidrojen gazı) anot tarafında bulunan bipolar tabakalardaki kanallar içinde sirküle edilir. Hidrojen gaz difüzyon tabakasından geçerek anot katalizör yüzeyine ulaşır. Hidrojen, karbon nano parçacıkları içine dağıtılmış platin katalizör tabakası içine difüze ederek aktif merkezlerde elektronu alınarak yükseltgenir. Yükseltgenme sonucu açığa çıkan elektronlar karbon nano parçacıkları içeren elektrot tabakasından elektrik akımına iletilerek uzaklaştırılırlar. Protonlar da ince (20 µm to 100 µm) bir polimer elektrolit membran (PEM) (nafion veya polisülfonik asit) aracılığıyla katoda iletilirler (Şekil 1.1). Katot kısmına havadaki oksijen gazı beslenir. Anottan gelen protonlar, oksijen ve dış akımdan gelen elektronlarla katalizör içeren elektrot tabakasinda (platin dağıtılmış karbon nano parçacıklar) karşılaşırlar. Oksijen katot katalizör tabakasinda indirgenerek hidrojen iyonları ile su oluşturur. Yan ürün olarak oluşan suyun hızlı bir şekilde ortamdanda uzaklaştırılması gerekir, aksi takdirde yakıt hücresini bloke eder.

Bu tip yakıt hücrelerinde proton (hidrojen iyonu) geçirebilen membranlar kullanılmaktadır. Membranlar, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir iyon ileten sütun oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90 °C ve çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasındadır. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir.

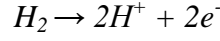


Şekil 1.1 : PEM yakıt hücresinin çalışmasının şematik gösterimi [22].

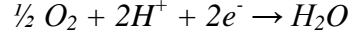
PEM yakıt hücreleri 350 mW/cm^2 gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahip olabilirler ve şu anda ticari olarak 100-500 W güç aralığında üretilmektedirler. Yatırım maliyetleri de 5000-13000 \$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, hızlı ve çabuk devreye girebilmesi ve değişken güç çıkışına uygun olması PEM'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır.

PEM yakıt hücresi çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir. Yakıt hücresi için reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir.

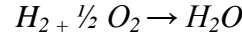
Anotta



Katotta



Toplam reaksiyon;



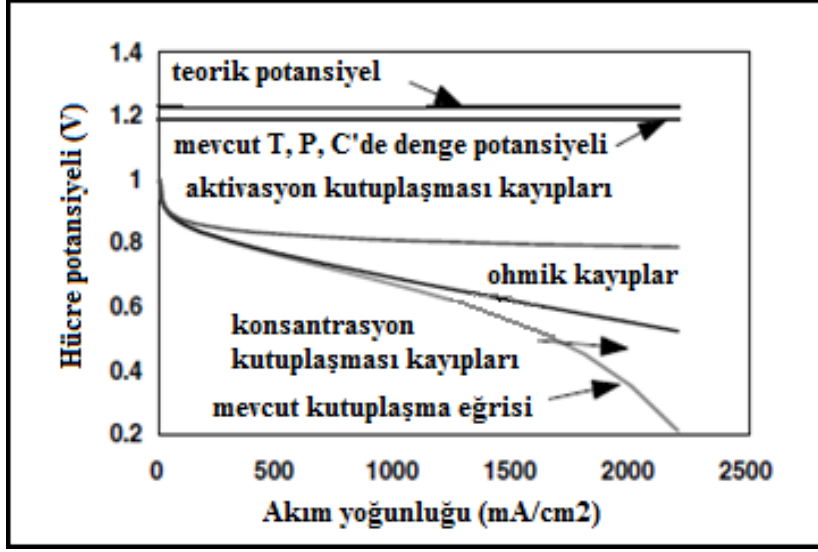
Bu reaksiyon sonucunda elektrik, su ve bir miktar ısı açığa çıkar. Bu reaksiyonun teorik maksimum gerilim değeri 1.2 Volttur. Fakat, uygulamada elde edilen değerler gerilim olarak 0.7 V ile 0.9 V civarındadır. Gerektiğinde açığa çıkan bu ısı miktarı evsel veya herhangi bir uygulama için kullanılarak yakıt hücresinden elde edilen toplam verim artırılabilir [21].

Gerçek hücre potansiyelleri her zaman teorik değerlerden tersinmez kayıplardan ötürü daha küçüktürler. Voltaj kayıpları çalışan bir yakıt pilinde birçok faktörden meydana gelebilmektedir:

- Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğinin yavaş olmasından kaynaklanan **aktivasyon kayıpları**,
- Elektrolit olarak görev alan membranın protonun dışında hidrojeni ve elektronları geçirmesi ile oluşan **enerji kayıpları**,
- Elektrot malzemelerinin elektron akışına ve elektrolitin iyon akışına karşı gösterdiği dirençlerden meydana gelen **ohmik kayıplar**,
- Reaktanların reaksiyonun gerçekleştiği bölgeye taşınımındaki zorluklar sonucunda oluşan **kütle taşınım veya konsantrasyon kayıpları** ,
- Adsorpsiyon veya diğer yan reaksiyonlardan oluşan akımlardan meydana gelen kayıplardır.

Şekil 1.2’de kayıpların oranları gösterilerek elde edilen kutuplaşma eğrisi verilmiştir. Kutuplaşma eğrisi yakıt hücresinin ve performansının en önemli karakteristiğidir. Katalizör yükü, membran kalınlığı ve hidrasyon evresi, katalizör tabakasının yapısı, akış kanallarının tasarımı, çalışma koşulları (sıcaklık, basınç, nem, akış hızı ve reaktan gazların konsantrasyonları) ve aktif alan üzerindeki yerel şartların eşitliği gibi birçok faktöre bağlıdır. Tipik olarak bir yakıt hücresi atmosferik basınçta

çalıştırıldığında 0,6V'da 0.6 A.cm^{-2} 'den, basınç altında (300 kPa veya daha fazla) ise 0.6V'da 1 A.cm^{-2} 'den daha yüksek değerlere erişebilmektedir.



Şekil 1.2 : Yakıt hücresindeki hücre potansiyeli kayıplarının oranlarının gösterildiği kutuplaşma eğrisi [23].

Proton değişim membran yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra; uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanmak amacıyla geliştirilmiştir. Proton değişim membran yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür.

1.2 Tezin Amacı

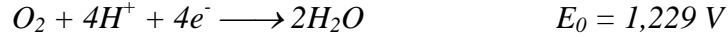
Bu çalışmanın amacı Polimer Elektrolit Membran(PEM) Yakıt Hücrelerinin katot kısmında kullanılmakta olan oksijenin indirgenme reaksiyonu katalizörlerini aktivite ve dayanıklılık yönünden geliştirerek, maliyetlerini düşürmektir. Halihazırda kullanılmakta olan Pt katalizörüne göre daha iyi oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesine, daha geniş elektroaktif yüzey alanına, daha küçük parçacık büyüklüğüne sahip (>3 nm), etanolün polimer elektrolit membrandan geçmesi durumunda oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçici davranan katalizörler elde edilmek istenmektedir. Bu özelliklere sahip katalizörlerin daha kısa sürede ve daha düşük maliyetli sentezlenme proseslerinin geliştirilmesi de hedeflenen amaçlar arasındadır.

1.3 Literatür Özeti

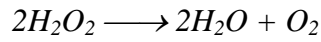
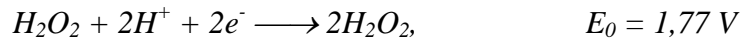
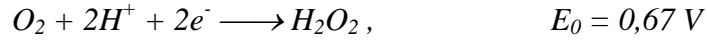
1.3.1 Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonu için kullanılan katalizörler

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonu ara reaksiyonlardan geçerek toplam dört elektron transferi ile gerçekleşmektedir.

Doğrudan dört-elektron transferi ile reaksiyon gerçekleştiğinde:



Ara ürün olarak H₂O₂ oluşumu ile :



Asidik ortamlarda oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi kademeli olarak gerçekleşmektedir.

Nano boyutta elektrot hazırlamanın çeşitli yöntemleri vardır:

- 1) Stabilizör olarak organo-sollerin kullanılmasıyla elde edilen çeşitli alaşım veya metal karışımları,
- 2) Stabilizör olarak poli alkollerin kullanılmasıyla elde edilen çeşitli alaşım veya metal karışımları,
- 3) Karbonil bileşiklerinin kullanılmasıyla elde edilen katalizörler,
- 4) Porfirin veya ftalosiyanınların kullanılmasıyla elde edilen katalizörler.

Nano tanecikler geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler. İyi kalitede bir nano katalizörden beklenen özellikler; uygun parçacık büyüklüğüne (2-5 nm arasında), yüksek yüzey alanına ve pürüzlü bir yapıya sahip olması, kimyasal, elektrokimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığının yüksek olmasıdır.

Nano boyutta katalizör hazırlamak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında alaşımı hazırlanan metallerin önce nano boyutta öğütülmesi daha sonra kolloidal koruyucu ilaveleri ile parçacıkların tekrar birleşerek çökmelerinin engellenerek stabilize edilmesini (Bönnemann yöntemi) [24-27] , metal buharlaştırma tekniklerini, elektrokimyasal indirgeme yöntemlerini ya da kimyasal yöntemleri sayabiliriz. Kimyasal yöntemler arasında metal tuzlarının indirgenmesi yada organometalik

bileşiklerin kontrollü bozunması yöntemleri kullanılmaktadır [28-29]. Nano kümelerin büyümelerini ve birleşmelerini kontrol etmek için çeşitli donör ligandlar, polimerler ve yüzey aktif maddeler stabilizör olarak kullanılabilir. Geçiş elementlerinin tuzlarının stabilizör maddeler varlığında indirgenmesi ile sıfır değerlikli metal kolloidler sulu yada organik çözücülü ortamda elde edilebilir. Uygulamada ve araştırmada en çok kullanılan nano katalizör hazırlama yöntemleri arasında organik çözücülerini stabilizör olarak kullanan Bönemann yöntemi ile poli-alkollerin çözücü olarak kullanıldığı yöntemler ağırlıktadır.

Yapılan bir çalışmada, Ru elektrot üzerinde asidik ortamda kinetik ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonu mekanizması çalışmalarında reaksiyonun 4 e⁻ transferi ile paralel bir mekanizmada gerçekleşmekte olduğunu gözlemlenmiştir [30]. Bu da Ru yüzeyinin oksidasyon haline bağlı olduğunu göstermektedir. H₂O₂'nin katalitik bozunması E > 0,0V potansiyellerinde yüzeyde gerçekleşmektedir. Hesaplanan hız sabitlerinden, oksijenin doğrudan indirgenmesinin hız sabiti k₁, k₂ değerinden, ara kademedeki H₂O₂ ile indirgenmesinin hız sabiti, daha büyüktür. k₃'ün deneysel değeri, H₂O₂'nin indirgenmesi, k₁ ve k₂ değerlerinden E > 0,05 V potansiyellerinde daha düşüktür.

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için alaşım haline getirmenin Pt'nin elektrokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisini bulmak için birçok araştırma yapılmaktadır [31-48]. Çalışmalar sonucunda PtCoCr veya PtCr alaşımlarının kütle aktiviteilerinin saf Pt'e göre 1,5 ile 2,5 katı fazla olduklarını bulunmuştur [49]. Diğer bir grup da PtCo ve PtCr için hiçbir fark olmadığını göstermişlerdir [50]. Fakat, 5 adet karbon destekli iki metalli Pt-M (M = Cr, Mn, Co, and Ni) alaşım elektrokatalizörünü üretilen oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetiği incelendiğinde standart karbon destekli Pt katalizöre göre 3-5 faktörlük iyileşme gözlemlenmiştir [51-53].

Desteklenmiş olarak hazırlanan alaşım bileşiklerinin etkisini araştırırken karşılaşılan zorluklardan birisi de, karbon desteklenmiş saf Pt'nin aktivitesinin katalizörün mikroyapısına ve/veya hazırlanma yöntemine bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değerlere sahip olmasıdır. Pt'nin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu hem parçacık şekline hem de büyüklüğüne bağlıdır [54,55] ve bu yüzden spesifik aktivite için Pt yüzeyi normalize edilse bile tek bir değer yoktur. Alaşımlanan Pt katalizör

parçacıklarının karşılaştırılan Pt katalizörü ile aynı parçacık büyüklüğüne veya şekline sahip olmayabilirler. Kütle veya yüzey alanı baz alınarak yapılacak basit bir karşılaştırma bile alaşımlama etkisini irdelemek için uygun olmayacaktır. Destekli katalizörlerin bu karmaşıklıkları, elektrokatalizör çalışmalarında temel mekanizmayı belirlemek için çok iyi karakterize edilmiş malzemelerin kullanımını gerekli kılmaktadır. Pt bazlı alaşım sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu katalizörlerinin önemli bir gelişme sağlayabildiğini söyleyebilmek için 0.8V civarında Pt-OH oluşumunun engellenebiliyor olması gerekmektedir [2].

1.3.2 Poliöl yöntemi ile nano boyutta katot katalizörlerinin sentezlenmesi

Poliöl metal türleri için hem çözücü hem de indirgeyici olarak rol oynamaktadır. Sentez sırasında reaksiyon sıcaklıklarını, metal bileşiklerinin başlangıç konsantrasyonlarını ve reaktanların sentez karışımına eklenme sıralarını veya şekillerini değiştirerek nano büyüklükte metal tozları elde edilebilmektedir. Bonet ve arkadaşları stabilizör olarak polivinilpirolidon (PVP) kullanarak etilen glikol içinde ısıtma hızını kontrol ederek Pd, Ru ve Ir nano parçacıkları elde etmişlerdir. Pt nano parçacıklarını sentezlerken de daha yüksek hızda ısıtılmış çözücü içine metal bileşiğini ve stabilizörünü damla damla ekleyerek sonuca ulaşmışlardır [56].

Platin bazlı elektrotların metanol içeren asit çözeltisinde oksijenin indirgenmesi kinetiğini gözenekli döner disk elektrot tekniğiyle incelenmiştir. Metanol içeren perklorik asit çözeltisinde oksijenin indirgenmesinin, kütle aktivitesinin parçacık büyüklüğünün $d=4,6$ 'dan $2,3$ nm'ye kadar azalmasıyla artış gösterdiğini göstermişlerdir. Metanol içermeyen çözeltilerde ise kütle aktivitesi $d \leq 3,5$ nm durumunda parçacık büyüklüğünden bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Platine ikinci bir metalin ilave edilmesinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesine etkisini incelemişlerdir. Metanol içeren elektrolitlerde parçacık büyüklüğü göz önüne alındığında Pt:Cr-C katalizörünün Pt-C katalizörüne nazaran oksijenin indirgenmesinde daha aktif olduğu gözlenmiştir [57].

Poliöl yöntemi ile sentezlenen metal veya metal alaşımlarının üretim proseslerinde mikrodalga teknolojisi kullanılmaya başlanılmıştır. Enerji verimliliği, daha hızlı olması, parçacık büyüklüğündeki eşdeğerlik ve uygulamadaki kolaylıklar mikrodalga teknolojisini tercih edilir kılmaktadır [58,59]. Son zamanlarda alternatif rotalarda poliöl yöntemi [60-63] ve alkol-indirgenme prosesleri [64] geliştirilmiş ve iyi

neticeler alınmıştır. Bu proseslerde alkol hem çözücü hem de indirgeyici olarak görev almaktadır. Çözücü ve çözücünün pH değeri parçacık büyüklüğünü, biçimini ve büyüklük dağılımını etkilemektedir [65].

Diğer bir çalışmada ise mikrodalga ışınları kullanarak nano boyutta karbon destekli PtRuNi katalizörleri sentezlemişlerdir [66]. Sentez için etilenglikol (EG) hem çözücü hem de indirgeyici ajan olarak kullanılmış, reaksiyonu aktive etmek için ise mikrodalga ışınları kullanılmıştır. Alaşım ve oksitleri ile yükseltgenmiş katalitik sistemlerin her biri için Pt ve ikinci metalin (veya metal oksidinin) çok yakın temas içinde olması önemlidir. Platin ve ikinci metal katalizör arasındaki bu yakın ilişkiyi geleneksel katalizör hazırlama teknikleri ile elde etmek zor olabilmektedir; çünkü aktif maddeler destek malzemesinin yüzeyinde değişik yerlere depolanabilmektedirler. Bu tür çoklu bileşene sahip katalizörlerin aktivitesi, hazırlanma koşullarına doğrudan bağlantılıdır [67-68].

İzole Ni ve Co manyetik metal nanoparçacıkların sentezi, parçacıkların aralarındaki büyük çekim güçlerinden dolayı çok zordur. Bu yüksek çekim gücü, yüksek elektron ilgilerinden ve kısmen dolu d-orbitallerinden, kutuplaşabilir metal parçacıklar arasındaki Van der Waals kuvvetlerinden ve manyetik dipol etkileşimlerinden kaynaklanan yüksek yüzey gerilimlerinden oluşmaktadır [69-70].

Koruyucu ajan olarak PVP kullanıldığında topaklaşmış büyük Ni ve Co nano parçacıkları elde edilmektedir, çünkü PVP ve Ni iyonları veya metal parçacıkları arasındaki etkileşim metal parçacıklarının büyümesini ve topaklaşmasını engelleyecek kadar güçlü değildir. Reaksiyon sistemine metal iyonları veya metal parçacıkları ile daha kuvvetli etkileşime sahip ikinci bir koruyucu ajan (dodesilamin (DDA) gibi) eklendiğinde Ni nano parçacıkları elde edilmiştir. Polivinilpirolidon (PVP) ile Ni iyonlarının veya Ni metalinin arasındaki etkileşim, karbonil oksijenden bir çift elektronun Ni iyonlarına aktarımı veya azotun beş elemanlı azot içeren Ni iyonlu heterosiklik yapı ile kompleks oluşumu ile alakalı olabilmektedir. DDA ile kıyaslandığında, PVP beş elemanlı heterosiklik maddenin yapısal engellemelerinden dolayı daha zayıf bir etkileşimde bulunmaktadır. DDA 12 karbonlu zincirin ucundaki azottan bir elektron çifti sağlamaktadır. 12'li karbon zincirinin yapısal engellemesi beş elemanlı heterosiklik maddeninkinden daha küçüktür. Morötesi (UV- Vis.) spektrumları da bu durumu desteklemektedir. Bundan dolayı DDA ikinci koruyucu

madde olarak Ni nano parçacıklarının büyümesini ve aglomere olmasını engellemektedir [71].

Kimyasal poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Ni nano parçacıkları mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiş olanlarla karşılaştırılmıştır. Kimyasal yöntemde indirgenme reaksiyonu 195⁰C'de 2-17 saat süre ile fırında gerçekleştirilmektedir. 2 saatlik reaksiyon süresinde Ni nano parçacıklarının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon zamanı 5 ile 17 saat aralığına çıkarıldığı zaman Ni parçacıkları elde edilebilmektedir [69].

Geleneksel yöntemle daha büyük ve kümeleşmiş Ni parçacıkları sentezlenebilmektedir. Bu durum, reaksiyon çözeltilisinin geleneksel ısıtma yöntemi ile reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa çok hızlı bir şekilde ulaşamamasından kaynaklanmaktadır. Ni nano parçacıklarının büyümesi için çok sayıda çekirdek oluşamamaktadır. Bunun neticesinde de boyutları büyük ve kümeleşmiş parçacıklar elde edilmektedir. Sonuçlar mikrodalga ile desteklenen yöntemin kimyasal sentez yönteminden daha hızlı olduğunu göstermektedir [71].

Yapılan bir diğer çalışmada da PtNi nano parçacıklarını çeşitli yöntemlerle sentezleyerek karşılaştırmışlardır [72]. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırladıkları nano parçacıkların hem en küçük hem de en düzenli parçacık büyüklüğüne sahip olduklarını, karbon destek malzemesi üzerinde çok iyi dağılmış olduklarını ve de sonuç olarak da metanolün oksidasyonu reaksiyonlarında oda sıcaklığında en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiş olduğunu belirtmişlerdir. Fonksiyonel nano malzemelerin hazırlanmasında mikrodalga destekli reaksiyonların seçilmesi ile daha kısa proses zamanına ihtiyaç duyulmakta, daha küçük ve daha düzgün parçacıklar elde edilmektedir. Bu özellikler de istenilen uygulama nitelikleridirler. Diğer bir çalışmada da, Watanabe yöntemi mikrodalga uygulaması ile geliştirilerek, Pt-Co nano parçacıklarının elde edilmesinde daha verimli hale getirilmiştir. Yapılan gözlemlere göre metodun temeli kobalthidroksidin önceden oluşmuş olan platinumhidroksit / karbon ile reaksiyona girmesi sonucu iyi bir Pt ve Co karışım kümesinin elde edilmesine dayanmaktadır. Halbuki, platinhidroksitin önceden oluşmuş olan kobalthidroksit / karbona eklenmesi ile sonuçta daha fakir bir Pt ve Co karışım kümesi elde edilmektedir. Bu durum, kobaltın karbona daha sıkı bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kobalt, platin ile alaşım oluşumu sırasında karbon üzerine difüzyonunu ve sinterlenmesini sınırlandırmaktadır. Bu

yöntemle elde edilen Pt-Co/C katalizörler, E-tek Pt-Co/C katalizörler ile benzer alaşım özellikleri sergilemekte olduğu gözlenmiştir. Ayrıca oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesi de E-tek Pt-Co/C katalizörlerin gösterdiği aktivite değerleri de benzemektedir [33,73-75].

Poliol yöntemi sentezlenen katalizör sistemleri yapılan literatür taramalarına göre mikrodalga ışırma yöntemi ile geliştirilmektedir. Bu şekilde hem zamandan hem de enerjiden tasarruf sağlanarak üretim maliyetlerinde büyük kazançlar sağlanmaktadır.

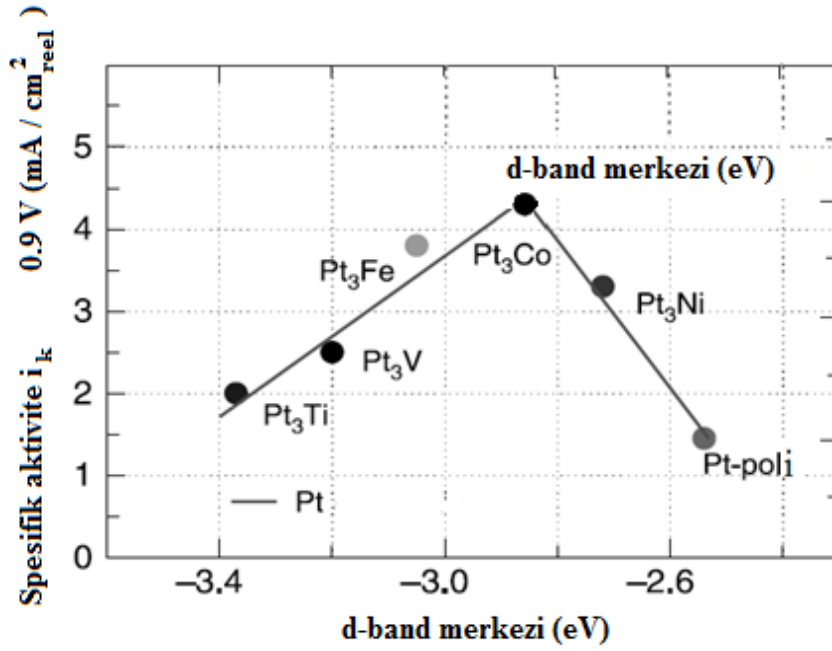
2. DENEYSEL KISIM VE KATALİZÖR SENTEZİ

2.1 Giriş

Pt alaşımlarının oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitelerinin arttırılmasında d-bandındaki boş pozisyonların elektronik etkisine bağlı olarak önemli bir rol oynamaktadır. Bazı Pt alaşımlarının (Pt-M, M: Fe, Co, Ni, Mn, Cr) elektronik yapıları ile atomlar arası mesafeleri literatürde incelenmiştir. Pt'nin geçiş metalleri ile alaşım haline getirilmesi sonucunda, Pt d-bandındaki elektronlarının diğer geçiş metalinin boş d-orbitallerini de kullanarak, kendi d- bandındaki boş pozisyon sayısını attırdığı bulunmuştur. Bu d-bandındaki boş pozisyonların artışı geçiş metalinin elektronegatifitesine bağlıdır.

Alaşım işlemi ile elektronik yapıda oluşan değişim sonucunda Pt alaşımlarının molekül kafes yapısında daralma ve yüzeye adsorplanma özelliklerinde de değişim olduğu düşünülmektedir.

Yapılan bir çalışmada Pt_3M (M= Ni, Co, Fe, Ti, V) yüzeylerin deneysel olarak belirlenen yüzey elektronik yapıları (d-band merkezini) ile oksijenin indirgenmesi reaksiyonunu aktiviteleri arasındaki bağlantı incelenmiştir. Sonuçta bu bağlantının volkan tipi bir davranış sergilediğini ve Pt_3Co katalizörünün de en yüksek aktiviteye sahip olduğunu bulunmuştur (Şekil 2.1)[76].



Şekil 2.1 : Pt içeren geçiş metal alaşımlarının spesifik aktivite ile d-bandı merkezlerinin grafiksel gösterimi [76].

Daha iyi bir oksijen indirgenmesi reaksiyonu katalizörü için; Pt alaşımının, O₂ ve reaksiyon ortamı türlerini (O₂, O₂₂, H₂O₂,...) adsorplama enerjisinin yüksek olması ve yüzeyin oksijen türleri tarafından düşük oranda kaplanması gibi iki zıt etkiyi dengelemesi gerekmektedir. Örnek verilecek olursa, bir yüzey Pt atomu oksijene, oksitlere veya anyonlara çok güçlü bağlanırsa d-bandı merkezi Fermi enerji seviyesine yaklaşır ve oksijen indirgenmesi reaksiyon hızı serbest Pt aktif merkezi sayısının azlığı ile sınırlanır. Diğer yandan eğer d-bandı merkezi Fermi enerji seviyesinden oldukça uzakta olursa, Pt₃V ve Pt₃Ti katalizörlerinde olduğu gibi, yüzeyde bulunan OH_{ads} veya anyon konsantrasyonu çok düşük olmaktadır. Bunun sonucunda da oksijen ve ortamdaki diğer oksijen türlerinin adsorplanma enerjisi çok düşük kalmaktadır. Bu ikili durum Sabatier prensibi ile açıklanmaktadır: Eğer katalizör oksijene çok kuvvetli bağlanıyorsa, oksijen indirgenmesi reaksiyon hızı yüzeydeki oksit ve anyonların uzaklaştırılma hızı ile kısıtlanmaktadır. Eğer katalizör oksijene çok zayıf bağlanıyorsa, oksijen indirgenmesi reaksiyon hızı adsorplanan oksijene elektron ve proton transfer hızı ile limitlenmektedir.

Yüzeyde adsorplanan OH veya OOH gibi oksijen türlerinin oksijen indirgenmesi reaksiyonu ortamında bulunduğu düşünülmektedir. O-O bağlarını kırmak üzere yüzeyde adsorplanan oksijen türlerinin yeterli miktarda ve güçlü bir şekilde yüzeye bağlanması ve elektron transferi ile ürün elde edildikten sonra da ürünün yüzeye zayıf bağlarla bağlanması maksimum reaksiyon hızına ulaşmasını

sağlamaktadır [77]. Oksitlenmiş Pt yüzeyindeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu çıplak Pt yüzeyine kıyasla daha yavaş gerçekleşmektedir [78]. Yüzeydeki oksijen türlerinin çoğunun ortamdakilerden daha çok zehirleyici etkisi bulunmaktadır. Reaksiyon hızı yüzeydeki zehirlenmemiş merkezlerin konsantrasyonu tarafından kontrol edilmektedir. Pt alaşımlarının Pt üzerinde OH_{ads} oluşumunu engellediği bulunmuştur, bu durumda oksijenin indirgenmesi reaksiyonu katalitik aktivitesini arttırmaktadır. Genellikle OH_{ads} oksijen türü Pt/C üzerinde 0,8V potansiyel değerinde oluşurken, alaşımda kullanılan ikinci metale bağlı olarak 60 mV değerine kadar düşürülebilmektedir [79].

Bu çalışmada Pt metalinin yanına Co ve Ni metalleri eklenerek iki ve üç metalli Pt alaşımları geliştirilmiş poliol yöntemi ile elde edilmiştir. Sentez yöntemi ve deney koşulları bu bölüm içinde ayrıntılı olarak verilmektedir.

2.2 Deneysel Kısım

Elektrokimyasal ölçümlerimiz geleneksel üç-elektrotlu cam yarı hücrede PAR EG&G potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenen karbon destekli katalizör sistemlerinin katalitik aktivitelerinin ölçülmesinde çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanmasıyla elde edilen döngülü ve lineer voltammetri ile kronoamperometri yöntemleri kullanılmıştır. Döngülü voltammetri 0-0,45V potansiyel aralığında tarama yapılarak katalizör sistemlerinin aktif yüzey alanlarının hesaplamaları için uygulanmıştır. Lineer voltammetri yöntemi elektrokatalizörlerin oksijeninin indirgenmesi reaksiyonunun kinetik büyüklüklerinin incelenmesi amacı ile döner disk elektrotlar ile kullanılmıştır. Lineer voltammetri yönteminde, elektrot yüzeyleri oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun gerçekleşmediği potansiyel değerinden (1,3V) reaksiyonun limit akım değerine ulaştığı potansiyel değeri ($\sim 0,4\text{V}$) arasında taramıştır. Kronoamperometri yöntemi ile oksijenin elektrokatalizör sistemlerinden oluşan elektrot yüzeyinde oksijenin geçirgenliği hesaplanmıştır. Bu yöntemde oksijenin indirgenmediği 3 potansiyel değerinde (0,85-0,75-0,65V) elektrokatalizör sistemleri 15'şer saniye sabit tutularak akım yoğunlukları elde edilmiştir.

2.2.1 Elektrokimyasal hücre

Sentezlenen katalizör sistemleri üzerinde oksijenin indirgenmesi ölçümleri, yaklaşık 50 cm³ kapasiteli, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilme amacıyla bir termostata bağlı, çift cidarlı payreks bir hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücrenin kapağı beş girişe elverişlidir. Merkezde çalışma elektrodu girişi bulunmaktadır, çevresinde ise gaz girişi ve çıkışına olanak sağlayan iki açıklık, ayrıca referans ve yardımcı elektrodun yerleştiği yuvalar yer almaktadır.

2.2.2 Çalışma elektrodu

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur ve incelenen reaksiyonun türüne göre farklılıklar göstermektedir. Organik reaksiyonların kinetiği ve mekanizması incelemelerinde kullanılan elektrotlar küre, disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Bu çalışmada, bütün ölçümler camsı karbondan oluşan döner disk elektrotlar ile gerçekleştirilmiştir. Burada önemli olan nokta kullanılan elektrodun çözücü veya çözelti bileşenleri ile reaksiyon vermemesidir. Sistemde sızdırmazlık sağlanması önemlidir. Elektrot sistemi içine çözelti kaçması durumunda voltamogramda bir de formasyon meydana gelir ve standart durumdan sapma olur. Bu durumdan kaçınmak amacıyla elektrot portatif hale getirilmiş, teflon bir çerçeve içine yerleştirilmiştir. Elektrodun bu tarzda montajı sisteme mükemmel bir sızdırmazlık ve taşınabilirlik sağladığı gibi 0-100⁰C arası sıcaklıklarda çalışma olanağı da sağlamaktadır.

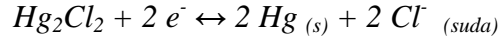
2.2.3 Yardımcı elektrot

Dış devreden akımın geçmesini sağlayan elektrottur. Ayrıca çalışma elektrodu üzerinde elektrik alanı yığınlarının simetrik bir dağılıma sahip olmasını sağlar. Tel örgü veya spiral sarma şeklinde olabilmektedir. Yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodunununkinden büyük olmalıdır. Çalışmalarımızda kafes şeklinde platin tel örgü yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır.

2.2.4 Referans elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol edilmesini sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak Luggin köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan referans elektrot Hg/HgCl₂/KCl (NHE 244 mV) (kalomel) elektrottur. Kalomel yarı-hücrelerinde elektrot reaksiyonu şöyledir:

Kalomel Elektrot: Hg/HgCl₂/KCl



Kullanılan kalomel referans elektrodun standart hidrojen elektroda karşı potansiyeli oda sıcaklığında ve doymuş KCl çözeltisi içinde 0,244 V'dur.

Elektrot ince kalomel ile kaplanmış elementel cıvadan oluşur (Hg₂Cl₂). Bu kalomel KCl ile doyurulmuş (akışkan) çözelti ile temas halindedir [80]. (Cl⁻ aktivitesinin değişmemesi için KCl ile doymunluk sağlanır.)

2.2.5 Çalışma koşulları

Elektrokatalizörler ile deneysel çalışma aşamasında temizlik faktörü çok önemli bir parametredir. Kirletici etkenler metalik katalizörlerin yüzeyi üzerine adsorbe olarak aktif merkezleri bloke ederler ve böylece elektrokatalitik aktivite reaksiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirirler. Bu nedenle çalışmalarda MILLIPORE MILLI-Q sisteminden elde edilmiş, direnç değeri 18 MΩcm⁻¹ olan taze hazırlanmış üç destile su kullanılmıştır.

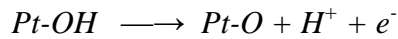
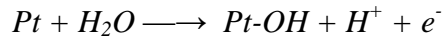
Oksijenin indirgenmesi ölçümlerinden önce ise elektrolit sırasıyla azot ve saf oksijen gazı ile 20'şer dakika doyurulduktan sonra ölçümler esnasında oksijen gazının akışı muhafaza edilmiştir. Hücre temizliği denemelerinde ise azot gazı kullanılmıştır. Genellikle seyreltik asidik ortamlarda ölçümler alınmıştır. Perklorat (ClO₄⁻) anyonları Pt katalizörlerin yüzeyine adsorbe olmadıklarından dolayı HClO₄ çözeltisi destek elektrolit olarak tercih edilmektedir. Çalışmaların tümü 0,1 M HClO₄ destek elektroliti varlığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.6 Kullanılan kimyasal malzemeler

Karbon destekli katalizörlerin kimyasal sentezinde dietilenglikol (Merck) çözücüsü içinde dihidrojenheksakloroplatinat heksahidrat (H₂PtCl₆.6H₂O) (Sigma Aldrich), kobaltklorürheksahidrat (CoCl₂.6H₂O) (%95, Acros), nikelklorürheksahidrat (NiCl₂.6H₂O) (Sigma Aldrich), destek malzemesi olarak da Vulcan XC-72 (Cabot International) kullanılmıştır. Elektrolit olarak kullanılacak çözeltiler, tridestile su içinde hazırlanmıştır. Sentezlenen karbon destekli katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri HClO₄(Merck) ve etanol (Merck) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu seçimlilikleri HClO₄ içinde etanol içeren çözeltide ölçülmüştür.

2.2.7 Çalışma elektrodunun hazırlanması

Denemelerde deney düzeneğinin temizliğini test etmek amacıyla çalışma elektrodu olarak platin destek elektrot kullanılmıştır. Pt elektrot önce kromik asit çözeltisi içinde 5 dakika bekletilip, ardından kaynayan %20'lik HCl çözeltisi içinde 5 dakika tutulmuştur. Tüm deneylerden önce sistemin ve çalışma elektrodunun temizliğini kontrol etmek amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında kaydedilmiştir.



Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrotlar kullanılmıştır. Camsı karbon yüzeyler her denemeden önce parlak bir görüntü elde edilene kadar 3 aşamalı polisaj ile temizlendikten sonra sırası ile destile su ve etanol ile ultrasonik banyoda yıkanmışlardır. Azot altında kurutulduktan sonra hazırlanan katalizör mürekkepleri camsı karbon yüzeye bir şırınga yardımı ile aktarılmışlardır.

Katalizör mürekkepleri ise 5 mg karbon destekli katalizör tozu yaklaşık 100 µl Nafion çözeltisi ve 500 µl destile su ile ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra 3 µl katalizör mürekkebi camsı karbon elektrot yüzeyine ($A=0,071\text{cm}^2$) aktarılmıştır [81-83].

2.3 Katalizörlerin Sentezlenmesi

Poliol yöntemi çok küçük boyutlarda metalik parçacıkların elde edilebildiği susuz bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde öncü bileşiklerin tuzları çözülerek etilenglikol veya dietilenglikol içinde karıştırılırlar. Karışım geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Reaksiyon süresince öncü bileşikler indirgenerek metal parçacıklarını oluştururlar. Oluşan metalik parçacıklar çözelti içinde çökerler.

Reaksiyon sıcaklığı çekirdeklenmeyi ve çekirdeklerin büyümesini doğrudan etkilemektedir. Sıcaklığın yükseltilmesiyle çekirdeklenme basamağı hızlanır ve bunun sonucunda da daha küçük boyutta parçacıklar elde edilebilmektedir.

Poliol yönteminde etilen glikolun veya dietilen glikolun yükseltgenmesi sırasında oldukça büyük miktarda glikolik asit oluşmaktadır. Ortamın pH değerine göre anyon, glikolat veya glikolik asit olarak bulunmaktadır. Oluşan bu glikolik asit metal parçacıkları tarafından adsorplanarak elde edilen metal parçacıklarını oksitlenme

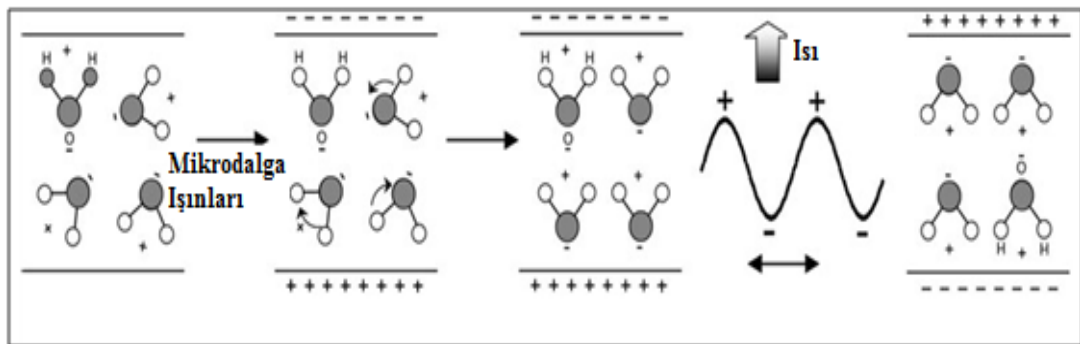
problemine karşı korumaktadır. Bu durum da polioli yöntemi diğer su içeren ortamlarda gerçekleştirilen sentez yöntemlerine kıyasla üstünlük sağlamaktadır. Sentez ortamının pH değeri EG veya DEG içinde çözülmüş NaOH ilavesi ile ayarlanmaktadır. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise kullanılan stabilizörün veya stabilizör olarak görev yapan türlerin, düşük sıcaklıklarda (<160°C) elde edilen metal parçacıklarının elektrokatalitik özelliklerini kaybetmeden uzaklaştırılabiliyor olmasıdır [84-85].

Polioli yöntemi ile metal parçacıklarının büyüklük dağılımları ve biçimleri kontrol edilerek istenen boyutlarda sentezleri sağlanabilmektedir [86]. Sentez ortamındaki tuzların konsantrasyonu parçacık büyüklüklerini etkilemektedir. Düşük tuz konsantrasyonlarında küçük boyutta parçacıklar elde edilmektedir. Tuz konsantrasyonu daha da düşürüldüğünde ise hiç çökelti elde edilemeyebilmektedir.

Genellikle, parçacık büyüklükleri artan reaksiyon zamanı ile artmaktadır [64].

2.3.1 Sentez sistemi

Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumun 300MHz ile 300GHz frekans aralığında bir porsiyonudur. Genellikle kullanılan frekans değeri 2.45GHz'dir. Polar moleküllerin mikrodalga ile ısıtılması Şekil 2.2'de H₂O molekülü model alınarak gösterilmiştir. Mikrodalga frekans aralığında, H₂O gibi polar moleküller elektrik alan ile yönlendirilirler. Dipol moleküller alternatif elektrik alan içinde yönlendirilince moleküller sürtünmeden dolayı ısı şeklinde enerjilerini kaybederler.



Şekil 2.2 : Mikrodalga ışıma ile H₂O molekülünün ısınma mekanizması [59].

Bir malzemenin birim hacmi başına mikrodalga güç dağılımı (P) eşitlik (2.1)'de verilmiştir:

$$P = c/E | 2 f \epsilon'' = c/E | 2 f \epsilon' \tan \delta \quad (2.1)$$

Burada, c sabit, E malzemenin içindeki elektriksel alan, f ışımının frekansı ve ϵ' ile ϵ'' de sırasıyla dielektrik ve dielektrik kaybı sabitleridir. ϵ' bağıl elektriksel geçirgenliğini yani bir molekülün elektrik alan içerisindeki kutuplaşabilme yeteneğinin ölçüsünü belirtir. $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ise enerji kaybı faktörüdür. Eşitlik (2.1)'e göre ϵ'' değeri malzemenin mikrodalga alan içinde ısıtılma kabiliyetini gösteren en önemli fiziksel parametredir. Metalik nanoyapıların mikrodalga ışımaya ile sentezinde kullanılan karakteristik çözücülerin fiziksel parametreleri Çizelge 2.1.'de listelenmiştir.

Çizelge 2.1 : Mikrodalga ısıtma için kullanılan karakteristik çözücülerin fiziksel parametreleri [59].

	K.N. [⁰ C]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Su	100	78.3	12.3	0.157
Metanol	65	32.7	20.9	0.639
Etanol	78	24.3	6.08	0.200
N,N-dimetil formamid (DMF)	153	36.71	-	-
Ethylene glycol (EG)	198	41.0	41.0	1.00
N-metil pürolidon (NMP)	202	32.0	8.855	0.277

Su, alkoller, DMF, ve etilenglikol (EG) yüksek dielektrik kayıplarına ve yüksek indirgeme kabiliyetine sahiptirler. Bu yüzden mikrodalga ile hızlı ısıtma işlemi için uygun çözücülerdir. Bu çözücüler yüzey aktif maddelerle birçok metalin (Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au,), nanoparçacıklarının, metalik bileşiklerinin (PtRu, TiO₂, CdS, CdSe, MoSe₂, PbS, HgS, CuInTe₂, CuInSe₂), ve çekirdek-kabuk yapılarının mikrodalga ısıtma ile sentezinde kullanılmaktadır [59].

Mikrodalga reaktiflerin, çözücülerin, ortamların ve ürünlerin hızlı ve düzgün bir şekilde ısınmalarını sağlar. Hızlı ısıtma ile metal öncü maddelerinin indirgenmesini ve metal kümelerinin çekirdeklemelerini hızlandırarak tek tek dağılmış küçük nano yapıların oluşmasını sağlar.

Mikrodalgalar çözücünün yüzeyine dik doğrultuda düşerse, etki alanı yönünde şiddeti azalır. Buna rağmen, birçok malzeme için etki eden güç gerçek değer yarısına düştüğünde nüfuz etme yönünün mesafesi çok uzar. Bu yüzden çözeltinin her tarafında güç dağılımı eşit olur.

Karbon üzerine iyi dağıtılmış nano parçacıkların mikrodalga ısıtma ile sentezlenmesinin bir nedeni de karbonun çok iyi bir mikrodalga emici olmasıdır. Bu

nedenle, karbon destek malzemelerin yüzeylerinde metallerin indirgenmesini ve çekirdeklenmelerini hızlandıran sıcak noktalar oluşur [58-59,87-88].

2.3.1.1 Karbon destekli Pt içeren katalizörlerin poliöl yöntemi ile sentezlenmesi

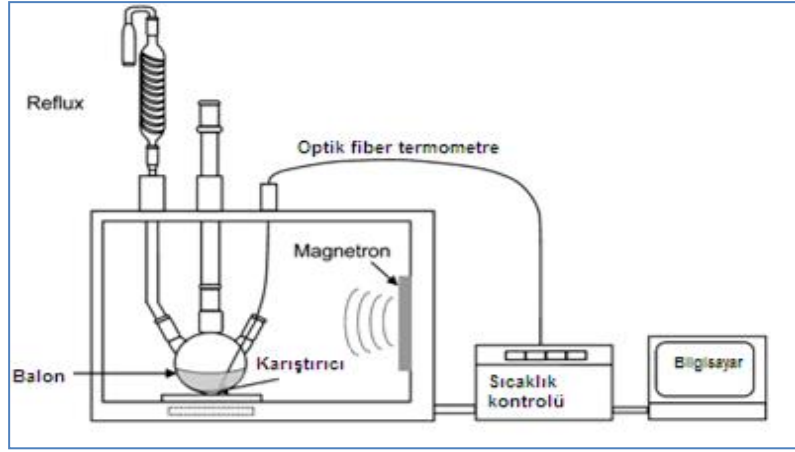
Bu çalışmada ağırlıkça %40 metal içeren Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün poliöl yöntemi ile kimyasal olarak hazırlanma aşaması aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

Dietilenglikol (DEG) çözeltisine deiyonize (DI) su içinde çözülmüş arabic gum eklenerek karıştırıldıktan sonra uygun miktarda Vulcan XC-72R çözeltiye eklenip 1 saat daha karıştırılır. Karışıma Co veya Ni tuzu ilave edilip karıştırıldıktan sonra sıcaklık 85⁰C'yükseltilir. Bu sıcaklıkta H₂PtCl₆.6H₂O eklendikten sonra asetik asit çözeltisi (DEG çözeltisi içinde hazırlanmış) ile pH'sı 6'ya ayarlanır. Karışım azot ortamında DEG'nin kaynama sıcaklığına (T_b = 246⁰C) ısıtılıp, 120 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. İndirgenme bittikten sonra reaksiyon karışımı 100⁰C sıcaklığa soğutulup üzerine DI su eklenmiştir. Derişik HCl ilavesi ile pH değeri 0,8-1 aralığına düşürülmüştür. Katalizörler dibe çökünce üstte kalan çözelti alınıp, aseton:DI su karışımı eklenmiştir. Katalizörler dibe çökünce tekrar çözelti alınıp, bu işlem 2 kez daha DI su ile tekrarlanmıştır. Daha sonra katalizör filtre edilip ve DI su ile renksiz yıkama çözeltisi elde edilene kadar yıkanmıştır . Elde edilen ıslak katalizör tozları bütün gece etüvde 75⁰C'de kurutulduktan sonra ölçümlere hazır hale getirilmiştir [41,44,89-95].

Kimyasal olarak elde edilen elektrokatalizörlerin elektroaktif sonuçları mikrodalga ile modifiye edilmiş poliöl yönteminden daha düşük oldukları için karşılaştırmaya konulmamışlardır.

2.3.1.2 Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin mikrodalga ile sentezlenmesi

Sentez yöntemi mikrodalga teknolojisi kullanılarak geliştirilmiştir. Mikrodalga cihazı ile sentez sistemini şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bu geliştirilmiş yöntemde toplam tuz konsantrasyonu 1g.l⁻¹ olacak şekilde sabit tutulmuştur.



Şekil 2.3 : Mikrodalga yöntemi ile sentez yöntemi [59].

Dietilenglikol (DEG) çözeltisine $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ eklendikten sonra konsantre NaOH (DEG çözeltisi içinde hazırlanmış) eklenerek pH'sı 11'e ayarlanmıştır. Sabitleyici kullanılmamıştır. Bu karışım ilk 5 dakikası ultrasonik banyoda olmak üzere 30 dak. karıştırılmıştır. Uygun miktarda Vulcan XC-72R çözeltiye eklenip 1 saat daha karıştırılmıştır. Karışım azot ortamında DEG'nin kaynama sıcaklığının ($T_b = 246^{\circ}C$) altında bir sıcaklığa ısıtılıp, 30 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. İndirgenme bittikten sonra reaksiyon karışımı $100^{\circ}C$ sıcaklığa soğutulup üzerine DI su eklenmiştir. Derişik HCl ilavesi ile pH değeri 0,8-1 aralığına düşürülmüştür. Katalizörler dibe çökünce üstte kalan çözelti alınıp, aseton:DI su karışımı eklenmiştir. Katalizörler dibe çökünce tekrar çözelti alınıp, bu işlem 2 kez daha DI su ile tekrarlanmıştır. Daha sonra katalizör filtre edilmiş ve DI su ile renksiz yıkama çözeltisi elde edilene kadar yıkanmıştır. Elde edilen ıslak katalizör tozları bütün gece etüvde $75^{\circ}C$ 'de kurutulduktan sonra, 1saat $250^{\circ}C$ 'de ısıl işleme tabi tutularak kalan bütün çözücünün katalizör yüzeyinden uzaklaşması sağlanmıştır [41-44, 96].

Mikrodalga ile poliol yönteminin modifiye edilmesi ile sentez süresi oldukça kısaltılarak, daha küçük boyutta katalizörler elde edilerek enerji ve zaman tasarrufu sağlanmıştır.

2.3.1.3 Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtNi katalizörlerinin mikrodalga ile sentezlenmesi

İki metalli parçacıklar oldukça büyük ilgi çekmektedirler, çünkü tek metalli nano parçacıklara nazaran üstün katalitik özelliklere sahiptirler ve yüzey plazma bant enerjilerindeki değişimleri tek tek metallere göre daha yüksektir.

Genelde, ikili kalkojen oluşum çözelti reaksiyonları oldukça yavaşlardır ve hızlarını artırmak için sentez sistemleri özel yüksek sıcaklık ve yüksek basınç ekipmanlarına bağlanırlar. Bu şartlar altında bile reaksiyonun gerçekleşmesi saatler veya günler alabilmektedir. Literatürde ikili kalkojenlerin hazırlanmasında ve çekirdek-kabuk yapısında iki metalli nano parçacıkların aynı anda indirgenmelerini EG çözücüsü içinde mikrodalga ile gerçekleştirmiş oldukları görülmektedir [97].

Birçok deneyde, mikrodalga ile reaksiyon birkaç dakika içinde, maksimum 1 saatte sonlandırılmaktadır [59].

Bu çalışmada ağırlıkça %40 metal içeren Vulcan XC-72 destekli Pt-Co ve ağırlıkça %40 metal içeren Vulcan XC-72 destekli Pt-Ni ve Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörlerinin mikrodalga ile modifiye edilmiş poliöl yöntemi [98] ile hazırlanma aşaması aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir. İki metalli katalizörlerin metal atomik oranları 3:1 (Pt:M) olacak şekilde sentezlenmişlerdir.

- 1) 100 ml dietilenglikol 3 boyunlu balona eklenmiştir.
- 2) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve/veya $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözücüyeye eklenip, 30 dak. karıştırılmıştır.
- 3) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ karışıma eklenerek 500 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Karışma sırasında pH= 11 olacak şekilde NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır.
- 4) Uygun miktarda Vulcan XC-72R çözeltiye eklenip, 1 saat daha karıştırılmıştır.
- 5) Balon DEG'in kaynama sıcaklığının ($T_b = 246^\circ\text{C}$) altında bir sıcaklıkta 30 dakika tutulmuştur. İndirgenme bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup üzerine DI suyu eklenmiştir.
- 6) Bu sıcaklıkta karışımın pH'sı 0,8-1 aralığında olacak şekilde derişik HCl çözeltisi ile ayarlanmıştır.
- 7) Katalizörler dibe çökünce üstte kalan çözelti alınıp, DI suyu tekrar eklenmiştir. Katalizörler dibe çökünce tekrar çözelti alınıp, bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra katalizör filtre edilip ve DI suyu ile renksiz yıkama çözeltisi elde edilene kadar yıkanmıştır.
- 8) Elde edilen ıslak katalizörler 75°C 'de bütün gece kurutulmuş, 1 saatlik 250°C 'deki ısıl işleminden sonra da kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.3.1.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörlerinin mikrodalga ile sentezlenmesi

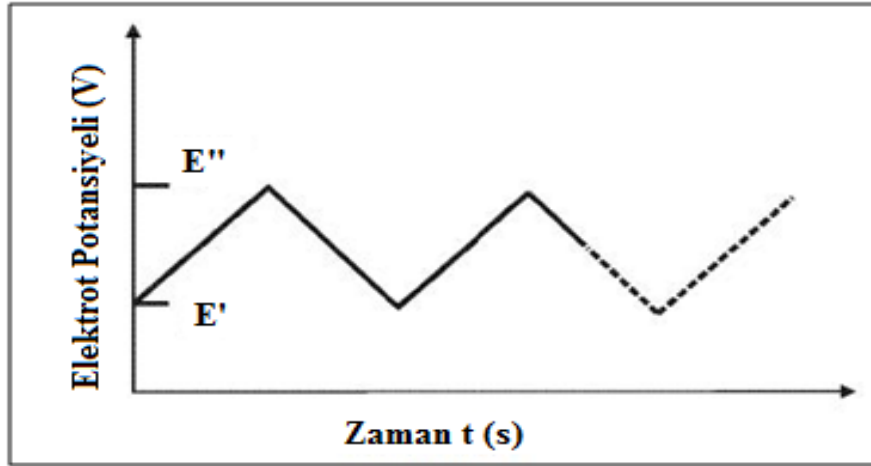
Pt metaline eklenen ikinci bir metal ile elektrokatalitik aktivitesinde görülen artış nedeniyle iki metalli elektrokatalizörlere üçüncü bir metal daha eklenerek hem aktivitesinde artış hem de maliyetinde düşüş amaçlanmaktadır [99-103].

Bu çalışmada, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivesi Pt elektrokatalizörüne nazaran daha yüksek olan PtCo katalizörüne Ni metali eklenerek üçüncü metalin elektrokatalitik etkisi incelenmiştir. Sentezleme aşamasında Co ve Ni metalleri sırasıyla sentez kabına eklendikten sonra Pt metali de katılarak birlikte indirgenmeleri sağlanmıştır. Üç metalli katalizörlerin atomik oranları (Pt:M₁:M₂) 2:1:1 olacak şekilde sentezlenmişlerdir.

2.4 Elektrokimyasal Ölçümler

2.4.1 Döngüsel voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanır. Döngüsel voltametri aynı zamanda üçgen dalga yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Dönüşümlü voltammetride, karıştırılmayan bir çözeltilde elektrodun akım cevabı, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi bir üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır. Elektrokimyasal inceleme yöntemlerinden en çok kullanılanıdır ve grafiksel sonuçları döngüsel voltamogram olarak elde edilmektedir. Döngüsel voltametri ile redoks sistemlerin termodinamiksel verileri, heterojen elektron transfer ve kimyasal bağlanma reaksiyonlarının kinetik bilgileri elde edilebilmektedir. Ölçümler genellikle 3-elektrotlu sistemlerde, çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot ile yapılmaktadır. Çalışma elektrodunda incelenmek istenen elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında elektrik aktarımı olurken, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında elektrik akımı olmadan potansiyel değeri tespit edilebilmektedir.



Şekil 2.4 : Döngülü voltammetri yönteminde uygulanan potansiyel değerlerinin zamana karşı değişimi.

2.4.1.1 Döngüsel voltametri ile elektrot aktif yüzey alanlarının hesaplamaları

Elektrot yüzeylerinin aktif yüzey alanları geometrik yüzey alanlarından farklıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar heterojen kinetiğe sahip oldukları için yüzey alanı tayini de son derece önemlidir. Pt içeren katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları elektrokimyasal olarak hidrojen adsorpsiyon/ desorpsiyon yöntemi ile ölçülebilmektedir.

Karbon destekli Pt, Pt alaşımları ve diğer soy metal katalizörler için gerçek yüzey alanları döngüsel voltametri yöntemi ile ölçülebilmektedir. Bu yöntem katalizör yüzeyindeki Pt atomlarının hidrojeni adsorplaması esasına dayanmaktadır. Azot altında Pt içeren elektrodun destek elektrolit içerisinde döngüsel voltammetrisi alınmaktadır. Elde edilen voltamogramdaki hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesi alanı hesaplanıp ikiye bölünmektedir. Elde edilen alandan çift tabaka bölgesinin alan değeri çıkartılarak yük miktarı (Şekil 2.5) hesaplanmaktadır. Genel olarak bu tür ölçümler için elektrotlar katalizör mürekkebinin pürüzsüz platin veya camsı karbon yüzeylere damlatılarak hazırlanmaktadır. Daha sonra kurutma işlemi ile malzeme üzerinde katalizör film tabakası elde edilmektedir. Katalizör mürekkebi; katalizör tozu, bağlayıcı malzeme (örneğin Nafion çözeltisi) ve çözücüden oluşmaktadır.

Yüzey alanı aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilmektedir :

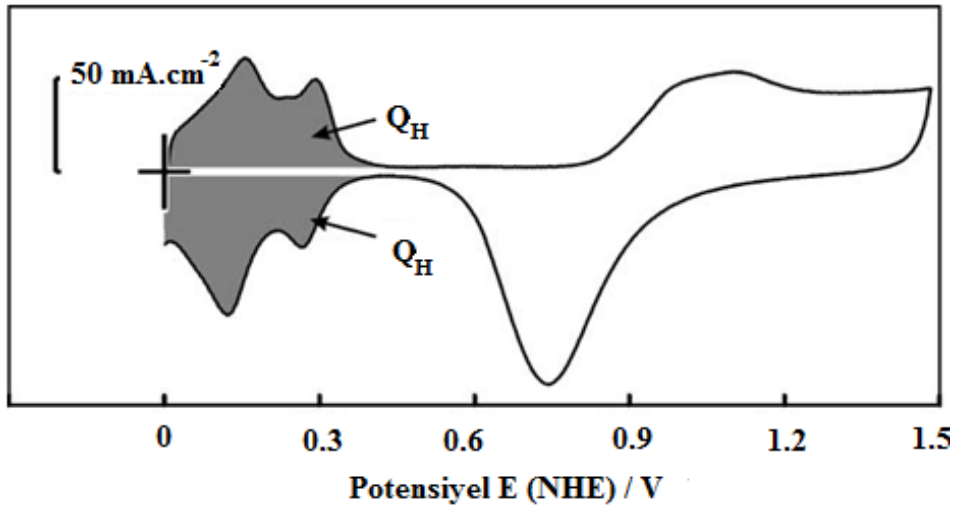
$$S_{AYA}(cm^2 g^{-1}) = \text{Yük miktarı } (\mu C) / [210 (\mu C.cm^{-2}) \times 0,77 \times \text{elektrot geometrik yüzey alanı } (cm^2) \times \text{katalizör yükü } (mg.cm^{-2})] \quad (2.2)$$

S_{AYA} katalizörün aktif yüzey alanı ve 210 değeri ise $(\mu C.cm^{-2})$ cinsinden Pt aktif yüzey alanı başına elektron oranını vermektedir. 0,77 katsayısı birim alanda hidrojenin tek bir tabakasının Pt yüzeyine tutunabilme oranıdır.

Pürüzlülük katsayısı ise aktif bileşenlerin dağılımını ve gözenek yapısını ifade eden önemli bir karakteristik özelliktir.

$$f_r = A_r/A_g \quad (2.3)$$

A_r elektrokimyasal yöntemle ölçülen katalizör filminin gerçek yüzey alanını, A_g ise elektrodun geometrik yüzey alanını simgelemektedir. Karbon destekli platin bir katalizör için pürüzlülük katsayısı aktif bileşenlerin dağılımına ve mikro yapısına bağlı olarak çok yüksek olabilmektedir (1 to 10^5) [104-107].



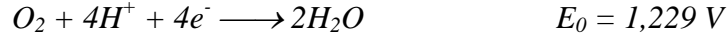
Şekil 2.5 : Pt içeren elektrot sistemlerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile aktif yüzey alanı hesaplamalarında kullanılan alanlar [104].

2.4.2 Döner disk elektrot ve kinetiği

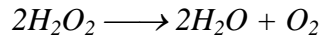
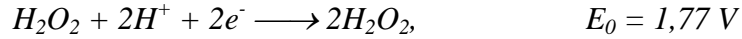
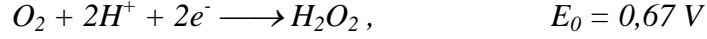
Reaktanların çözeltiden elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözeltiliye taşınmaları difüzyon ve konveksiyon ile gerçekleşmektedir. Durağan elektrolit çözeltisi içerisinde elektrot yüzeyindeki türlerin taşınımı için baskın proses difüzyondur. Kütle taşınım hızı zorlamalı konveksiyon uygulandığı zaman artmaktadır. Çalışma elektrodunun döndürülmesi ile bağlı hareket sağlanarak reaksiyon kinetikleri incelenebilmektedir.

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonu sırasında dört elektron transferi gerçekleşmektedir.

Doğrudan dört-elektron transferi:

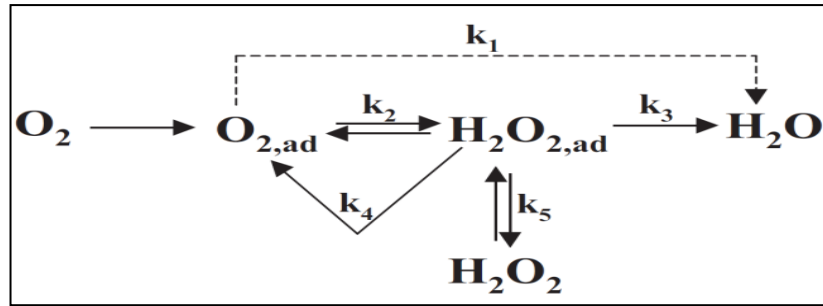


Asidik ortamlarda:



Asidik ortamlarda ise oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi kademeli olarak gerçekleşmektedir.

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu farklı reaksiyon ortamlarını içeren temel basamaklardan oluşan çoklu elektron transfer reaksiyonudur. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu [108] için birçok reaksiyon şeması önerilmiştir. Şekil 2.6'da gösterilen mekanizma, O_2 'nin metal yüzeyinde indirgenmesindeki karmaşık reaksiyon ara yollarını gösteren en kabul görülen mekanizmadır [109-110]:

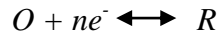


Şekil 2.6 : Oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki olası mekanizmaların şematik gösterimi [109].

Reaksiyon şeması temel alındığında, O_2 elektrokimyasal olarak ya doğrudan k_1 hız sabiti ile H_2O_2 oluşturmada suya indirgenmekte (doğrudan 4 e⁻ transferi) ya da k_2 hız sabiti ile H_2O_2 'e (sıralı 2 e⁻ indirgenmesi) indirgenmektedir. Adsorplanan H_2O_2 elektrokimyasal k_3 hız sabiti ile (sıralı 4 e⁻ indirgenmesi) suya indirgenmektedir, katalitik olarak elektrot yüzeyinde bozunabilmektedir (k_4) veya ayrışarak (k_5) çözültiyeye geçebilmektedir. Bununla beraber oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun Pt (hkl) üzerindeki reaksiyon gidiş yollarının açıklanmasında bir sürü önemli problemle karşılaşmaktadır. Markovich ve diğ. Pt ve Pt içeren bimetalik katalizör üzerinde

(H₂O₂)_{ad} ortamı oluşumu ile bir dizi reaksiyon gerçekleşebileceğini ortaya koymuşlardır. Bu durum genel mekanizmanın k₁ değerinin 0 olduğu; yani peroksit öncüleri oluşmazdan önce O-O bağının parçalanmasının görülmediği, özel bir durumu olarak ele alınabilir. Peroksit, bir yandan suya indirgenebilmekte (k₅=0) veya indirgenememektedir (k₅≠ 0). Her iki durumda da hızı belirleyici basamak (O₂)_{ad} molekülüne elektronun eklendiği adımdır [2].

Değişim akım yoğunluğu dengedeki elektrokimyasal reaksiyon hızını belirten önemli bir kinetik parametredir. Bir elektrokimyasal reaksiyonda aynı anda hem ileri hem geri reaksiyonlar aynı anda gerçekleşir.



Dengede reaksiyonun net akım yoğunluğu sıfırdır. İleri reaksiyonun akım yoğunluğu geri akım yoğunluğuna eşittir [3]. Bu akım yoğunluğuna değişim akım yoğunluğu denir.

Değişim akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrokimyasal reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğini gösterir.

Değişim akım yoğunluğu gerçek elektrot alanına ve özellikle yakıt hücrelerindeki Pt elektrot üzerindeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda reaktanların derişimine (veya gazlarda kısmi basınca) bağlıdır. Pt'nin gerçek elektroaktif yüzey alanı geometrik yüzey alanından oldukça farklıdır ve oksijenin kısmi basıncı 1 atm değildir.

Reaktanların elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözeltiliye taşınımı genellikle difüzyon ve konveksiyon (yüklü parçacıklar ayrıca elektrik alanı içinde göç yöntemi ile de taşınabilirler) ile gerçekleşir. Durgun çözeltili içerisine daldırılmış elektrot yüzeyindeki türlerin taşınımında difüzyon baskın prostir. Çözeltili içerisinde değişken bir ısı dağılımı olması ve çevresel titreşimlerden dolayı doğal bir ısı yayımı olabilmektedir, fakat bunun etkisi çok küçüktür. Bu durumlarda, kütle aktarımında yalnızca difüzyon ile aktarım kabul edilir. Zorlamalı konveksiyon uygulandığı zaman kütle aktarım hızında önemli ölçüde artış sağlanmaktadır. Elektrolit ile uyumlu bağlı hareket yaratıldığı zaman taşınım gerçekleşmektedir. Bu bağlı hareketi sağlamak için en çok kullanılan yöntem döner disk elektrot yöntemidir. Elektrot döndüğü zaman reaktan elektrot yüzeyine sürüklenir ve oluşan ürün de elektrot yüzeyinden uzaklaşır. Buna rağmen elektrot yüzeyinde durgun bir reaksiyon tabakası vardır ve reaktan bu

tabakadan difüzyon ile geçer. Bu tabakanın kalınlığı elektrodun açısal hızı (s^{-1}) $\omega = 2\pi f$ (f saniyedeki devir sayısını ifade etmektedir) ile kontrol edilmektedir. Yüksek açısal hız daha ince difüzyon tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Elektrodun dönüş hızı, reaktanın elektrot yüzeyindeki akışı laminer akış olacak şekilde kontrol edilir. Genellikle tercih edilen dönüş hızları dakikada 5 ile 10,000 devirdir (rpm). Hem difüzyon hem de konveksiyon reaktanın elektrot yüzeyine net kütle taşınım hızını belirler. Konveksiyon difüzyon tabakasının kalınlığını kontrol eder ve difüzyon da reaktanın difüzyon tabakasından geçiş hızını kontrol eder. Difüzyon nedeniyle elektrot yüzeyine dik akış $D(\partial^2 C / \partial x^2)$ şeklinde ve konveksiyon nedeniyle oluşan akış ise $v_x(\partial C / \partial x)$ verilmektedir. D türlerin difüzyon katsayısını, C türlerin esas kısımdaki konsantrasyonunu, v_x çözeltilinin elektrot yüzeyine dik x yönündeki hızını belirtmektedir.

Döner disk elektrot ile doğrusal potansiyel taramalı deneylerde, çalışma elektrodunun potansiyeli hiçbir reaksiyonun gerçekleşmediği potansiyel değerinden reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel değerine doğru taranır. Aşırı gerilim yeterince yüksek olduğu zaman limit akım değerine ulaşılır. Bu noktada reaksiyon hızı çalışılan dönme hızında reaktanın kütle transfer hızı ile belirlenir. Reaktanın yüzey konsantrasyonu sıfıra düşer ve C / L (L : difüzyon tabakası kalınlığı) olarak tanımlanan istikrarlı kütle aktarım profili elde edilir. Sabit elektrot dönme hızında L değeri değişmez ve buna bağlı olarak C/L değeri de değişmez. Bu durumda sabit difüzyon kontrollü akıma ulaşılır. Levich eşitliğinde bu akım aşağıdaki gibi belirtilmektedir.

$$j_d = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C \quad (2.4)$$

v elektrolit çözeltilisinin kinematik viskozitesini, $v = \eta/d$, η ve d ise sırasıyla elektrolit çözeltilisinin viskozite ve yoğunluğunu göstermektedir.

Deneyler sırasında potansiyel tarama hızının, elektrodun dönme hızı ile bağlantılı olarak sabit reaktan konsantrasyonu profili elde edebilmek için olabildiğince düşük tutulması gerekmektedir. Aksi durumda j_d -E eğrisi pik gösterebilir. j_d ve $\omega^{1/2}$ arasında doğrusal bir bağıntı oluşur ve bu doğru (0,0) başlangıç noktasından geçer.

Disk elektrot limit akıma ulaşmadan, akım hem reaksiyon kinetiğinden hem de kütle taşınım hızından etkilenir. Reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel değerinde, akım reaksiyon kinetiği tarafından kontrol edilir ve kütle taşınım hızından çok az etkilenir.

Kinetik akım aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$j_k = nFAk_f C \quad (2.5)$$

k_f hız sabitidir ve potansiyelin veya aşırı gerilimin fonksiyonudur. Taratılan potansiyel aralığında, elde edilen akım değeri j Koutecky-Levich eşitliğine göre j_d ve j_k ile bağlantılıdır.

$$1/j = 1/j_k + 1/j_d \quad (2.6)$$

j^{-1} değerlerine karşılık $\omega^{-1/2}$ değerleri ile çizilen grafik ile bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi ile de D (veya $CD^{2/3}$) değeri, ve kesim noktası ile de k_f değeri saptanabilmektedir.

Elektrot Nafion gibi ince bir film ile kaplı ise, reaksiyon türlerinin filmin altında bulunan elektroda ulaşmak için filmin içine difüze olması gerekmektedir.

Bu durumda Koutecky-Levich eşitliği aşağıdaki şekli alır:

$$1/j = 1/j_k + 1/j_d + 1/j_f \quad (2.7)$$

$$j_f = nFAC_f D_f \delta \quad (2.8)$$

bu eşitlikte C_f ve D_f sırasıyla filmin içinde reaksiyon türlerinin konsantrasyonu ve difüzyon katsayılarıdır ve δ ise filmin kalınlığıdır.

$$1/j = 1/j_0 (\theta/\theta_e) e^{\eta/b} + 1/j_{ads} + 1/j_f + 1/j_d \quad (2.9)$$

η ($E-E_{eq}$) aşırı gerilimi, b tafel eğimini θ ve θ_e oksijenin E potansiyeli ve E_{eq} denge potansiyeli (1,185 V NHE) değerlerinde Pt yüzeyine adsorbe olma değerini göstermektedir.

Oksijenin adsorpsiyon prosesinin elektron transfer prosesinden çok daha hızlı gerçekleştiği durumlarda $\theta = \theta_e$ varsayılarak; difüzyon limit akım yoğunluğunun dönme hızı ile kontrol edildiği kabul edilir:

$$j_l^{diff} = 0,20 n_t F D^{2/3} \nu^{-1/6} c_o \sqrt{\Omega} \quad (2.10)$$

Dönme hızı rpm cinsinden ise 0,20 katsayısı kullanılır. n_t transfer edilen elektron sayısını F Faraday sabitini ($96500 \text{ C. mol}^{-1}$) göstermektedir. $T=20^\circ\text{C}$ sıcaklık için D difüzyon katsayısı ($2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν kinematik viskozite ($1,075 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c_o doymuş elektrolit çözeltisindeki O_2 konsantrasyonu ($1,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) olarak alınmaktadır.

2.10 no'lu denklem basitleştirilecek olursa aşağıdaki şekli alır:

$$j_l^{diff} = n_t B \sqrt{\Omega} \quad (2.11)$$

Dönme hızının fonksiyonu olarak difüzyon akım yoğunluğu değerleri ile çizilen grafiklerin eğimlerinden n_t transfer edilen elektron sayısı eşitlik (2.11)'e göre hesaplanmakta, y eksenini kesim değerlerinden (eşitlik 2.12) de j_k değerleri elde edilmektedir.

$$1/|j| = 1/n_t B \sqrt{\Omega} + 1/j_l + 1/j_0 e^{|\eta|/b} \quad (2.12)$$

$$1/j_k = 1/j_0 e^{|\eta|/b} + 1/j_l \quad (2.13)$$

Eşitlik (2.13)'den yola çıkarak E potansiyel veya η aşırı gerilim değerlerinin fonksiyonu olarak kinetik akım yoğunlukları grafiğe geçirilirse elde edilen eğrinin y-eksenini kesim noktasından ($|\eta| \rightarrow \infty$) $1/j_l$ limit akım yoğunluğu elde edilmektedir.

Limit akım değerinde reaksiyon kinetikleri çok hızlı iseler, i_k ; i_d ve i_f akım değerlerinden daha büyük olur. Bu durumda eşitlik basitleştirilerek şu şekli alır:

$$1/i_{lim} = 1/i_d + 1/i_f = 1/i_d + \delta/nFAC_f D_f \quad (2.14)$$

i_{lim} değerlerine karşılık $\omega^{-1/2}$ değerlerine karşılık çizilen grafiğin y eksenini kesim değeri ile $C_f D_f$ elde edilmektedir.

Eşitlik 2.13 eşitlik 2.15'e dönüştürülerek tafel eğimi b ve değişim akım yoğunluğu j_0 hesaplanabilmektedir [111-115].

$$\eta = E - E_{eq} = -b [\ln j_l/j_0 + \ln |j_k/j_l - j_k|] \quad (2.15)$$

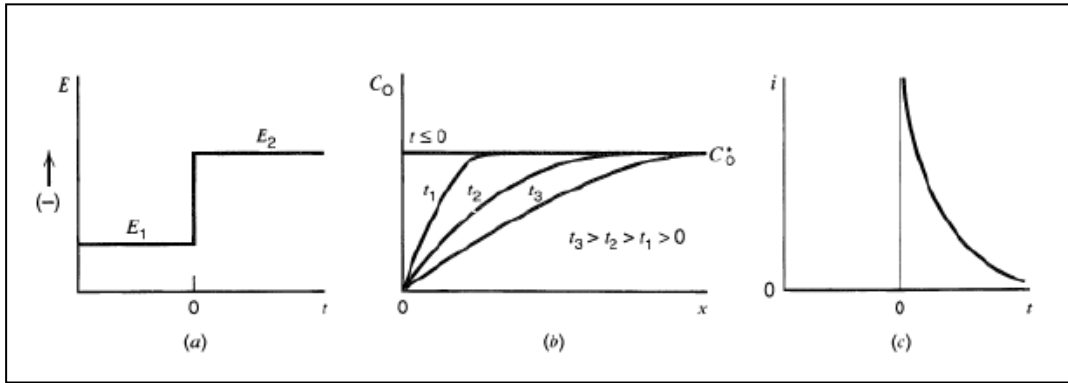
2.4.2.1 Döner disk elektrot ile devir frekansı hesaplamaları

Elektrokatalizörlerin aktiviteleri hakkında daha fazla bilgi, $1/i$ 'ye karşılık $1/\omega^{1/2}$ ile çizilen grafiğin extrapolasyonu ile elde edilen i_k değişkeni ile elde edilebilmektedir. Bu değişken sadece yük aktarım kinetiğine bağlıdır ve doğrudan devir frekansı (k_{TOF}) (turnover frequency) ile ilişkilidir ki bu da saniyede Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayısıdır.

$$j_k = neN_s k_{TOF} \quad (2.16)$$

burada n transfer edilen elektron sayısı, e elektriksel yük ve N_s ise yüzeydeki Pt atomlarının sayısını göstermektedir [116-117].

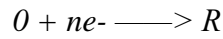
2.4.3 Kronoamperometri



Şekil 2.7 : Kronoamperometri yönteminde zamana karşı uygulanan potansiyel değerlerine karşılık elde edilen yük ve akım yoğunluğu grafikleri.

Kronoamperometri yöntemi gaz difüzyon elektrotlarında katalizör tabakasına difüze olan oksijen miktarının karşılaştırılmasında kullanılmaktadır [118]. Kronoamperometride uygulanan potansiyel değerlerine karşı elde edilen yük ve akım yoğunluğu grafikleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

Gaz difüzyon elektrotlarında oksijenin taşınımı kronoamperometrik yöntemle incelenmektedir. Sıvı çözelti içindeki düzlemsel elektrotta yarı sonsuz difüzyon durumu aşağıdaki reaksiyona göre açıklanmaktadır.



Reaksiyonunda potansiyel, elektrolizin olmadığı bir değerden reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu değere geçerse, sistemin akım olarak vereceği cevap aşağıdaki şekilde olacaktır.

$$i(t) = nFAD^{1/2}C/\pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.17)$$

i mA cinsinden akım değerini, n elektron sayısını, F Faraday sabitini (96485 C mol^{-1}), A cm^2 cinsinden elektrot yüzey alanını, D $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ cinsinden difüzyon katsayısını, t s cinsinde zamanı ve C mM cinsinden difüzyon katsayısını göstermektedir. t zamanında biriken yük miktarı ise şu şekilde olacaktır:

$$Q(t) = 2nFAD^{1/2}Ct^{1/2}/\pi^{1/2} \quad (2.18)$$

Gaz difüzyon elektrotlarında $D^{0.5}C^*$ değeri oksijen geçirgenliği olarak da bilinmektedir. Kronoamperometri yöntemi ile elde edilen akım (i) ve zaman değerlerinin karesinin tersi ($t^{-1/2}$) grafiğe geçirildiğinde Cottrel eğrisi elde

edilmektedir. Elektrot sistemlerinin oksijen geçirgenliği bu eğrinin eğim değeri ile hesaplanabilmektedir [119-121].

2.5 Fiziksel Karakterizasyon

2.5.1 X-Işınlarının difraksiyonu

X-ışınları difraksiyonu malzemeleri karakterize etmekte en çok kullanılan tekniklerden biridir. Doğal veya sentezlenmiş malzemelerin kimyasal yapısı ve kristalografisi hakkında numuneye zarar vermeden detaylı bilgi veren bir teknolojidir. X- ışınları madde ile etkileşerek elektronlar tarafından çeşitli yönlere saçılırlar. Saçılma merkezleri X-ışınları dalga boylarına göre karşılaştırılabilir mesafelere ayrılabiliriyorsa, belirli elektron merkezlerinden saçılan X-ışınları arasında etkileşim gerçekleşir. Bu saçılan merkezlerin düzenli bir şekilde dizilmesi ile bir maksimum ve minimum pikler oluşur. Her kristal yapı karakteristik bir atom diziliş yapısına sahiptir ve atomların bu diziliş X-ışınlarını kırarak eşsiz bir desen (pattern) oluşturur. X- ışınlarının kafes yüzeylerinden yansıması Bragg kanununa göre

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.19)$$

şeklinde gerçekleşmektedir. λ X- ışınlarının dalgaboyunu, d kafes boşluğunu, α kırılma açısının yarı değerini, n yansımanın mertebesini (herhangibir tam sayı olabilir) göstermektedir. λ değeri X-ışınları túbünün tipine göre belirlenmektedir; X-ışınları deneylerinde kullanılan tipik dalgaboyları 0.6 ve 1.9 Å aralığındadır. Düzlemler arası mesafeyi hesaplamak için Bragg eşitliği aşağıdaki şekli alır:

$$1/d^2 = h^2 + k^2 + l^2 / a^2 \quad (2.20)$$

Burada d , düzlemler arası mesafeyi; h, k, l ise kristalografide düzlem indislerini; a ise kafes parametresini göstermektedir.

Bir dedektör ile belli bir yansıma açısı aralığında taranması ile incelenen maddeye ait değişik yoğunlukta ve yükseklikte piklere sahip desen oluşur. Yüksek elektron yoğunluğuna sahip yüzeyler, düşük elektron yoğunluğuna sahip yüzeylere kıyasla gelen X- ışınlarını daha yüksek şiddetle yansıtırlar.

Debye-Scherrer formülü ile kristal yapısının parçacık büyüklüğü elde edilen pik alanından hesaplanmaktadır:

$$t = K \lambda / (B \cos \theta_{max}) \quad (2.21)$$

burada t kristalin ortalama boyutunu; K Scherrer sabitini, 0.87-1.0 arasında gelişigüzel seçilen bir değerdir ve genellikle 1.0 kabul edilir; λ X- ışınlarının dalga boyunu; ve B değeri de 2θ açısındaki yansımanın integral genişliğini göstermektedir [122].

2.5.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu veya TEM (Transmission Electron Microscope) ince bir numunenin (50-300Å) içinden geçirilen hızlandırılmış yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır.

Geçirimli elektron mikroskoplarında başlıca 3 bölüm bulunur.

- Elektron demetini üreten ve örneğe odaklayan bölüm
- Görüntüyü oluşturan bölüm
- Görüntü izleme bölümü

Elektron demetini oluşturan bölüm elektron tabancası olarak adlandırılır. Lanta hexaborid (LaB₆) elektron tabancası kristal haldeki LaB₆'in Tungsten veya Rhenium üzerine oturtulması ile oluşturulur. Voltaj uygulandığında kristal ısınır ve elektron yaymaya başlar. Düşük sıcaklıkta çalışır ve yüksek akımları kaldıracak kadar dayanıklıdır.

Elektronlar içinden akım geçirilerek ısıtılmış tungsten telden bir katottan salınır. Katota göre artı potansiyelde tutulan disk biçiminde bir elektron olan anoda doğru hızlanan elektronlar anottaki delikten bir demet biçiminde geçerler. Bu elektron demeti bir yada iki elektromagnetik mercekten oluşan kondansör (toplayıcı) tarafından örnek üzerine odaklanır. Bir bakır ızgara üzerine yerleşmiş olan örnekten geçen elektron demeti 1-5mm odak uzaklığı objektif merceği aracılığıyla örneğin 20-200 kez büyütülmüş gerçek görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü projektör merceği ve ara mercekler yardımıyla (intermediate lens system) daha da büyütülür. Sonuç olarak 500kx ya da 1Milyon kez büyütülmüş bir elektron mikroskobu görüntüsü elde edilir. (TEM'de esas olan büyütme işlemi objektif lenslerde sonra gerçekleşir. Yani, oluşmuş görüntü optik sistemlerle büyütülür. Bu görüntüyü insan gözünün

algılayabileceği biçime dönüştürmek amacıyla flüorışıl bir ekran kullanılır. Elektron görüntüsü doğrudan film üzerine düşürülerek görüntünün fotoğrafı da elde edilebilir. Bu durumda fotoğrafik büyüme yöntemiyle görüntünün daha da büyütülmesi olanaklıdır. Mikroskopun elektron tabancasından ekran ya da filme kadar tüm bölümlerinin elektronlarının serbestçe yol almalarını sağlamak üzere , 10^{-7} torr mertebelerinde vakum bir sistem içinde bulundurulması gerekir.

Elektron tabancasından fırlatılan elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğrayan elektronlar kırınım deseni (pattern) oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Herbir elektronun saçılma olayı esnek olabilir veya esnek olmayabilir (Şekil 2.8). Esnek saçılma gerçekleştiğinde elektronun yönü değişebilir ama enerjisi aynı kalır. Esnek olmayan saçılmada ise elektron enerjisinin önemli bir bölümünü kaybeder. Enerjilerini kaybederken aşağıdaki prosesler gerçekleşebilmektedir:

- Plasmon uyarılması(valens elektronlarının toplu titreşimleri),
- Bir veya daha çok titrecik (phonon) uyarılması (kafes titreşim miktarı) ve ısı oluşumu,
- İç halkadaki elektronun dışarı fırlatılması,
- Dış halkadaki elektronun dışarı fırlatılması,
- Valens bandındaki tek bir electron ile etkileşimi.

Elektronların çoğu genellikle ileri doğru saçılırlar. Elektronun ileri doğru saçılmasında yüksek enerjili temel elektron küçük açılı ($<90^\circ$) saçılma ile zarara uğrar ve numune yüzeyine girmesiyle birlikte yeniden ortaya çıkar.

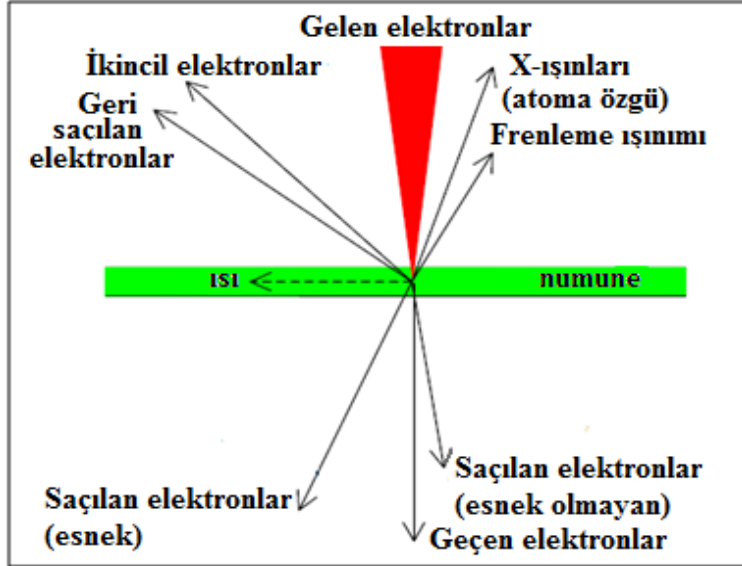
Geri saçılan elektronlar, gelen elektronlar ile incelenen numunedeki atomların çekirdekleri arasındaki esnek (enerji transferi olmayan) çarpışmalardan dolayı oluşur (Rutherford saçınımı). Numunedeki atomların atom numarası ne kadar büyük olursa o kadar çok sayıda geri saçılan elektron elde edilir.

Esnek çarpışmada, gelen elektronların enerji kaybı çok küçüktür ($<1eV$). İkincil elektronlar düşük enerjili elektronlardır. Çukurda kalan bölgelerden kaynaklanan ikincil elektronlar sayısı, tümseklerden kaynaklanan elektronların sayısından farklıdır. Bundan dolayı fotoğrafta değişik bölgeler için kontrast görülür.

Elektronların geri saçılması için ufak da olsa bir olasılıkları bulunmaktadır. Geri saçılmada ise yüksek enerjili temel elektron büyük açılı ($>90^\circ$) saçılma ile saçılır ve numune yüzeyine girmesiyle birlikte yeniden ortaya çıkar. Geri saçılmış elektronların enerjileri genellikle temel elektron demetindeki elektronların enerjilerine çok yakındır. Geri saçılan elektronlar ile elde edilen görüntüler, incelenen numunedeki atomların atom numaraları hakkında bilgi verir. Atom numarası küçük olan elementler daha az sayıda esnek elektron yansıtır (düşük parlaklık) ve atom numarası büyüdükçe esnek bir şekilde yansıtılan elektronların sayısı artar (yüksek parlaklık).

İkincil elektronlar gelen elektronlar ile iletkenlik bandındaki zayıf bağlı elektronlar veya valens elektronları arasındaki esnek olmayan (enerji transferine yol açan) çarpışmadan dolayı meydana gelir. Transfer edilen enerji elektronların bağlanma enerjilerini yenmeye yeterli büyüklüktedir. Böylece incelenen numunedeki elektron koparılmış olur. Bu elektronlar ikincil elektronlar olarak isimlendirilir.

Elektronlar çok kolay yollarından sapabileceklerinden, bütün işlem ve görüntünün elde edilmesi tamamen bir vakum içerisinde gerçekleştirilir.



Şekil 2.8 : TEM’de numune ile etkileşim [122].

Numunedeki geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşimlerine bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.

TEM ile numunenin yüzeyinden daha çok yapı içerisindeki hataları, empüritelere, atom dizilimlerini vb. incelemek mümkündür. Elektronların dalga boyları daha da

düşürülerek ışık mikroskobundan bin kere daha yüksek çözünürlük elde edilebilmektedir. [123-124].

Bu çalışmada, geçirimli elektron mikroskobu ile karbon destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin yapıları incelenmiştir. Herbir örneğin ortalama parçacık büyüklükleri ve parçacık büyüklüğü dağılım grafikleri TEM görüntülerinden 350'den fazla parçacık ölçülerek elde edilmiştir. Ortalama parçacık büyüklükleri d_{NA} aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$d_{NA} = \frac{\sum (i) n_i d_i}{n} \quad (2.22)$$

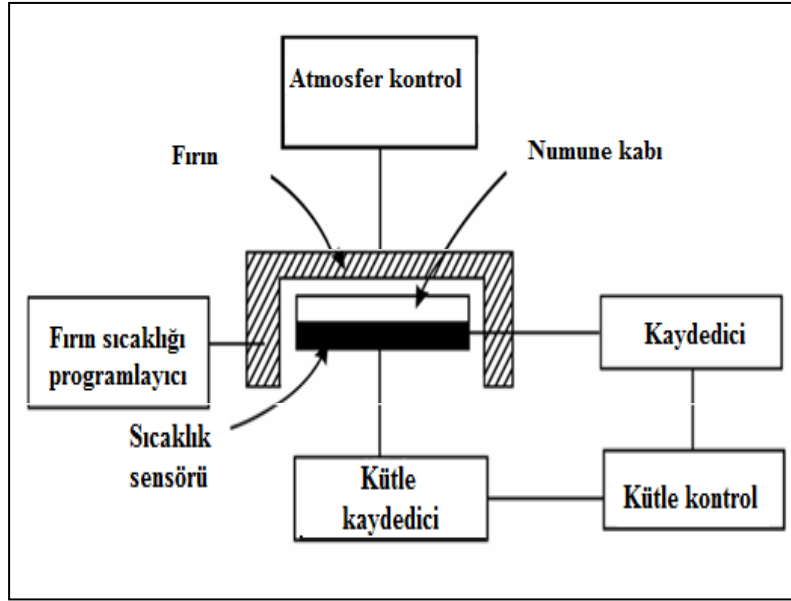
n_i burada d_i çapına sahip parçacık sayısını, n ise toplam parçacık sayısını temsil etmektedir [125].

2.5.3 Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz veya ısı gravimetrik analiz sıcaklığın fonksiyonu olarak numunedeki kütle değişimlerini saptayan bir yöntemdir. Bu tür analizlerde 3 parametre bulunmaktadır: kütle, sıcaklık ve sıcaklık değişimi. Numune sabit hızla ısıtıldığında veya sabit sıcaklıkta tutulduğunda sıcaklığa karşı kütle değişimini gösteren bir eğri elde edilir. Kütle ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Genellikle yüksek sıcaklıklarda yükseltgenme gerçekleştirilerek korozyon kinetikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemle numunelerin bozunma sıcaklıkları, bozunma reaksiyonu hızları, adsorpladıkları rutubet miktarının, malzemedeki inorganik ve organik bileşenlerin miktarları tespit edilmektedir.

Termogravimetrik analiz yüksek hassasiyette bir terazi içermektedir. Numune elektrikle çalışan küçük bir fırının içine yerleştirilir. Sıcaklık artırılarak ölçülen kütle değerleri bilgisayarda grafiğe aktarılır. Birçok ölçüm yönteminde 1000°C sıcaklıklara ulaşılmaktadır. Elde edilen verilerle büküm noktası değerleri hesaplanır. Bir basamaklı bozunma reaksiyonlarında termogravimetrik egride iki karakteristik sıcaklık değeri elde edilmektedir. Kütle değişiminin başladığı en düşük sıcaklık T_i ve bozunma reaksiyonun tamamen bittiği son sıcaklık T_s 'dir. İki sıcaklık değeri arasında fark reaksiyon aralığı olarak tanımlanır. Dinamik termogravimetride numune sürekli artan sıcaklık ortamında kütle değişimi ölçülür, izotermal termogravimetri de ise numune sabit sıcaklık altında tutularak zaman içindeki kütle değişimi izlenir.

Termogravimetride kullanılan cihaz termobalans olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.9'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : Termobalans aletinin şematik gösterimi [125].

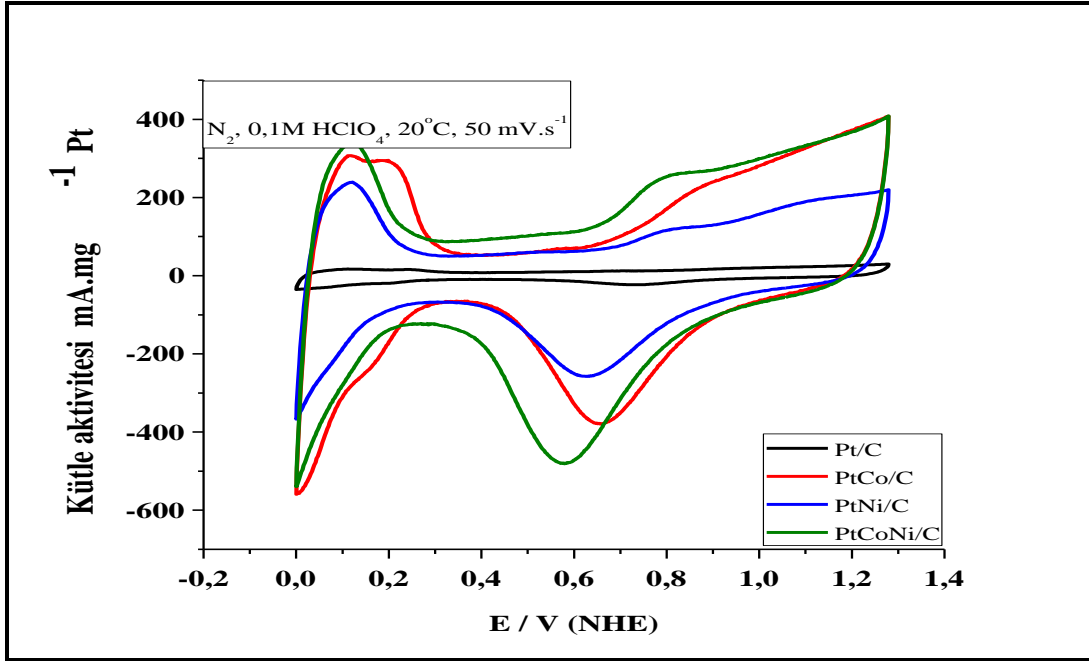
Elde edilen eğrinin eğiminden kütle kaybı hızı, bozunma reaksiyonu hız sabiti K ve aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir [126-130].

3. SONUÇLAR

3.1 Elektrokimyasal Ölçümler

Elde edilen karbon destekli katalizör tozlarından hazırlanan mürekkep camsı karbon malzemelere uygulanarak elektrotlar elde edilmiştir. Her bir elektrot $14 \mu\text{g.cm}^{-2}$ metal yükü içermektedir. Elde edilen katalizörlerin hepsi teorik olarak %40 metal içeriğine sahip olacak şekilde sentezlenmişlerdir. İkili alaşım (Pt:M) katalizörlerinin metal atomik oranları 3:1 ve üçlü alaşım (Pt:M:M) katalizörlerinin metal atomik oranları 2:1:1 olacak şekilde miktarları hesaplanarak sentez kabına eklenmişlerdir. Yarı hücredeki elektrokimyasal ölçümler PARstat 2273 potansiyostat/ galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot ve yardımcı elektrot olarak da platin kafes kullanılmıştır. Elektrotların destek elektrolit içerisinde (0,1M HClO₄) önce azot gazı altında havası uzaklaştırıldıktan sonra oksijen gazı altında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri incelenmiştir. Elektrotların metal yükü miktarı teorik olarak sabit tutularak hazırlanmasından dolayı reaksiyon aktivitelerinin karşılaştırılması mümkün kılınmıştır.

Şekil 3.1’de mikrodalga ile geliştirilmiş olan poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörlerin azot altında ve destek elektrolit çözeltisi (0,1M HClO₄) içinde, 20°C sıcaklıkta 50mV.s^{-1} tarama hızı ile alınmış olan döngülü voltamogramları karşılaştırılmıştır.



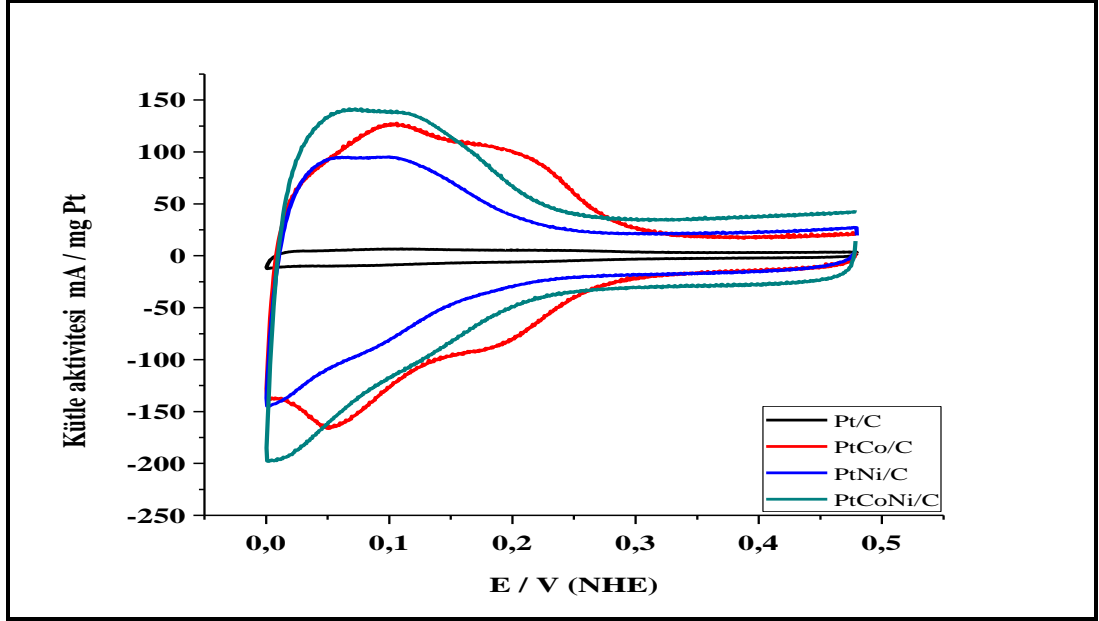
Şekil 3.1 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörlerin N_2 altında ve destek elektrolit çözeltisi içindeki döngülü voltamogramlarının karşılaştırılması.

Grafikteki eğriler anodik tarama sırasında incelendiğinde hidroksit iyonlarının adsorplanması iki ve üç metalli elektrot yüzeylerinde yaklaşık aynı potansiyelde ($\sim 0,70V$) başlarken bu iyonların desorpsiyon (diğer bir deyimle yüzey oksitlerinin indirgenmesi) piklerinin daha negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Karbon destekli Pt katalizörünün oksijenin indirgenmesi pik potansiyeli $0,735V$ iken, karbon destekli PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin pik potansiyelleri sırasıyla $0,659V$, $0,628V$ ve $0,579V$ olarak ölçülmüştür. Herbir elektrokatalizörün voltamogramında tek bir indirgenme potansiyelinin gözlenmesi, hazırlanan katalizörlerin alaşım halinde veya çekirdek-kabuk yapısında oluştuğunu gösterebilmektedir. Diğer yandan hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerini karşılaştırdığımızda PtNi/C ve PtCoNi/C elektrotlarında Pt/C ve PtCo/C elektrotlarına göre hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerindeki kuvvetli ve zayıf adsorbe hidrojen bölgelerinin tümüyle bloke olduğu görülmektedir.

3.1.1 Elektroaktif yüzey alanı hesaplamaları

Sentezlenen katalizörlerin azot altında döngülü voltamogramları alınarak çift tabaka bölgeleri belirlenmiştir. Çift tabaka potansiyel değerleri ile $0 V$ potansiyel değerleri arasında $20 mV.s^{-1}$ tarama hızı ile elektrot yüzeyleri taranarak, hidrojen adsorpsiyon/

desorpsiyon bölgesinden aktif yüzey alanları hesaplanmıştır. Bu yöntemde çift tabaka bölgesine kadar potansiyel tarama işlemi gerçekleştirilmesinin sebebi, geçiş metallerin daha büyük potansiyel değerlerinde çözünüyor olmasıdır [131]. Aktif yüzey alanı hesaplamaları, hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon bölgelerinin toplam alanından çift tabaka bölgesinin alanı çıkartılıp ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin döngülü voltamogramları, 0,1M HClO₄, 20mV.s⁻¹ tarama hızı, N₂ ortamında, 20°C sıcaklıkta.

Hidrojenin Pt atomları üzerindeki adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yöntemi ile karbon destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin aktif yüzey alanları ve elektrot reel yüzey alanları Eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler yardımı ile de katalizörlerin pürüzlülük faktörleri (Eşitlik 2.3) elde edilmiştir (Çizelge 3.1). Şekil 3.2'de görüldüğü üzere Vulcan XC-72 destekli PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin hidrojen adsorpsiyon / desorpsiyon bölgesi alanları Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörü ile karşılaştırıldıklarında oldukça büyük gözükmektedir. Buna karşılık Pt metalinin yanına diğer metallerin eklenmesi ile çift tabaka bölgelerinin daha da kalınlaştığı göze çarpmaktadır.

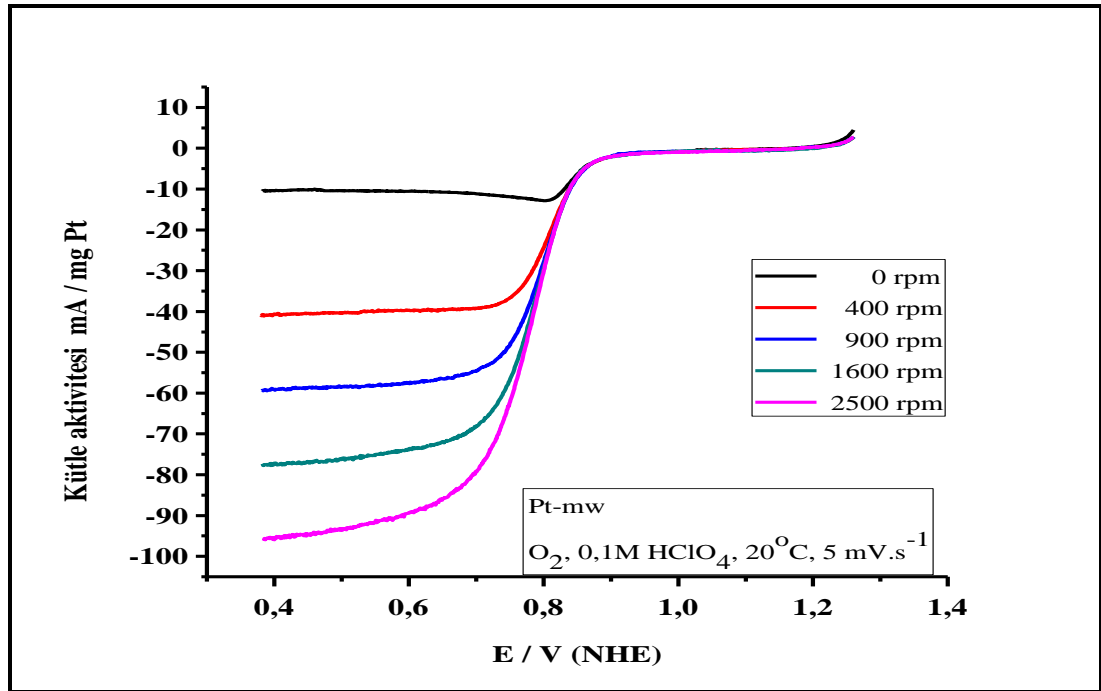
Çizelge 3.1 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin çeşitli sıcaklıklarda Hidrojen Adsorpsiyon/Desorpsiyon yöntemi ile elde edilen katalizör ve elektrot aktif yüzey alanları.

	Q_H (μC)	Elektrot Reel Yüzey Alanı (cm^2)	Aktif Yüzey Alanı($m^2.g^{-1}$)	Pürüzlülük oranı
Pt-20⁰C	242	1,49	21,26	21
Pt-35⁰C	252	1,56	22,14	22
Pt-50⁰C	226	1,39	19,84	20
PtCo-20⁰C	1046	6,47	105,60	92
PtCo-35⁰C	1081	6,69	109,15	96
PtCo-50⁰C	652	4,03	65,86	56
PtNi-20⁰C	710	4,39	83,30	63
PtNi-35⁰C	553	3,42	64,94	49
PtNi-50⁰C	509	3,15	59,68	45
PtCoNi-20⁰C	774	4,78	111,32	68
PtCoNi-35⁰C	696	4,30	100,19	61
PtCoNi-50⁰C	509	3,15	73,28	45

Çizelge 3.1'deki değerler incelendiğinde Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtCoNi katalizörlerinin aktif yüzey alanı diğer katalizörlerin aktif yüzey alanlarından daha yüksek bulunmuştur. En düşük değerler ise Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörlere aittir. Aktif yüzey alanı değerleri incelendiğinde Pt metalinin yanına eklenen diğer metaller ile aktif yüzey alanlarında artış olduğu görülmektedir. Vulcan XC-72 destekli Pt, PtCo, PtNi ve PtCoNi katalizör sistemlerinin aktif yüzey alanı değerleri artan sıcaklıkla birlikte düşüş sergilemişlerdir. Bu durum katalizör sistemlerinin belli bir sıcaklıktan sonra çözünebildikleri veya korozyona uğrayabildiğini göstermektedir [132].

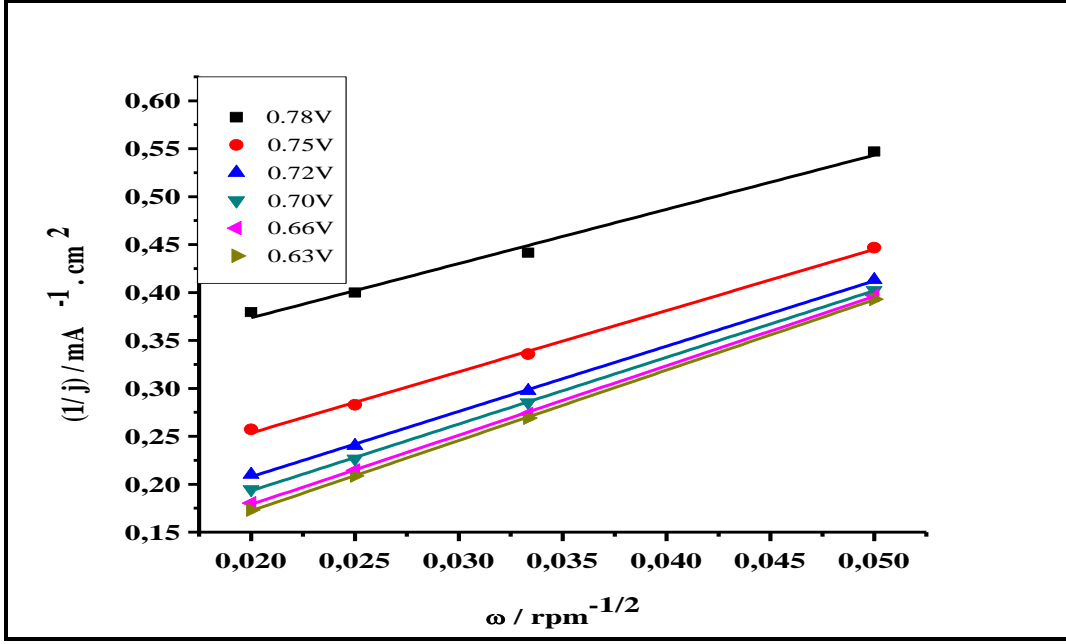
3.1.2 Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetik incelemeleri

3.1.2.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörü



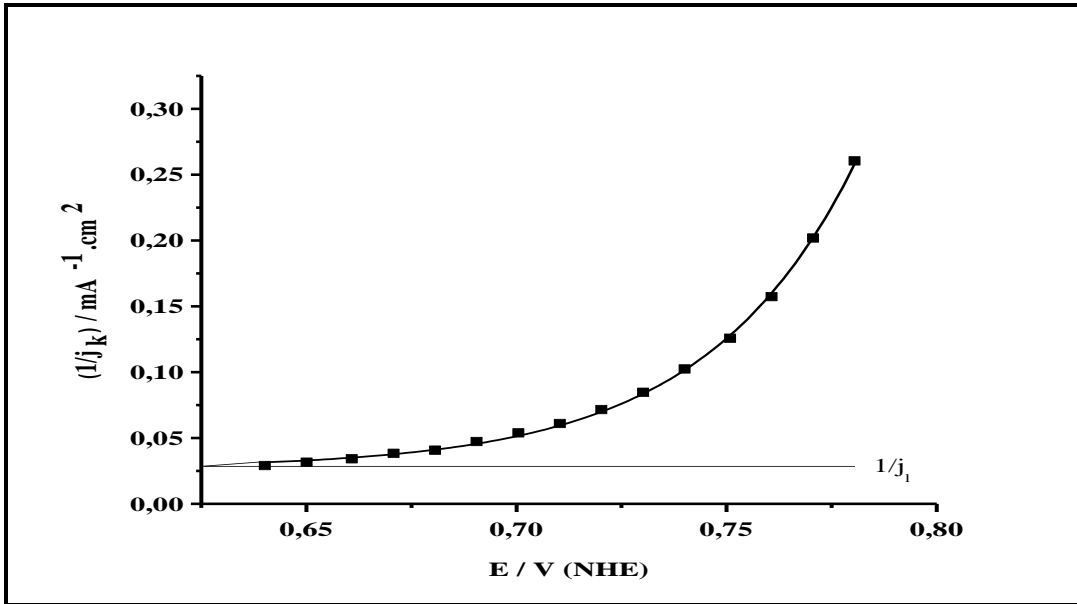
Şekil 3.3 : Döner disk elektrot ile Pt elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktivitelemi.

Mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiş olan Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün döner disk elektrot ile 0,1M HClO₄ destek elektrolit içinde, 20°C sıcaklıkta, 5mV.s⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiş olan oksijenin indirgenmesi reaksiyonu akım değerleri değişen dönme hızlarına karşılık olarak Şekil 3.3'te görülmektedir. Artan dönme hızına karşılık oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değeri 0,85-0,90V aralığında iken elde edilen maksimum akım değeri 10 mA.mgPt⁻¹'den 95 mA.mgPt⁻¹ değerine ulaştığı gözlemlenmektedir. İndirgenme akım değerleri 0,70V'dan itibaren bir difüzyon kontrollü limit akıma ulaşmaktadır. Difüzyon kontrollü limit akımların başlangıç potansiyelleri dönme hızlarının artması ile 0,60V'a kaymaktadır.

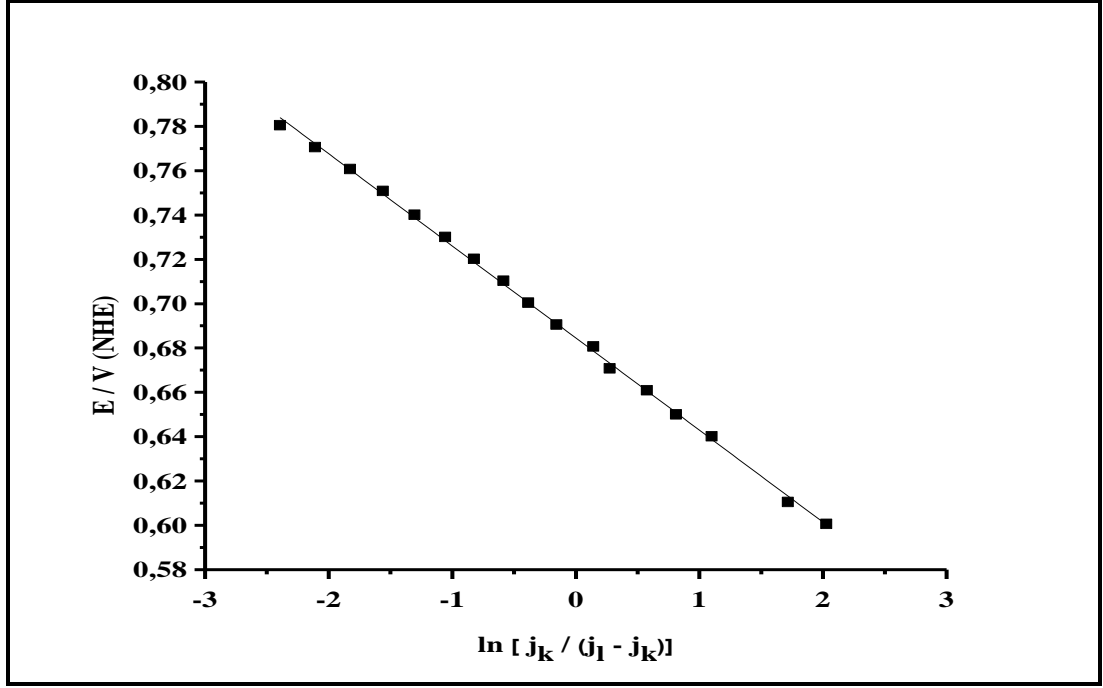


Şekil 3.4 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrodun oksijen indirgenmesi reaksiyonu Koutecky- Levich doğruları.

Oksijenin indirgendiği potansiyel aralıklarındaki akım değerlerinin Koutecky-Levich grafiklerine (Şekil 3.4) uygulanması ile elde edilen eğimlerden oksijen indirgenmesi reaksiyonunda transfer edilen elektron sayıları hesaplanarak 4,6 bulunmuştur. Eğrilerin kesim noktalarından elde edilen kinetik akım yoğunlukları ile çizilen grafikten (Şekil 3.5) limit akım yoğunluğu $41,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



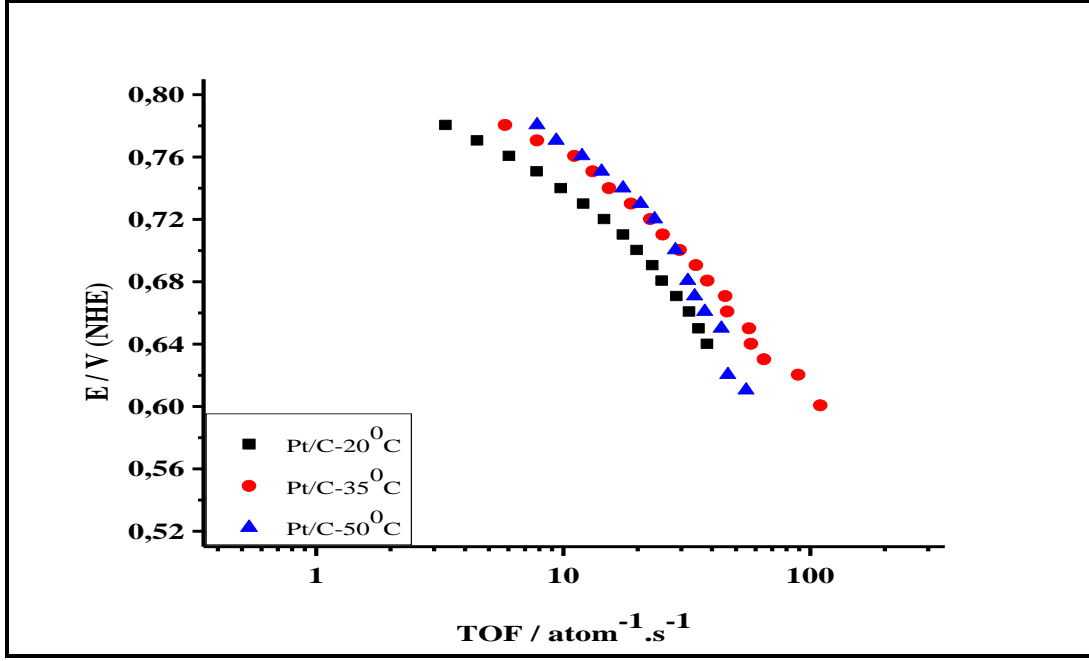
Şekil 3.5 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrodun oksijen indirgenmesi reaksiyonu limit akım yoğunluğu eğrisi.



Şekil 3.6 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Tafel eğrisi.

Şekil 3.6'daki doğrunun eğim değeri ile Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişim akım yoğunluğu hesaplanarak 20°C için $2,63 \cdot 10^{-12} \text{ mA.cm}^{-2}$ bulunmuştur. Aynı işlem diğer sıcaklıklar için de tekrarlanarak 35°C için $1,50 \cdot 10^{-11} \text{ mA.cm}^{-2}$, 50°C için $5,07 \cdot 10^{-12} \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

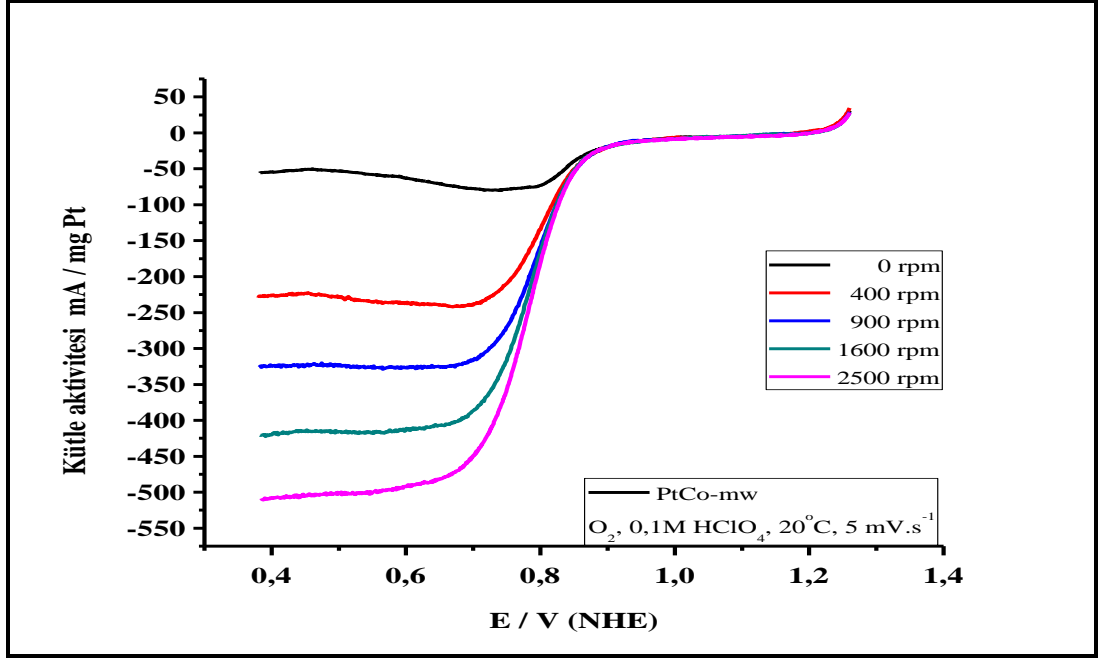
Çalışılan sıcaklıklardaki Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörüne ait aktif Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayılarını gösteren grafik Şekil 3.7'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte yüzeydeki herbir Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayısında bir artış görülmektedir.



Şekil 3.7 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları.

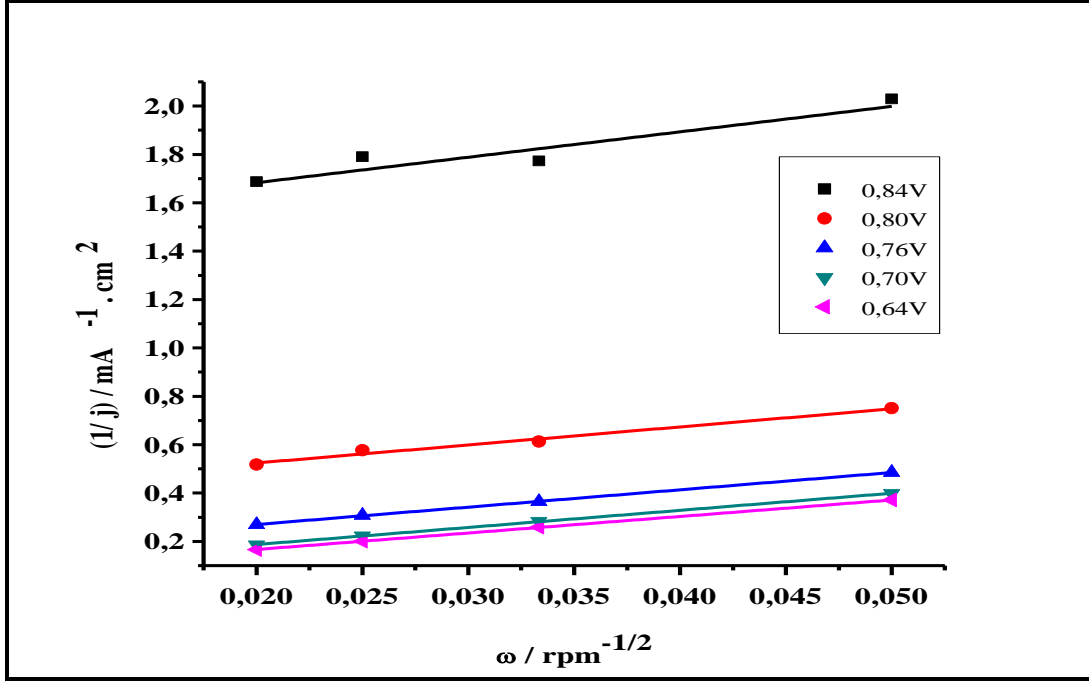
3.1.2.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü

Karbon destekli PtCo katalizörünün döner disk elektrot yöntemi ile 0,1M HClO₄ destek elektrolit içinde, 20°C sıcaklıkta, 5mV.s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivite Şekil 3.8’de verilmiştir. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivite değeri artan dönme hızına karşılık 55 mA.mgPt⁻¹ değerinden 509 mA.mgPt⁻¹ değerine artmıştır. Aktivitedeki bu artış ilk değerın 9 katı kadardır.



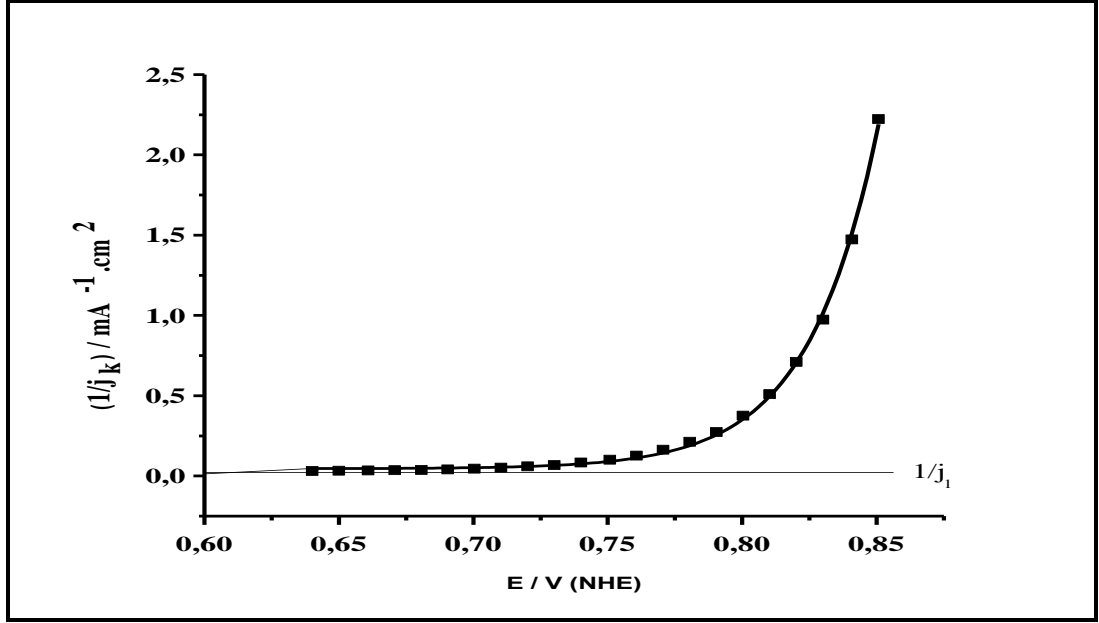
Şekil 3.8 : Döner disk elektrot ile PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktivite eğrileri.

Şekil 3.8'deki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktivite eğrileri incelendiğinde oksijenin 0,85-0,90V potansiyel aralığında indirgenmeye başladığı ve 0,70V'da da difüzyon kontrollü limit akıma ulaştığı görülmektedir. Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörü ile aynı değerdedir. Bu aralık yakıt hücrelerinin katotlarında istenen ideal duruma oldukça yakındır.

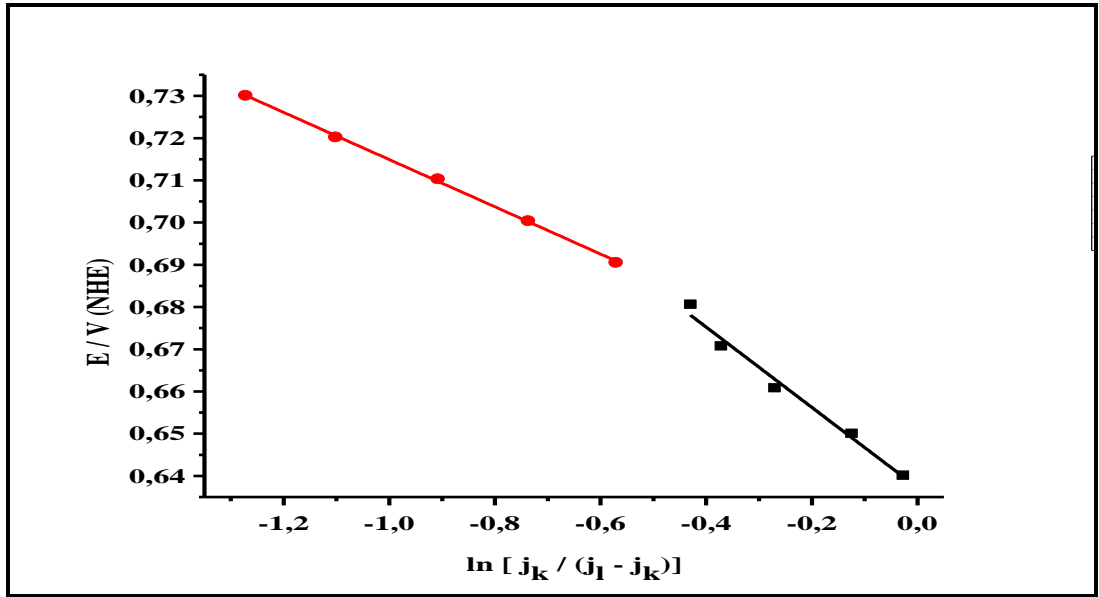


Şekil 3.9 : Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrodun oksijen indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-Levich doğruları.

Oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değerlerindeki akım yoğunlukları ile çizilen Koutecky-Levich doğrularının eğimlerinden (Şekil 3.9) oksijen indirgenmesi reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı 4,2 olarak hesaplanmıştır. Bu da oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun bu elektrokatalizör ile 4 elektron transfer mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.9'daki doğruların y eksenini kesim noktaları ile kinetik akım yoğunlukları tespit edilmiştir. Kinetik akım yoğunluğu değerlerinin potansiyel değerlerine karşı çizilmesi ile Şekil 3.10'daki grafik elde edilmiştir. Bu grafiğin y eksenine ekstrapolasyonu ile ulaşılan kesim noktasından limit akım yoğunluğu $41,20 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

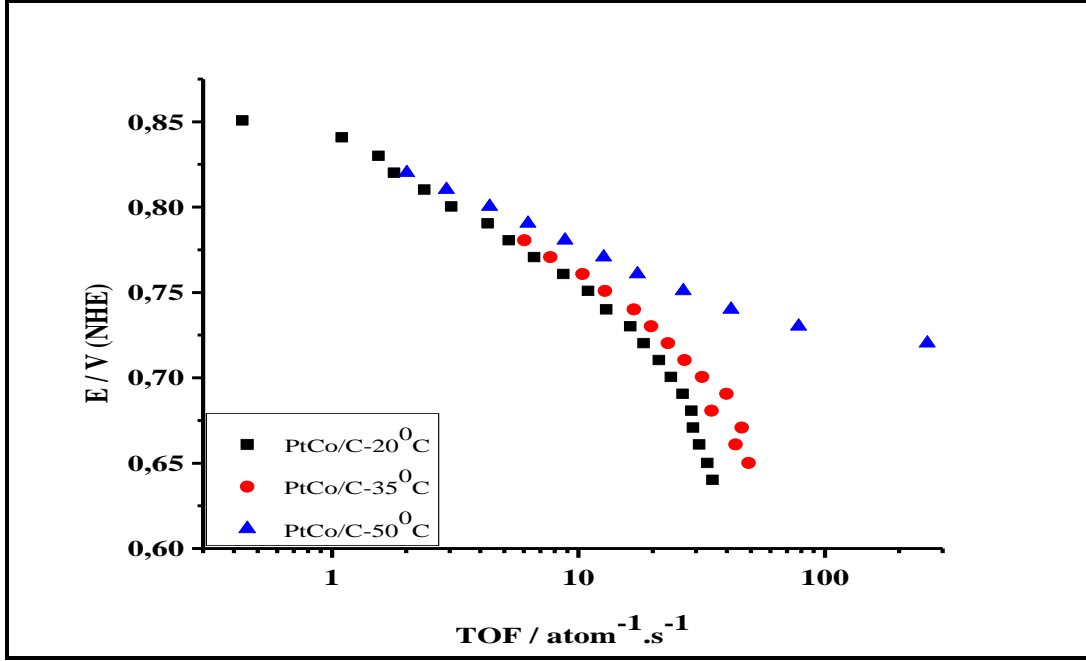


Şekil 3.10 : Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım yoğunluğu eğrisi



Şekil 3.11 : Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişimli akım yoğunluğu doğrusu.

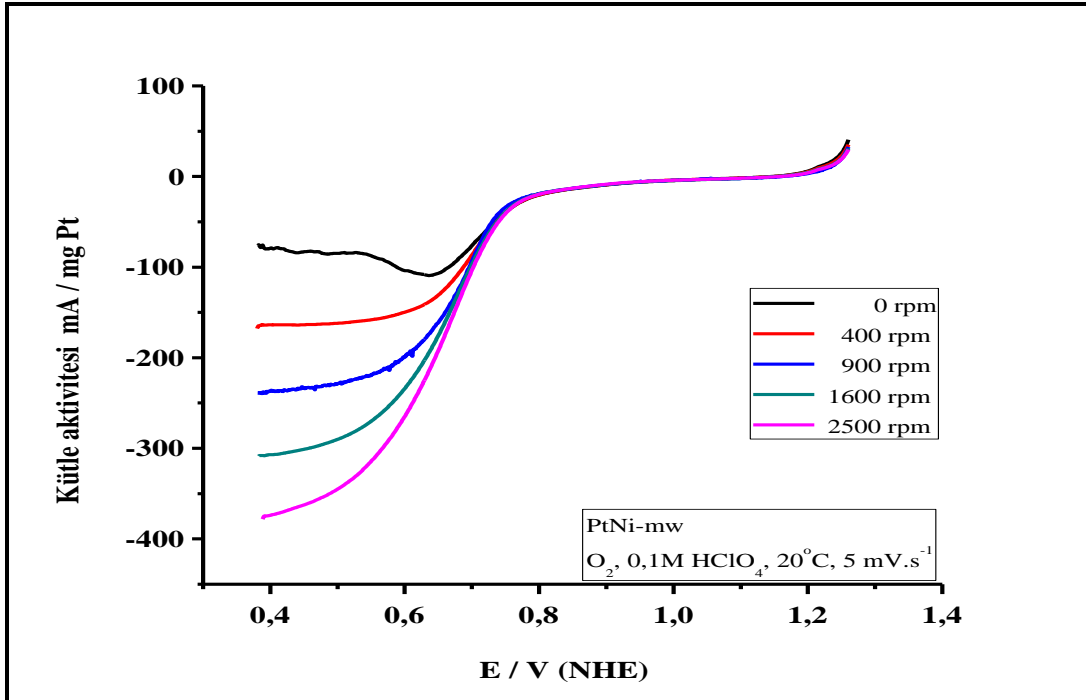
Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün tafel eğrisi incelendiğinde 2 farklı eğime sahip bölge gözlenmektedir. Elde edilen bu 2 eğim için 2 ayrı değişim akım yoğunluğu hesaplanarak sırasıyla $2,95 \cdot 10^{-8}$ mA.cm⁻² ve $1,21 \cdot 10^{-4}$ mA.cm⁻² olarak bulunmuştur. Değişim akım yoğunlukları 35°C ve 50°C sıcaklıklar için ise sırasıyla $1,50 \cdot 10^{-11}$ mA.cm⁻² ve $5,07 \cdot 10^{-12}$ mA.cm⁻² olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.12 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları.

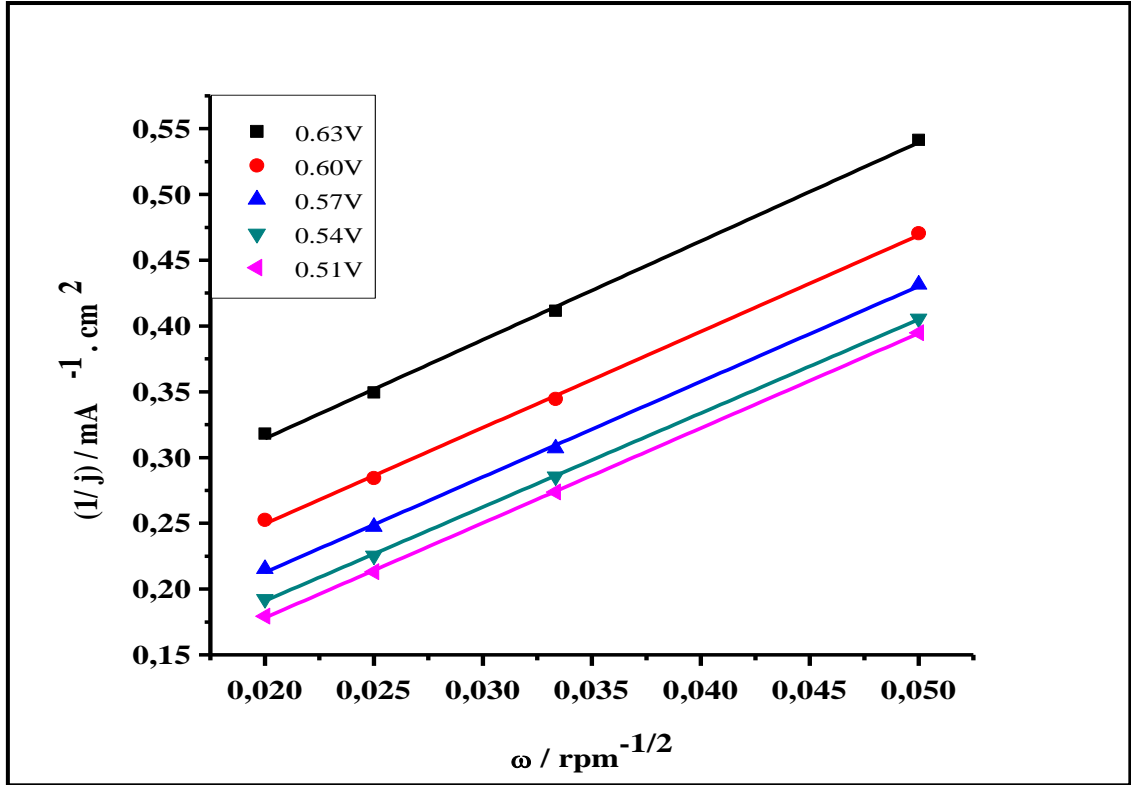
Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayısında artış olduğu Şekil 3.12'den gözlemlenmiştir.

3.1.2.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörü



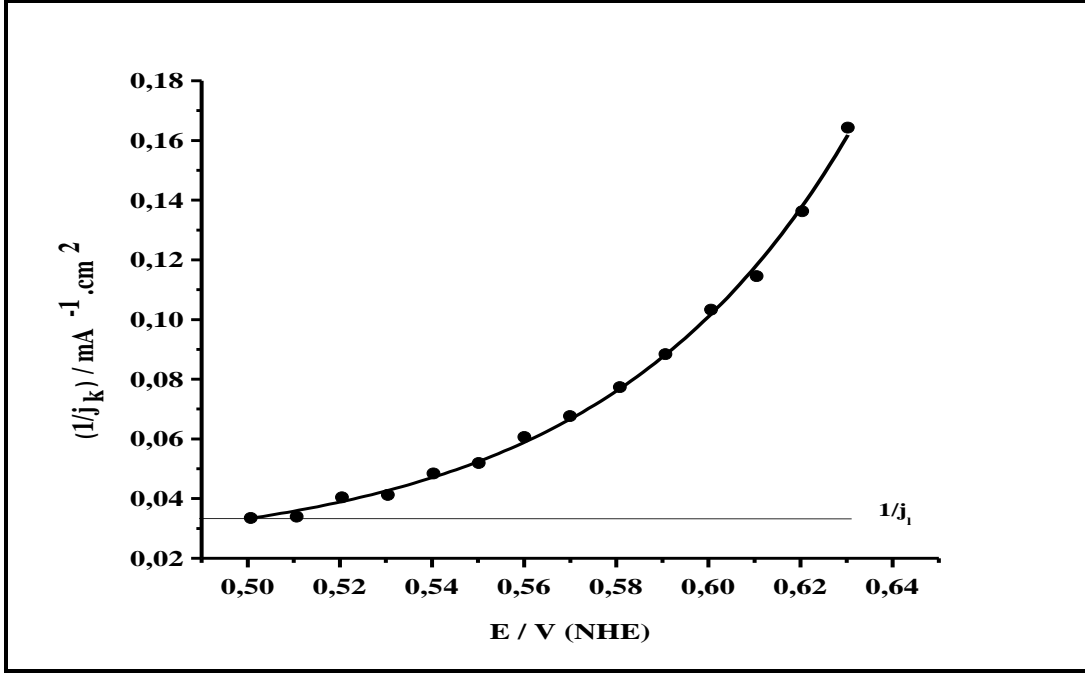
Şekil 3.13 : Döner disk elektrot ile PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteyi.

Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri Şekil 3.13’de verilmiştir. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesi dönme hızının artmasıyla birlikte yaklaşık 75 mA.mgPt^{-1} değerinden 375 mA.mgPt^{-1} değerine ulaşarak 5 katı kadar artmıştır. Çalışılan potansiyel aralığında difüzyon kontrollü limit akım değerlerine en geç (0,5V) ulaşan katalizör olmuştur. Oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değeri diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında daha elektronegatifdir. (0,75V civarlarında).



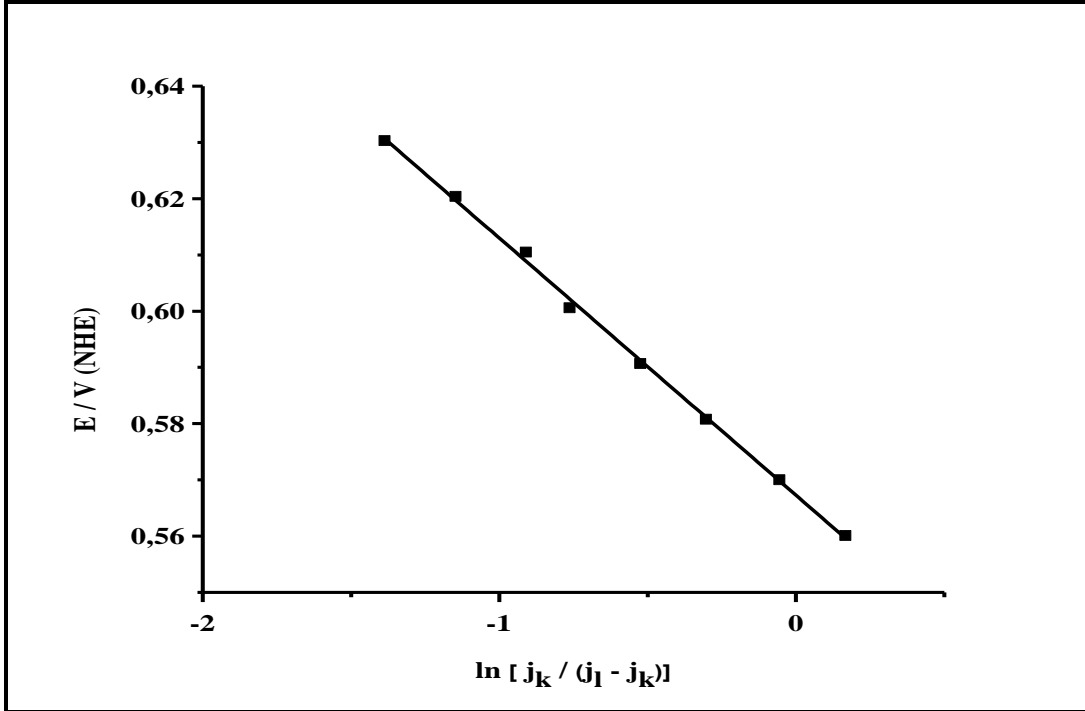
Şekil 3.14 : Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-Levich doğruları.

Şekil 3.14’te Vulcan XC destekli PtNi elektrokatalizörünün oksijeni indirgemeye başladığı potansiyel değerlerindeki akım yoğunlukları ile elde edilmiş olan Koutecky-Levich doğruları görülmektedir. Bu doğruların eğimlerinden oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun 4,2 elektron transferi ile gerçekleşmiş olduğu bulunmuştur.



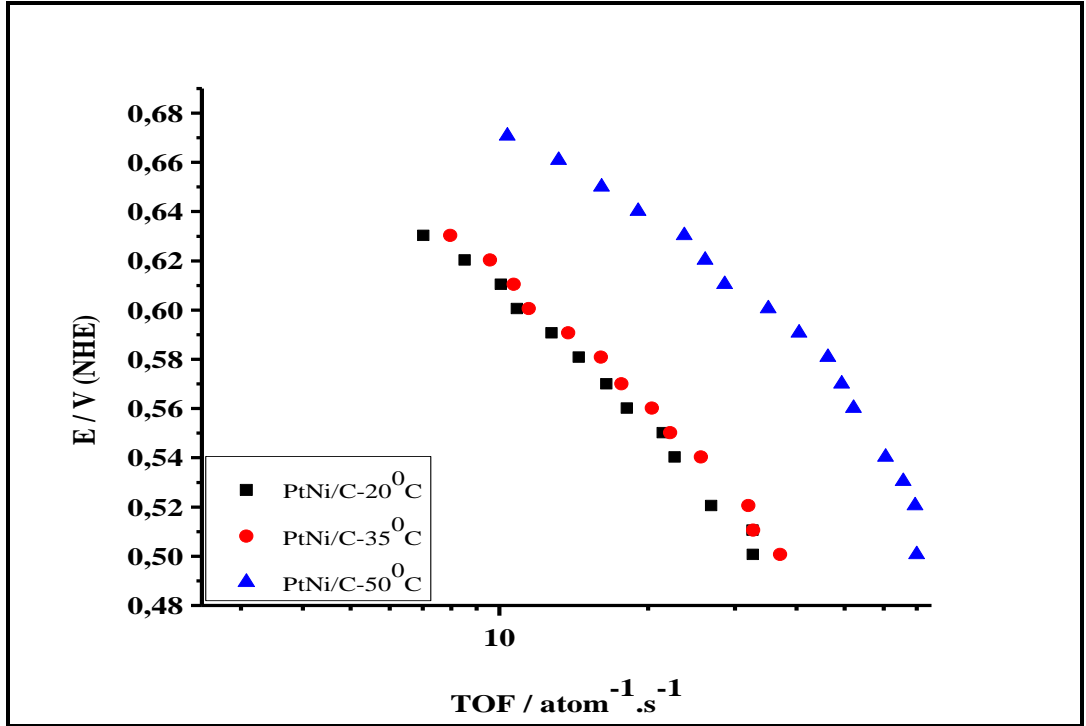
Şekil 3.15 : Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım yoğunluğu eğrisi.

Koutecky-Levich doğrularının y eksenini kesim noktalarından kinetik akım yoğunlukları hesaplanmıştır. Kinetik akım yoğunluklarının potansiyel değerlerine karşı grafiğe (Şekil 3.15) geçirilmesiyle limit akım yoğunluğu 30,45 mA.cm⁻² olarak bulunmuştur.



Şekil 3.16 : Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişim akım yoğunluğu doğrusu.

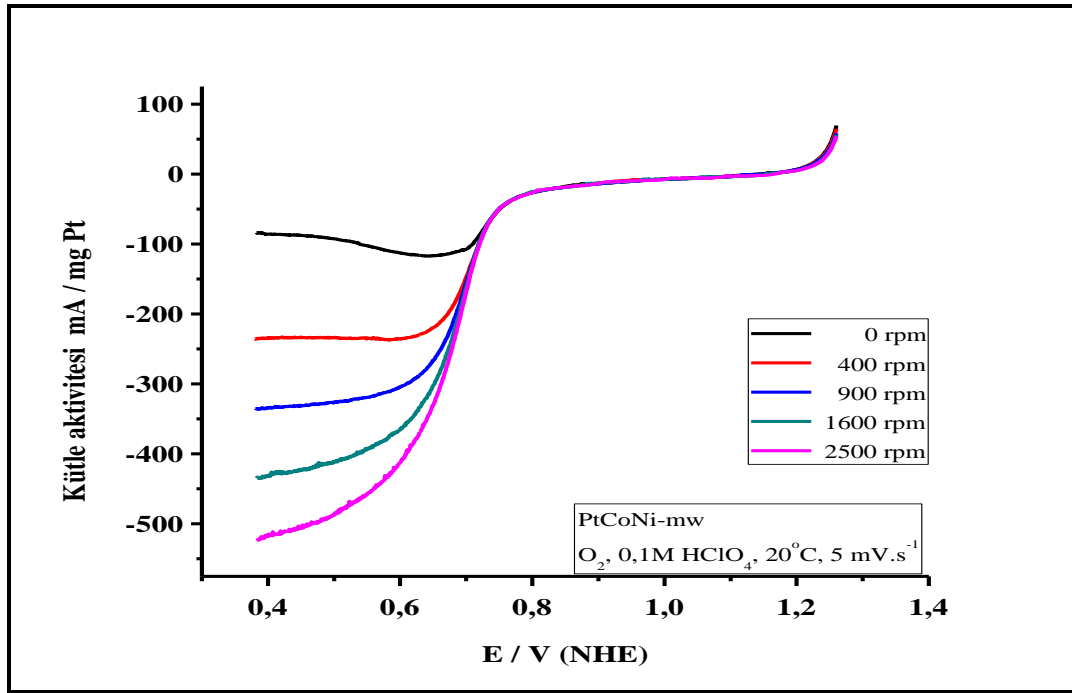
Vulcan XC-72 destekli PtNi elektrokatalizörüne ait limit akım yoğunluğu ve kinetik akım yoğunluğu değerleri ile çizilen Tafel eğrisi Şekil 3.16'da verilmiştir. Bu grafikteki eğimden karbon destekli PtNi elektroduna ait değişim akım yoğunluğu $1,24 \cdot 10^{-12} \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklık değerleriyle birlikte değişim akım yoğunlukları 35°C 'de $3,67 \cdot 10^{-12} \text{ mA.cm}^{-2}$, 50°C 'de de $1,69 \cdot 10^{-10} \text{ mA.cm}^{-2}$ değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 3.17 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları.

Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları potansiyelin fonksiyonu olarak Şekil 3.17'de görülmektedir. 50°C 'de Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayıları düşük sıcaklıktaki değerlerden daha fazla olduğu dikkat çekmektedir.

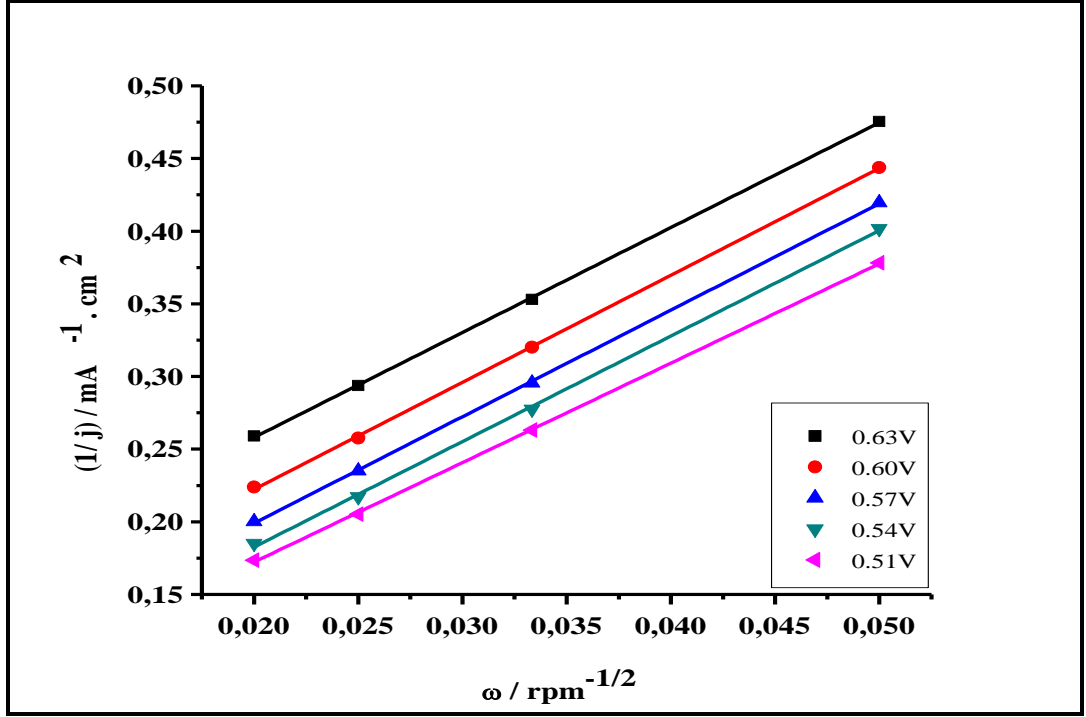
3.1.2.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörü



Şekil 3.18 : Döner disk elektrot ile PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri.

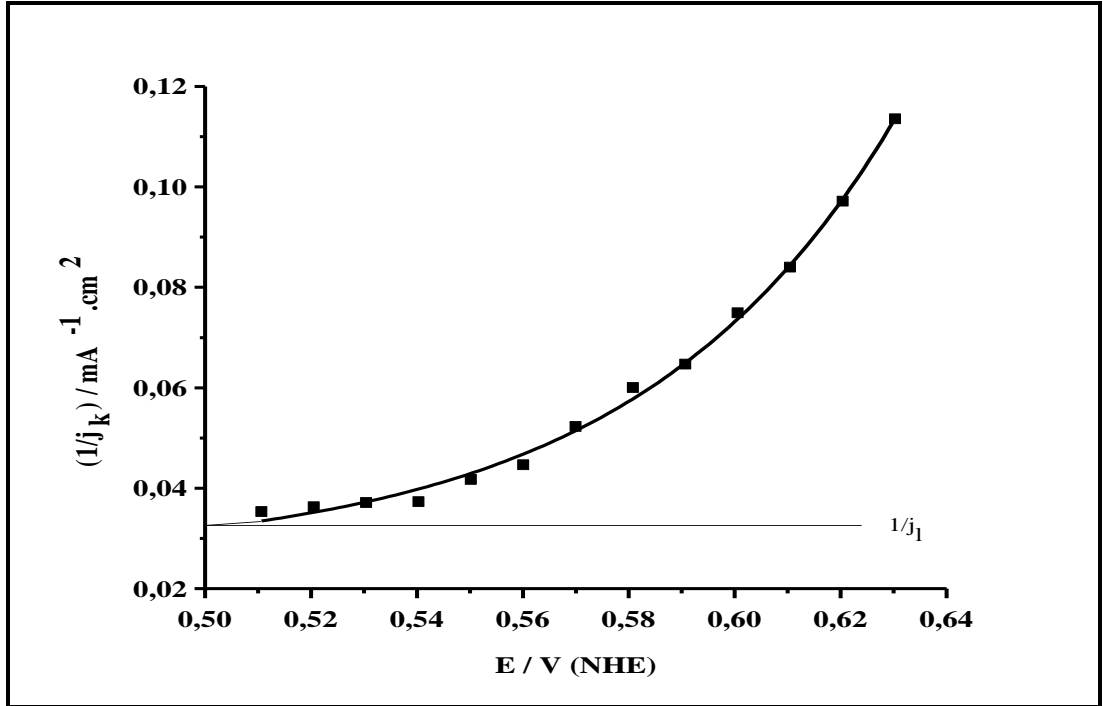
Karbon destekli PtCoNi üçlü katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna ait akım-potansiyel eğrisi Şekil 3.18’de verilmiştir. Oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değeri (~0,75V) karbon destekli PtNi katalizörünün gösterdiği değer (~ 0,75V) ile neredeyse aynıdır. Dönme hızının fonksiyonu olarak oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri 86 mA.mgPt⁻¹ değerinden 522 mA.mgPt⁻¹ değerine kadar 6 katı kadar bir artış sergilemiştir. Difüzyon kontrollü limit akıma küçük dönme hızlarında 0,60V’ta ulaşılırken, dönme hızı arttıkça potansiyelin negatif değerlere kaydığı gözlemlenmektedir.

Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörünün Koutecky-Levich grafiği Şekil 3.19’da verilmiştir. Bu grafikteki doğruların eğimlerinden karbon destekli PtCoNi elektrokatalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunu 4,2 elektron transferi ile katalizlediği bulunmuştur.

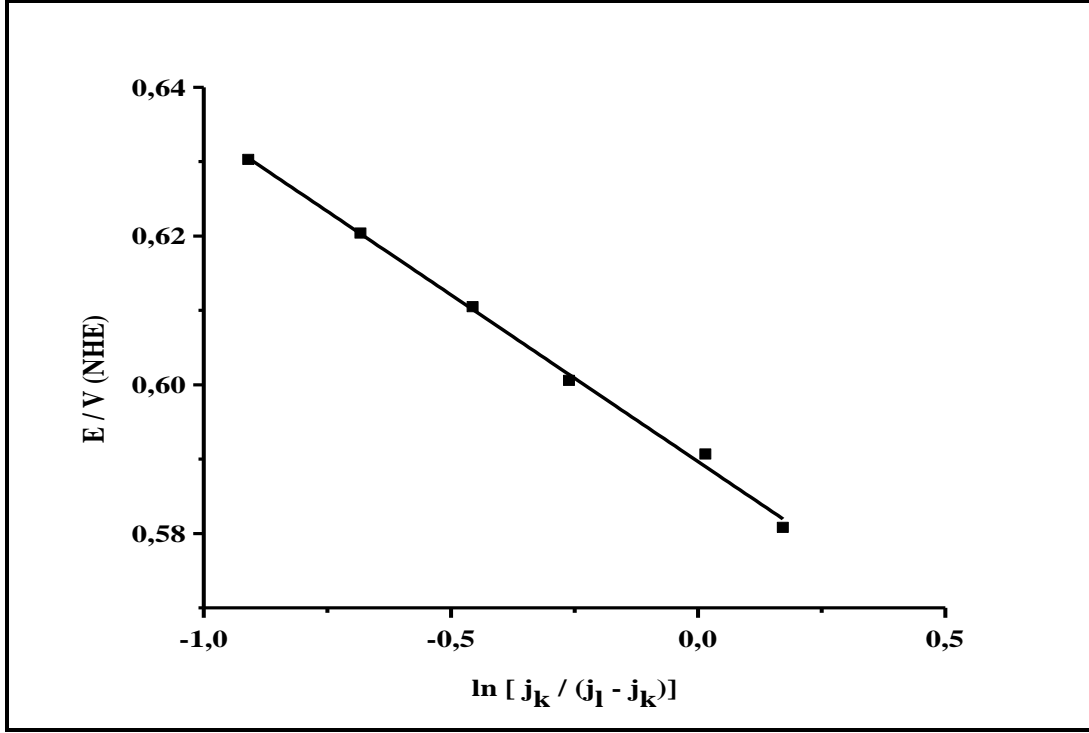


Şekil 3.19 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Koutecky-Levich doğruları.

Şekil 3.19'dan elde edilen kinetik akım yoğunlukları ile Şekil 3.20'deki grafik çizilerek Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörüne ait limit akım yoğunluğu 30,67 mA.cm⁻² olarak bulunmuştur.



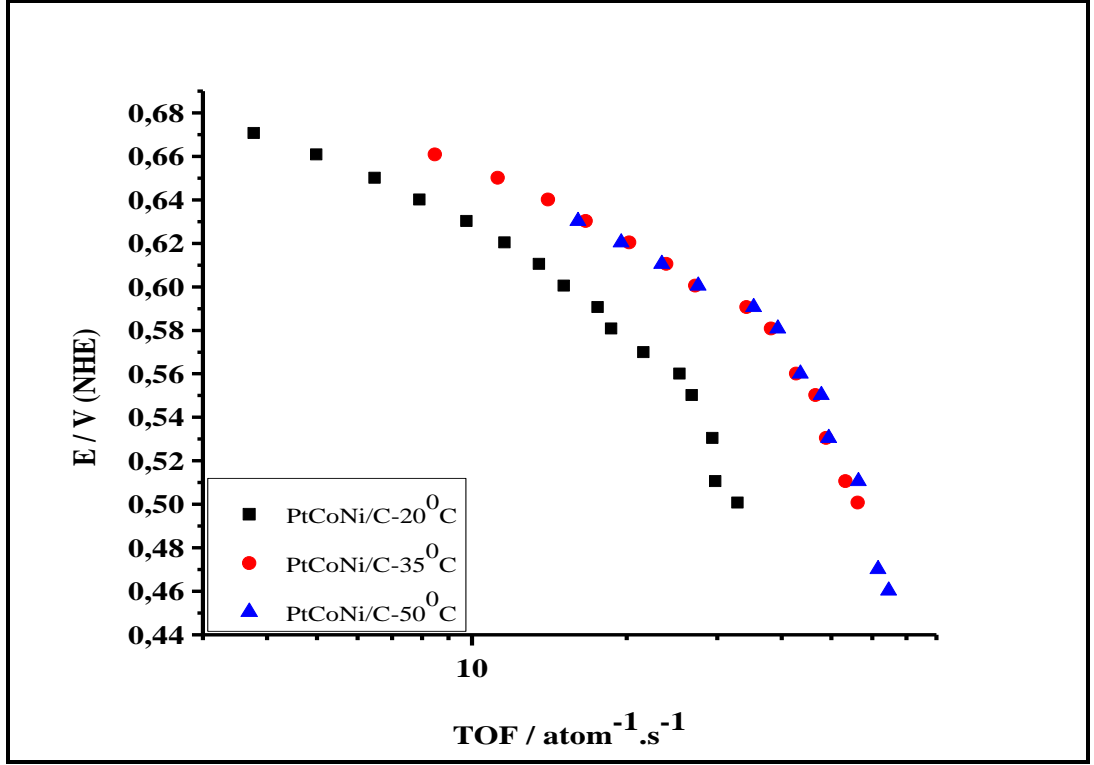
Şekil 3.20 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu limit akım eğrisi.



Şekil 3.21 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu değişimli akım yoğunluğu doğrusu.

Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörüne ait tafel eğrisi Şekil 3.21’de görülmektedir. Buradaki doğrunun eğiminden hesaplanan değişim akım yoğunluğu $1,93 \cdot 10^{-12} \text{ mA.cm}^{-2}$ değerindedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte değişim akım yoğunlukları 35°C ’de $5,99 \cdot 10^{-11} \text{ mA.cm}^{-2}$ ve 50°C ’de $1,71 \cdot 10^{-11} \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

Yüzeydeki aktif Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayıları artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiş, 35°C ’den sonra da sabit kalmıştır (Şekil 3.22).



Şekil 3.22 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün çeşitli sıcaklıklardaki saniyede aktif Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü sayıları.

3.1.3 Karbon destekli Pt içeren katalizörlerin kinetik değerlerinin karşılaştırılması

Mikrodalga ile sentezlenmiş Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin döner disk elektrot yöntemi ile değişik sıcaklıklarda elde edilen kinetik değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin çeşitli sıcaklıklarda döner disk elektrot yöntemi ile elde edilmiş olan kinetik değerleri.

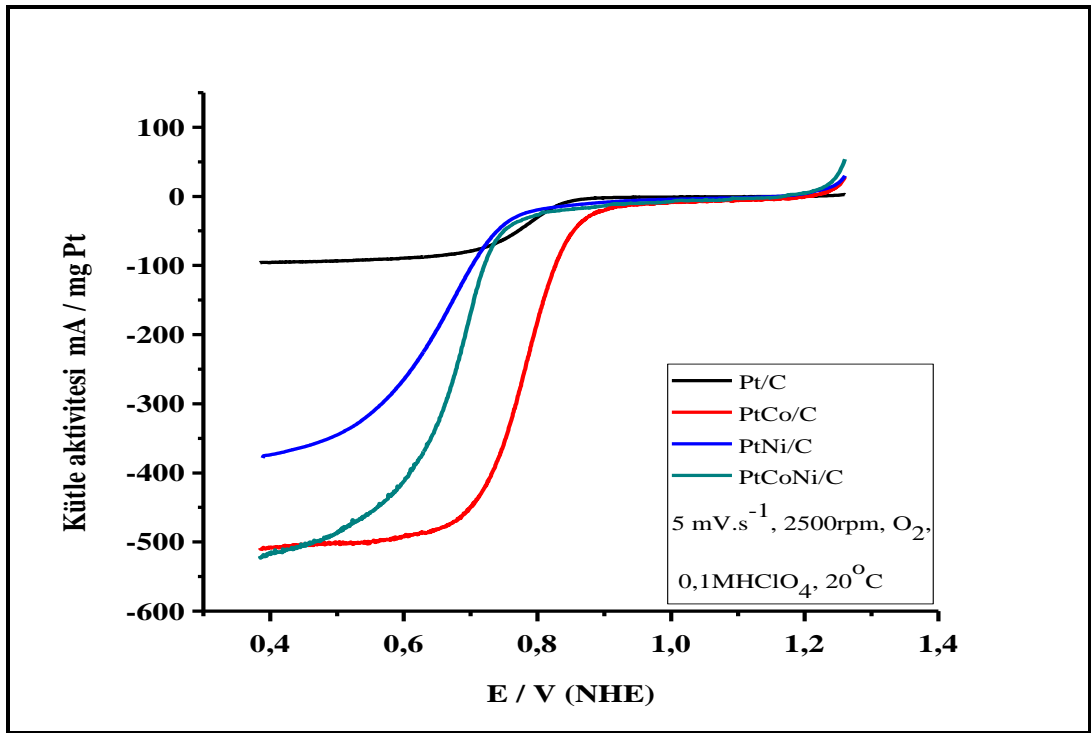
Elektrokatalizör ve çalışılan sıcaklık	Transfer edilen e-sayısı	İncelenen Potansiyel Aralığı(V)	Limit Akım (j_l) (mA/cm^{-2})	Tafel eğimi (mV)	Tafel Kesim Potansiyeli (mV)	Değişim akım yoğ. (j_o) (mA/cm^{-2})
Pt-20 ⁰ C	4,6	0,63-0,78	41,2	37	695	2,63E ⁻¹²
Pt-35 ⁰ C	4,8	0,65-0,78	54,28	38	706	1,50E ⁻¹¹
Pt-50 ⁰ C	4,5	0,65-0,78	37,13	35	733	5,07E ⁻¹²
PtCo-20 ⁰ C	4,2	0,64-0,84	67,61	56/ 95	659/ 637	2,95E ⁻⁰⁸ / 1,21E ⁻⁰⁴
PtCo-35 ⁰ C	4,8	0,65-0,80	75,99	39/ 83	688/ 703	1,53E ⁻¹¹ / 1,24E ⁻⁰⁴
PtCo-50 ⁰ C	4,2	0,72-0,82	120,48	47	754	8,85E ⁻⁰⁸
PtNi-20 ⁰ C	4,2	0,51-0,63	30,45	46	567	1,24E ⁻¹²
PtNi-35 ⁰ C	4,3	0,51-0,63	36,72	48	559	3,67E ⁻¹²
PtNi-50 ⁰ C	4,3	0,51-0,67	75,19	47/ 51	584/ 589	1,35E ⁻¹¹ / 1,69E ⁻¹⁰
PtCoNi-20 ⁰ C	4,2	0,51-0,66	30,67	45	590	1,93E ⁻¹²
PtCoNi-35 ⁰ C	4,3	0,51-0,65	54,64	48	608	5,99E ⁻¹¹
PtCoNi-50 ⁰ C	4,3	0,60-0,70	285,71	37	694	1,71E ⁻¹¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu 4 elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Pürüzlülük faktörleri yüksek olan katalizörlerde oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı 4'ten büyük olarak bulunmuştur ki bu da literatürdeki çalışmalarla bağdaşmaktadır.

Limit akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde en yüksek değerlerin Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörüne ait olduğu görülmektedir. 50⁰C sıcaklıkta Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörüne ait limit akım yoğunluğu (285,71 mA.cm⁻²) diğer katalizörlerin değerlerinden oldukça yüksek bulunmuştur.

Sentezlenmiş olan elektrokatalizörlerin değişim akım yoğunlukları karşılaştırıldıklarında bazı elektrokatalizörlerin birden fazla tafel eğimi, dolayısıyla da birden fazla değişim akım yoğunluğu değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu da

çalışılan potansiyellerdeki reaksiyonun kinetiğine bağlıdır. Değişim akım yoğunluğu ne kadar büyükse o elektrokatalizör ile oksijenin indirgenmesi reaksiyonu daha hızlı gerçekleşmektedir. Elde edilmiş olan bütün elektrokatalizörlerin değişim akım yoğunlukları 35°C sıcaklıkta artış göstermiş 50°C sıcaklığa ulaşıldığında ise düşüş sergilemiştir. Buna göre Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörünün çalışılan sıcaklıklarda diğer elektrokatalizörlere nazaran çok daha büyük değişim akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu Çizelge 3.2’de görülmektedir. PtCo/C katalizörüne ait bu değerler literatür sonuçları örtüşerek, PEM yakıt hücreleri için elde edilen katalizörler arasında en ideal katot katalizörüdür.

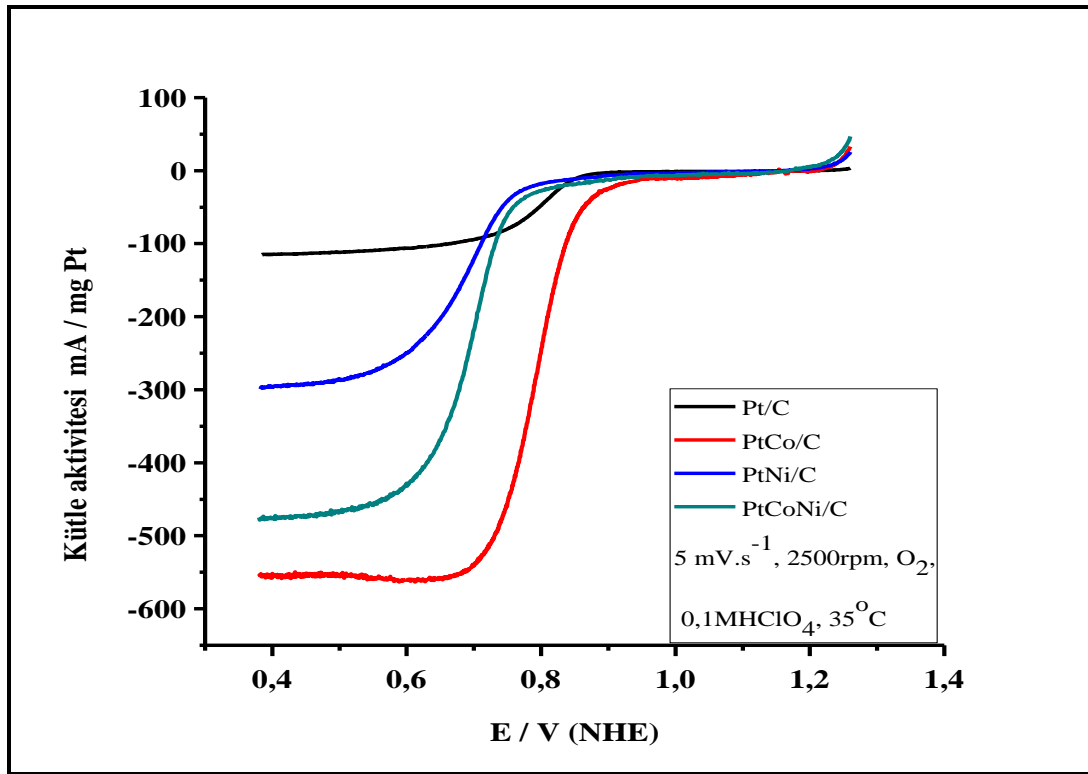


Şekil 3.23 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 20°C’de mg Pt başına düşen kütle aktivitesi değerleri.

Mikrodalga ile modifiye edilmiş Poliol yöntemi ile sentezlenmiş Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizötlerin 20°C sıcaklıktaki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri Şekil 3.23’te mg Pt başına olacak şekilde verilmiştir. Şekil 3.23’teki indirgenme eğrileri incelendiğinde indirgenmenin en erken karbon destekli PtCo katalizöründe (0,90V/NHE) başladığı ve halihazırda PEM yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmakta olan Pt katalizöründen (~0,85V/NHE) daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Elde edilen limit akım değerleri karşılaştırıldığında ise karbon destekli PtCo katalizörü 507 mA/mgPt değeri ile ~ 96 mA/mgPt değerini sergileyen karbon destekli Pt katalizöründen daha yüksek bir aktivite değeri

göstermiştir. Karbon destekli PtNi ve PtCoNi katalizörlerinde ise oksijenin indirgenmesi karbon destekli Pt ve PtCo katalizörlerine kıyasla daha düşük potansiyel değerinde yaklaşık 0,75V/NHE potansiyel değerinde başlamaktadır. İçerisinde bulunan Co geçiş metalinin etkisi ile üç metalli PtCoNi katalizörünün indirgenmeye başladığı potansiyel değeri (0,77V/NHE) PtNi katalizörüne göre daha pozitif potansiyel değerindedir ve elde edilen oksijenin indirgenmesi reaksiyonu difüzyon kontrollü limit akım değeri 520 mA/mgPt değeri ile diğer bütün katalizörlerden daha yüksektir.

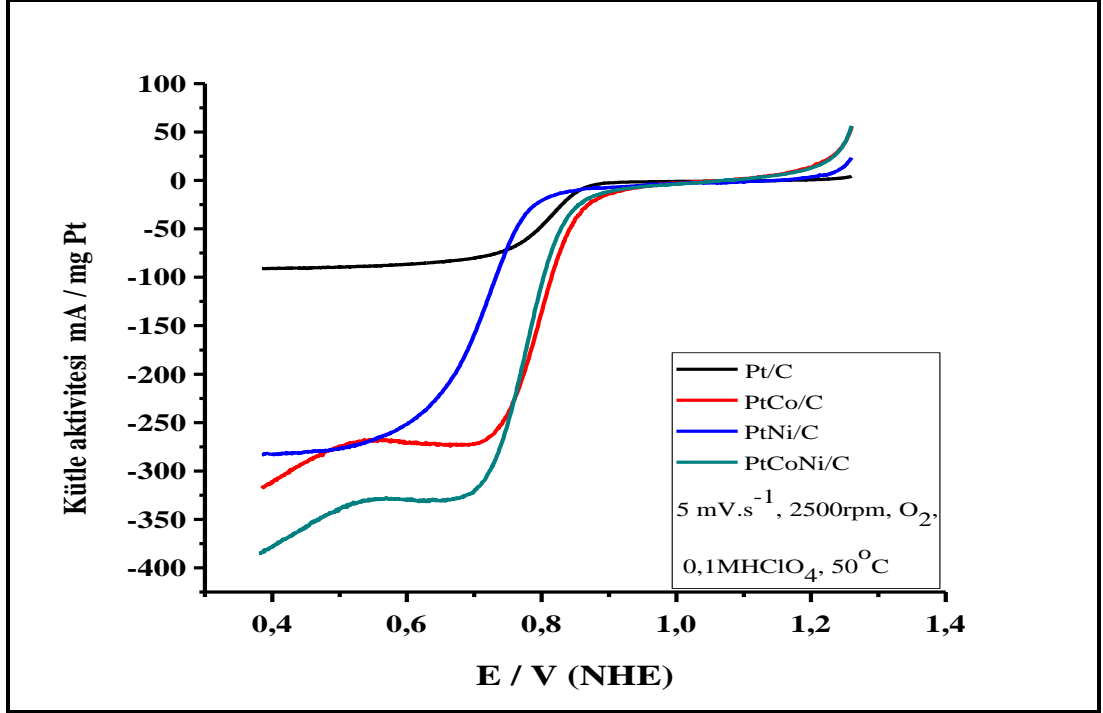
35⁰C'deki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivite değerleri karşılaştırıldığında 20⁰C'deki oranlar korunurken bir tek karbon destekli PtCo katalizörünün indirgemeye başladığı potansiyel değeri Pt katalizörünüküne oranla daha da erken değerlere, yaklaşık 0,95V/NHE değerine ulaşmıştır. Karbon destekli PtNi ve PtCoNi katalizörlerinin oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değerleri 0,8V değerine ulaşmıştır (Şekil 3.24).



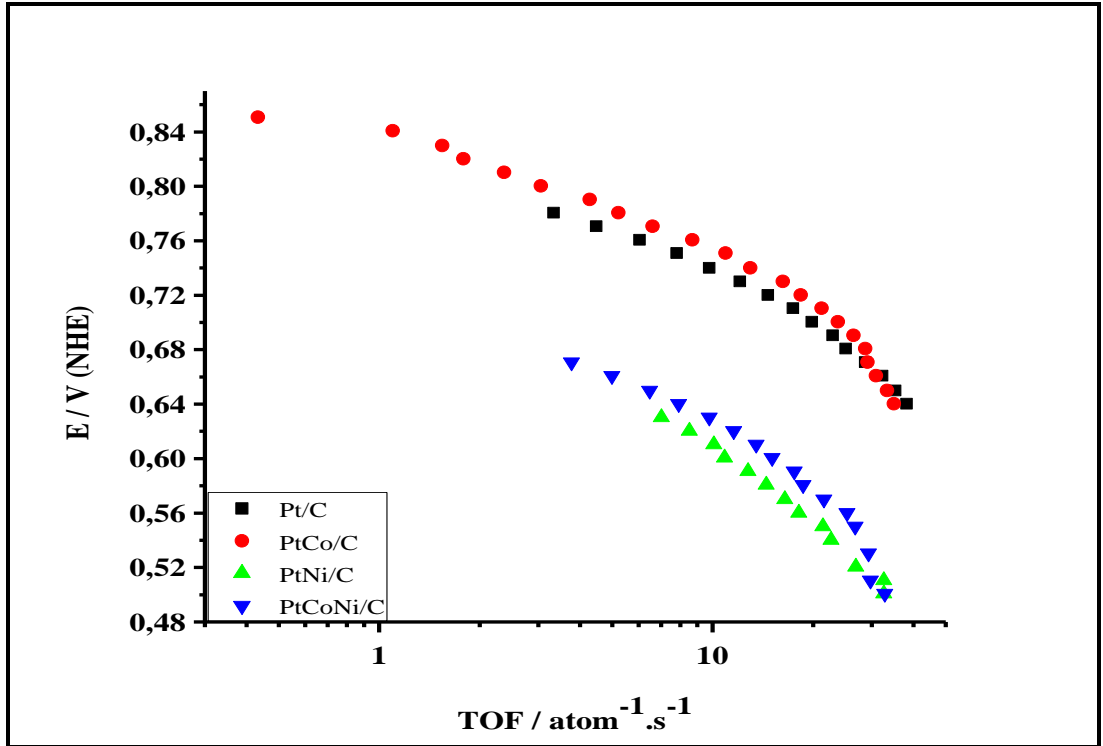
Şekil 3.24 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 35⁰C'de mg Pt başına düşen aktivite değerleri.

Artan sıcaklıkla birlikte oksijenin indirgenmesi reaksiyonu difüzyon kontrollü limit akım değerleri bütün katalizör sistemleri için 35⁰C'den 50⁰C'ye geçişte 20⁰C sıcaklıktaki değerlerine göre düşüş göstermiştir (Şekil 3.25). Vulcan XC-72 destekli

PtCoNi katalizörünün ise oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değeri Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü ile aynı 0,90V değerine ulaşmıştır.



Şekil 3.25 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 50⁰C’de mg Pt başına düşen aktivite değerleri.



Şekil 3.26 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 20⁰C’de Pt atomu başına indirgenen oksijen molekülü değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 3.26'da Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin yüzeydeki aktif Pt atomu başına saniyede indirgenen oksijen molekülü sayılarının karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere oksijen moleküllerini Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü daha yüksek potansiyel değerlerinde indigemektedir. Bu da Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörünün PEM yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanımı için uygunluğunu desteklemektedir.

3.1.4 Oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna etkisi 20⁰C ile 50⁰C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir.

Çizilen grafiğin eğiminden, aşağıdaki bağıntı gereğince aktivasyon enerjisi değerini hesaplamak mümkündür.

$$\frac{\delta \log i}{I} = - \frac{\Delta H^*}{2.303 * R * T} \quad (3.1)$$

δ —
T

Burada

ΔH^* : aktivasyon enerjisi (j. mol⁻¹)

R: gaz sabiti; 8.314 j. mol⁻¹.K⁻¹

T: sıcaklık (K)

oksijen indirgenmesi reaksiyonunda ΔH^* değerlerinin potansiyelin fonksiyonu ile değişiminde bir azalma sergilemesi reaksiyon mekanizması üzerinde elektron transfer kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir. Elektron transfer kinetiğini (3.2) no'lu denklemle açıklamak mümkündür.

$$\frac{\delta \log i}{I} = - \frac{\Delta H^*}{R} + \frac{cnFE}{R} \quad (3.2)$$

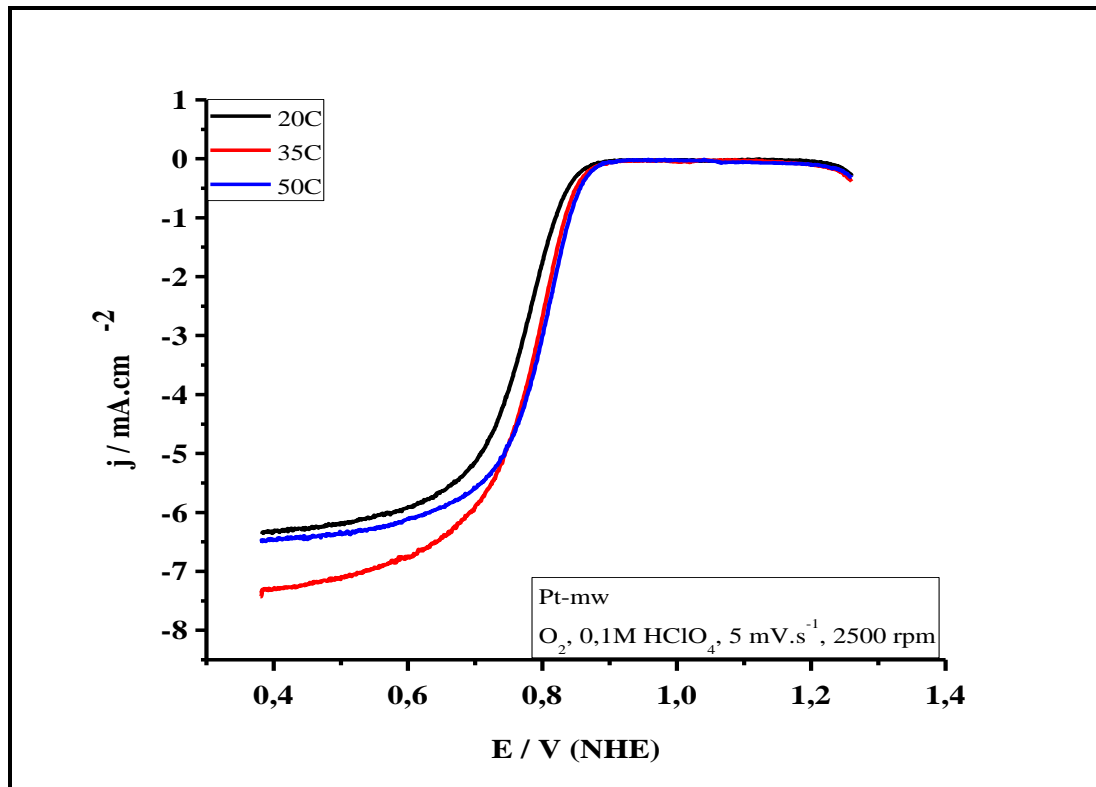
$$\delta \frac{—}{T}$$

Burada;

F: Faraday sabiti (96490 C.mol⁻¹)

E: Potansiyel (V)

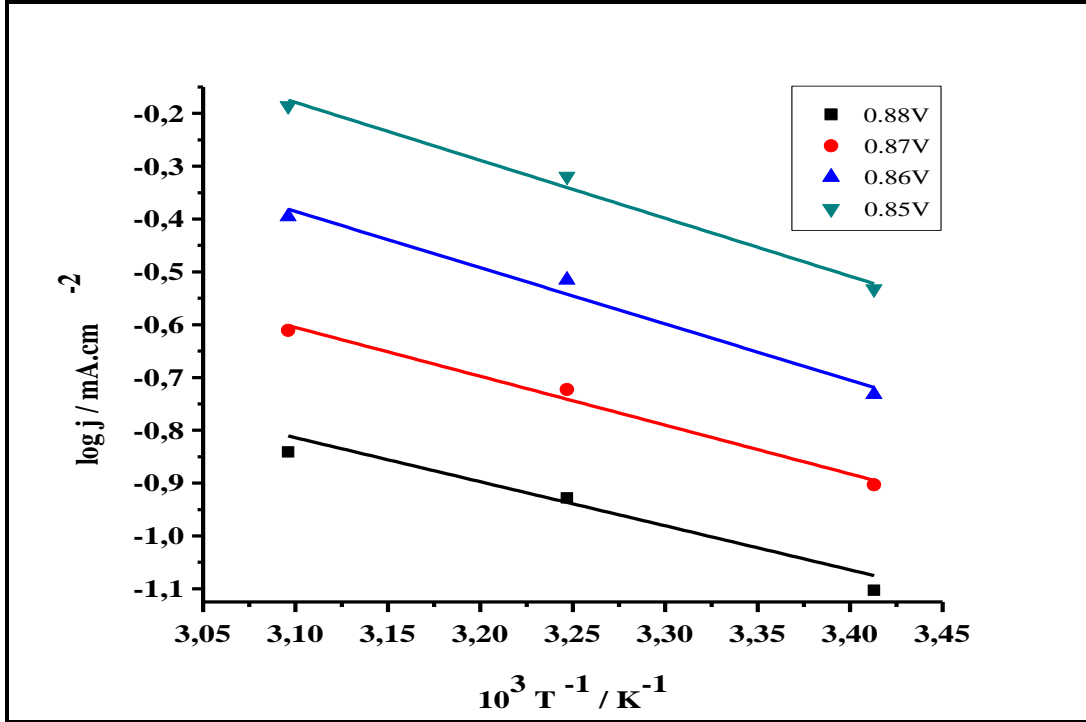
3.1.4.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörü



Şekil 3.27 : Pt/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi.

Şekil 3.27’de Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörün oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesi artan sıcaklıkla birlikte 6,3 mA.cm⁻² (20°C) değerinden 7,3 mA.cm⁻² (35°C) değerine arttığı, sıcaklığın daha da arttırılmasıyla (50°C) birlikte 6,4 mA.cm⁻² değeri ile hemen hemen oda sıcaklığındaki değere yaklaştığı gözlemlenmektedir. Oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değeri 20°C’de 0,85V iken, sıcaklığın arttırılmasıyla 35 °C ve 50°C sıcaklıklarda 0,88V değerine ulaşmıştır.

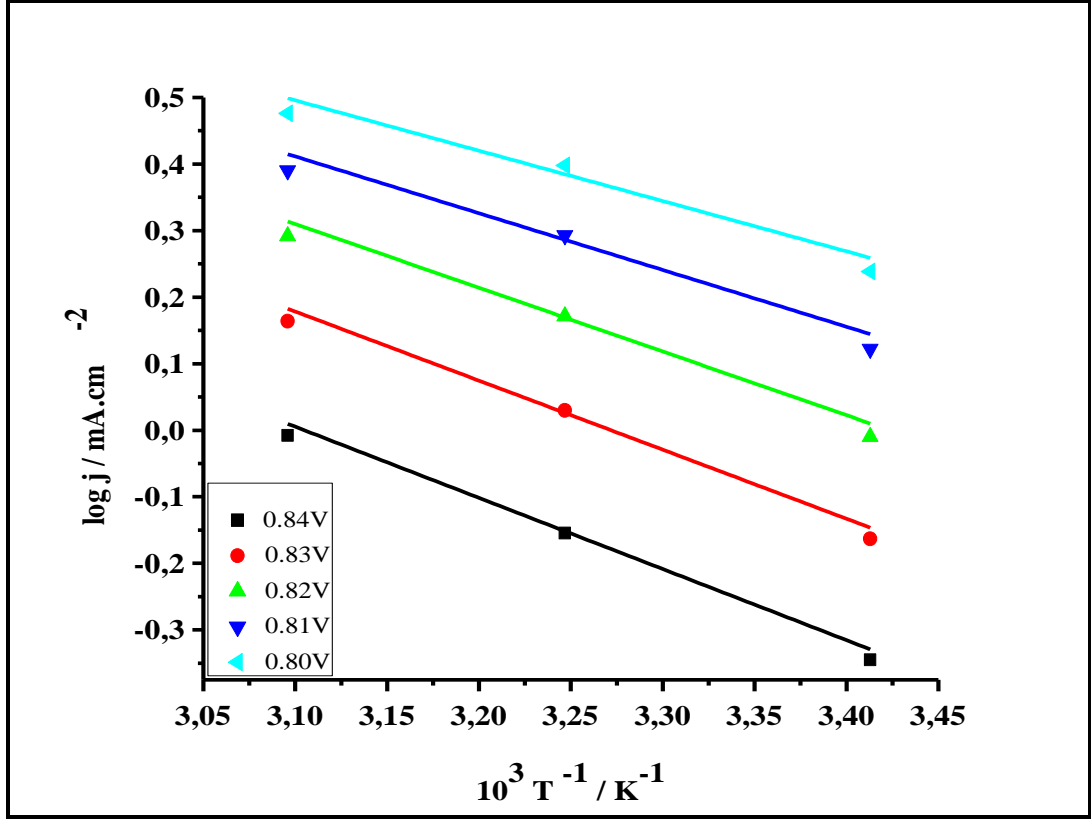
Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörün oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesi iki ayrı potansiyel bölgesinde farklı kinetikler sergilediği için daha geniş bir potansiyel aralığında incelenmiştir.



Şekil 3.28 : Pt/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği.

Çizelge 3.3 : Pt/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri.

E (V)	0,88	0,87	0,86	0,85
$\partial \log j / \partial (1/T)$	-0,83	-0,92	-1,07	-1,10
$\Delta H^* (J. mol^{-1})$	15,97	17,71	20,39	21,00



Şekil 3.29 : Pt/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği.

Karbon destekli Pt katalizörünün sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen akım değerleri Şekil 3.28 ve 3.29’da Arrhenius grafikleri olarak incelendiklerinde Çizelge 3.3 ve 3.4’teki ΔH^* aktivasyon değerleri elde edilmiştir.

Şekil 3.28’deki verilerden elde edilmiş olan Çizelge 3.3’teki değerler incelendiğinde artan potansiyel değerlerine karşılık azalan aktivasyon değerleri gözlemlenmektedir. Bu da reaksiyonda incelenen potansiyel aralığında elektron transfer kinetiğinin rol oynadığını göstermektedir.

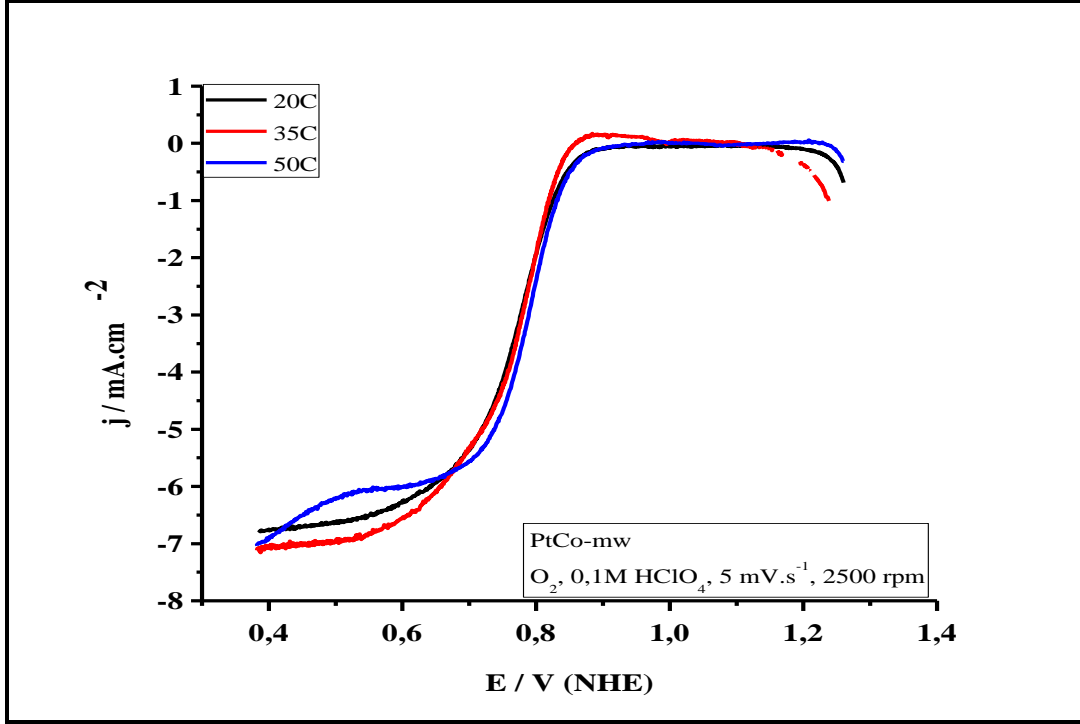
Çizelge 3.4 : Pt/C elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri.

E (V)	0,84	0,83	0,82	0,81	0,80
$\partial \log j / \partial (1/T)$	-1,07	-1,04	-0,96	-0,85	-0,76
$\Delta H^* (\text{J. mol}^{-1})$	20,47	19,87	18,34	16,33	14,48

Çizelge 3.4’teki aktivasyon değerleri artan potansiyel değerlerine karşılık artış sergilemektedir. Çizelge 3.4’teki potansiyel aralığında da oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda adsorpsiyon kinetiği etkin olduğunu görülmektedir.

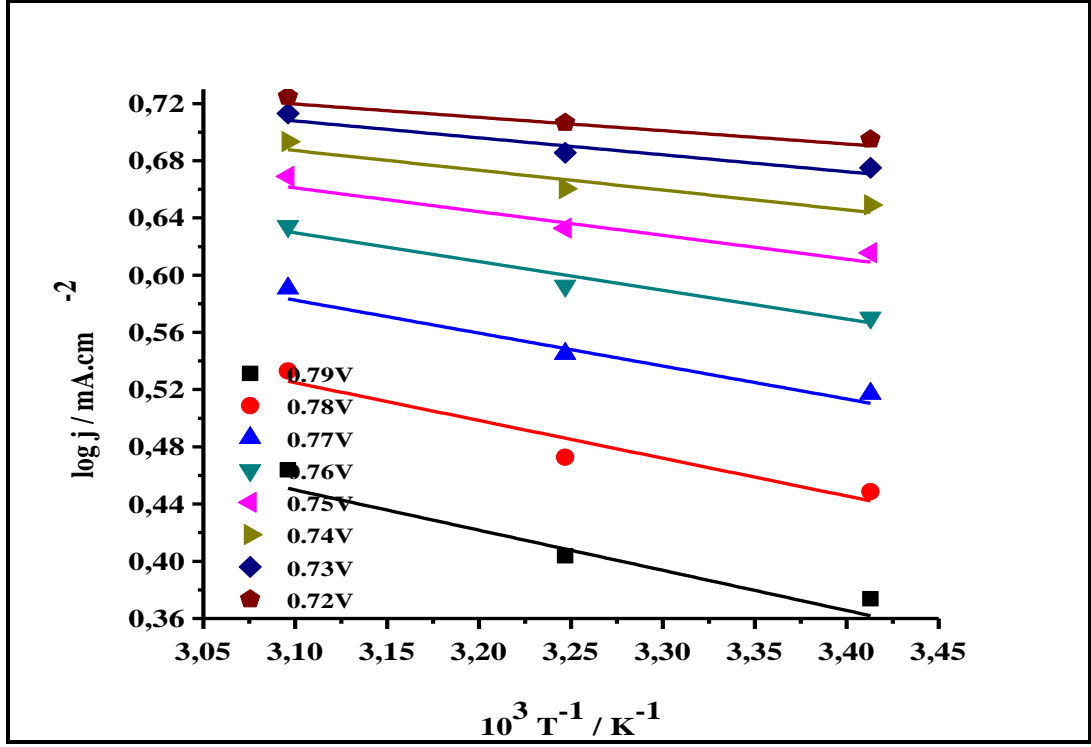
3.1.4.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü

Sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenen karbon destekli PtCo katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivite değerleri 35°C sıcaklıkta bir artış sergilemiştir (Şekil 3.30). Sıcaklığı biraz daha artırıp 50°C'ye getirdiğimiz zaman ise bir önceki sıcaklığa oranla bir artış görülmemektedir.



Şekil 3.30 : PtCo/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi.

Şekil 3.31'de sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş olan akım değerleri Arrhenius grafiği olarak düzenlenmiştir. Bu grafikten elde edilen eğim değerleri ile ΔH^* aktivasyon değerleri hesaplanarak Çizelge 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.31 : PtCo/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği.

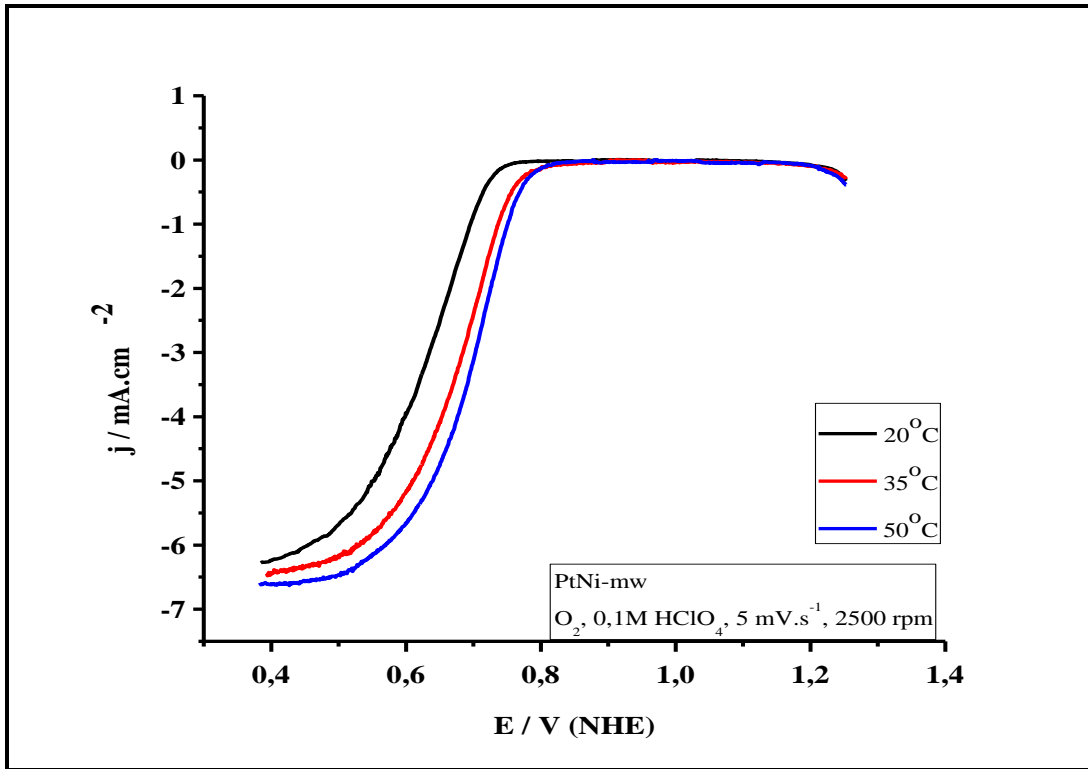
Çizelge 3.5'teki aktivasyon değerleri artan potansiyel değerlerine karşılık artış göstermişlerdir. Bu davranış reaksiyonda adsorpsiyon kinetiğinin ön planda olduğunu göstermektedir.

Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün aktivasyon değerleri Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün aktivasyon değerlerinin yanında çok daha küçük değerleri sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu da Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için Pt katalizöründen daha uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.5 : PtCo/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri.

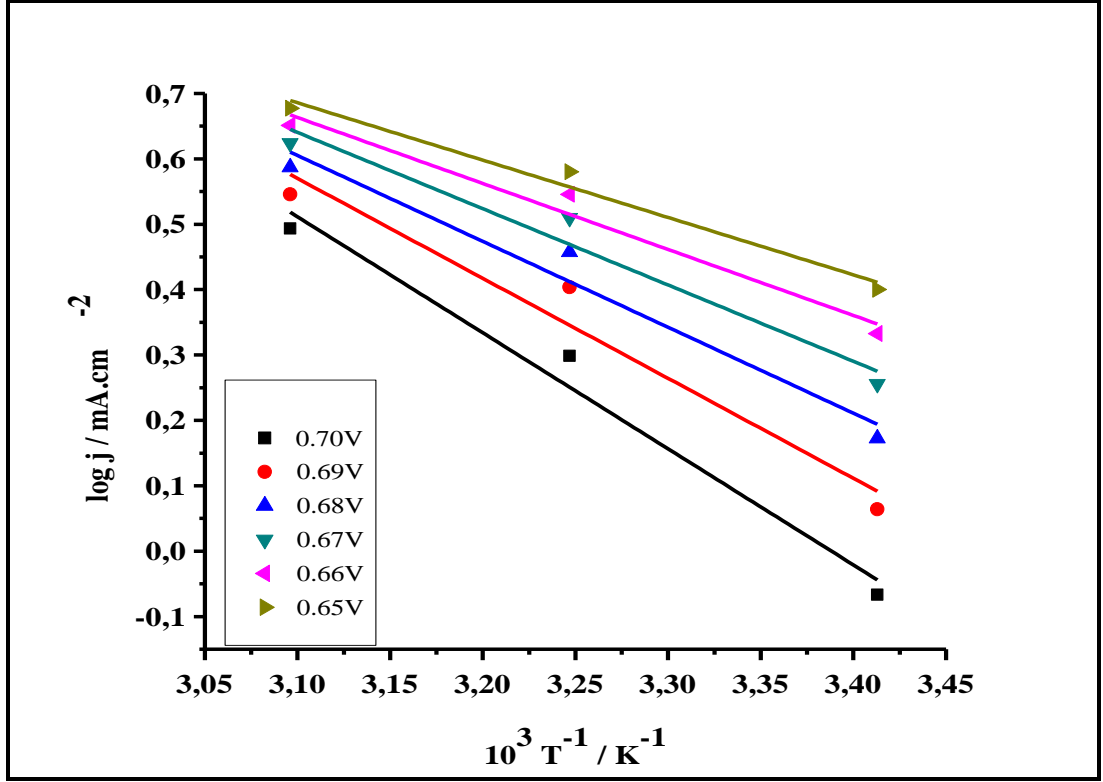
E (V)	0,79	0,78	0,77	0,76	0,75	0,74	0,73	0,72
$\partial \log j / \partial (1/T)$	-0,28	-0,26	-0,23	-0,20	-0,17	-0,14	-0,12	-0,09
$\Delta H^* (J. mol^{-1})$	5,38	5,06	4,41	3,85	3,18	2,64	2,26	1,78

3.1.4.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörü



Şekil 3.32 : PtNi/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi.

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri sıcaklığın fonksiyonu olarak karşılaştırıldığında (Şekil 3.32) artan sıcaklıkla birlikte indirgenmeye başlama potansiyelleri 0,74V'dan 0,79V'a kadar ve limit akım değerlerinde $6,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerinden $6,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerine kadar artışlar gözlemlenmiştir.



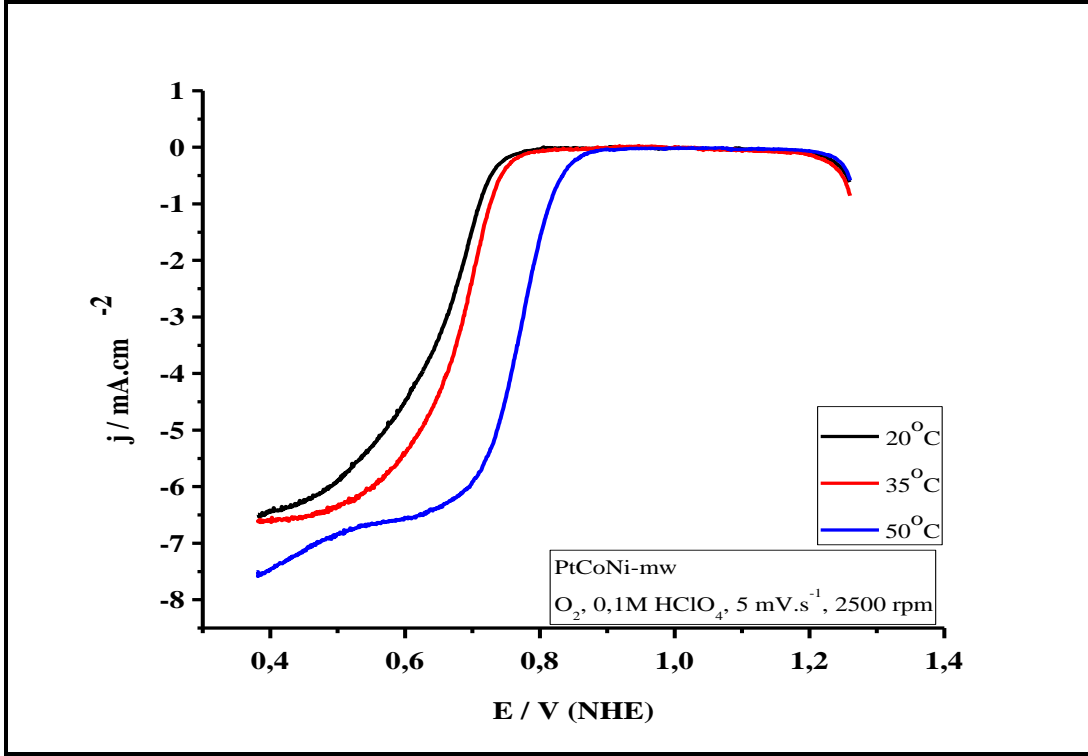
Şekil 3.33 : PtNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği.

Şekil 3.33 ve Çizelge 3.6'daki veriler incelendiğinde karbon destekli PtNi katalizörünün de oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda adsorpsiyon kinetiği etkin basamak olarak yer almaktadır. Aktivasyon enerjisi değerleri diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında daha yüksektir.

Çizelge 3.6 : PtNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri.

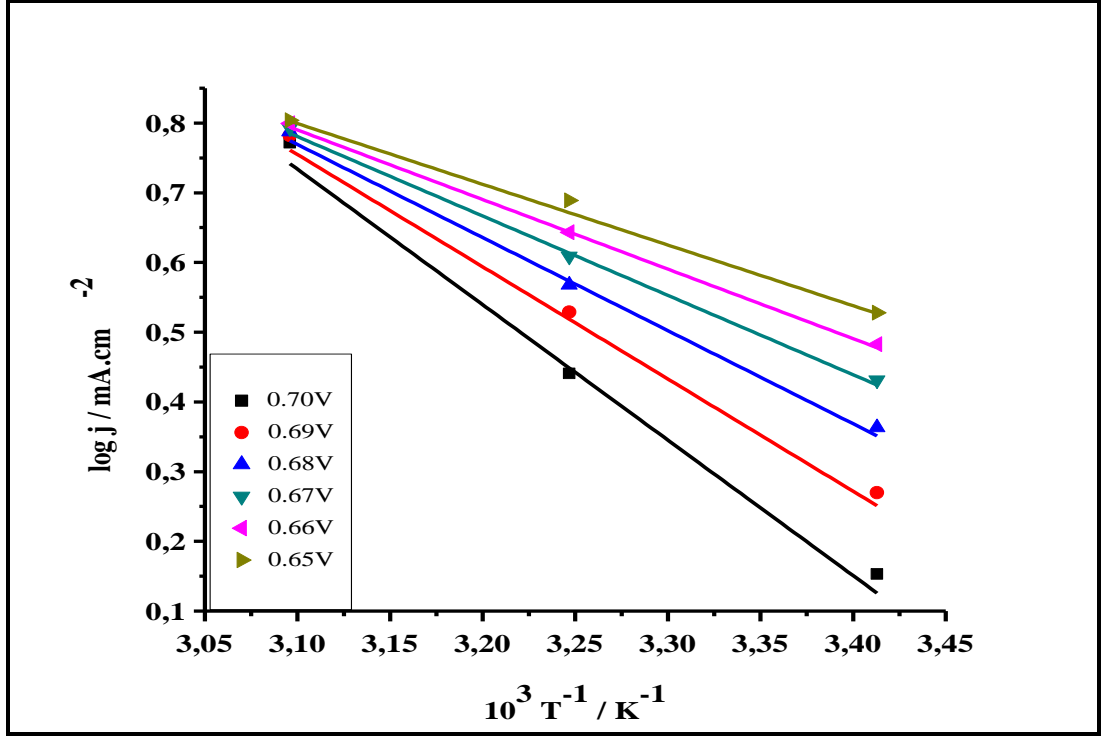
E (V)	0,70	0,69	0,68	0,67	0,66	0,65
$\partial \log j / \partial (1/T)$	-1,782	-1,53	-1,318	-1,17	-1,012	-0,882
$\Delta H^*(J.mol^{-1})$	34,14	29,36	25,24	22,40	19,38	16,85

3.1.4.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörü



Şekil 3.34 : PtCoNi/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi.

Sıcaklığın artışı ile Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörünün oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyel değerinde belirgin bir artış gözlemlenmektedir (Şekil 3.34). İndirgenmeye başlama potansiyeli 20°C sıcaklıkta 0,75V, 35°C sıcaklıkta 0,80V ve 50°C sıcaklıkta 0,90V olarak ölçülmüştür. Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörünün limit akım yoğunluğu değerleri sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte 6,43 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerinden 7,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerine kadar yükselmiştir.



Şekil 3.35 : PtCoNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafiği.

Karbon destekli PtCoNi katalizörünün Arrhenius grafiklerinden (Şekil 3.35) elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri karbon destekli PtNi katalizörünün değerleri ile hemen hemen aynıdır. Bu sistemde de adsorpsiyon kinetiği etkin bir rol oynamaktadır.

Çizelge 3.7 : PtCoNi/C elektrodunun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu Arrhenius grafikleri eğimleri ve aktivasyon enerjileri

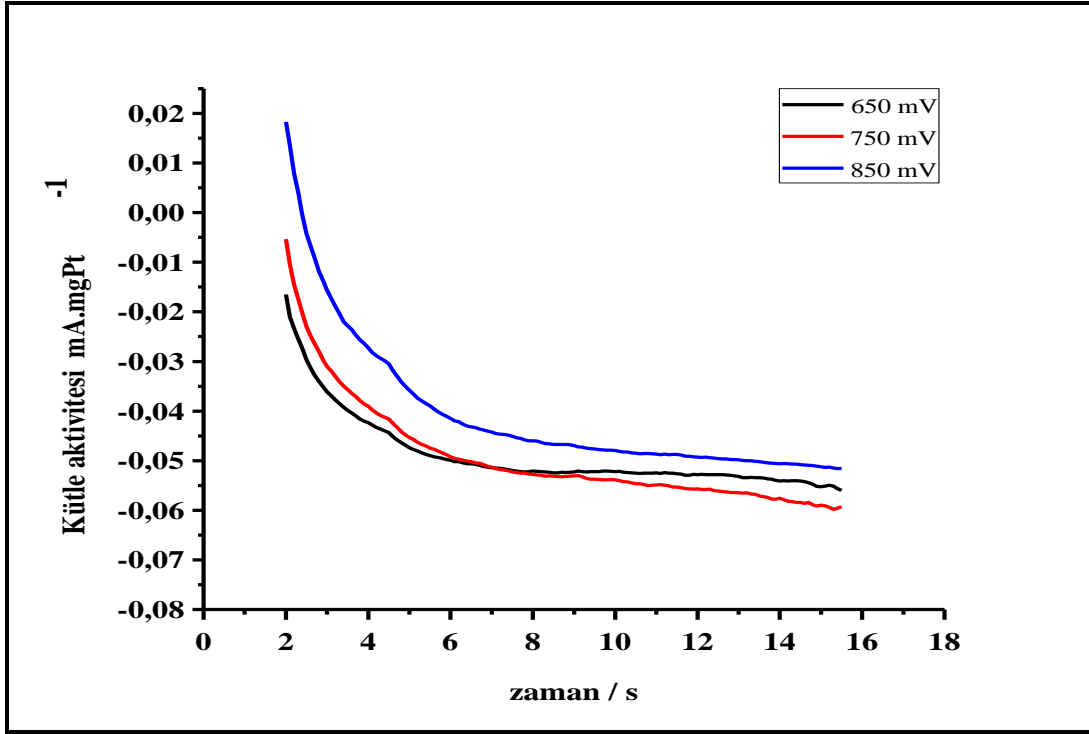
E (V)	0,70	0,69	0,68	0,67	0,66	0,65
$\partial \log j / \partial (1/T)$	-1,940	-1,607	-1,332	-1,135	-0,995	-0,868
ΔH^* (J. mol ⁻¹)	37,14	30,77	25,51	21,74	19,05	16,62

3.1.5 Kronoamperometrik çalışmalar

3.1.5.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörü

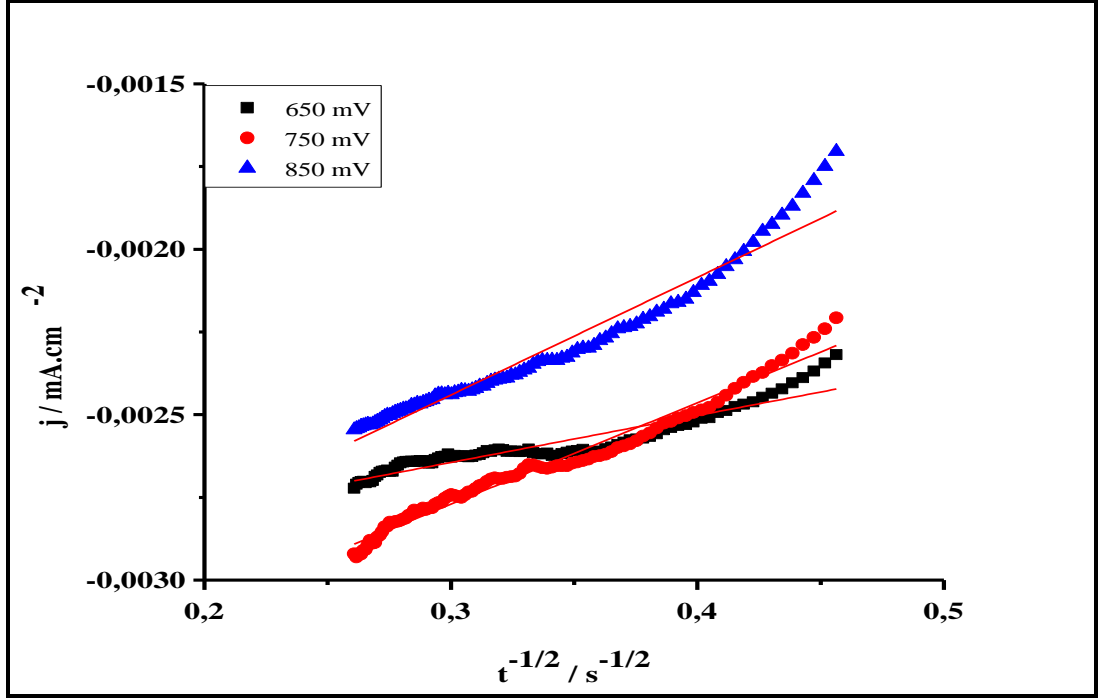
Kronoamperometri ölçümleri oksijenin indirgenmeye başladığı potansiyelerde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmış olan elektrotlara destek elektrolit içerisinde ve O₂ gazı varlığında sırasıyla 850, 750 ve 650 mV potansiyel değerleri 15 saniye süresince uygulanmıştır. Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörüne ait kronoamperometri ölçümü sonucu elde edilen grafik Şekil 3.36'da verilmiştir. Kronoamperometrik ölçüm sonucunda 850 mV potansiyel uygulaması ile 0,052 mA.mgPt⁻¹, 750 mV

potansiyelde $0,059 \text{ mA.mgPt}^{-1}$, 650 mV potansiyelde $0,056 \text{ mA.mgPt}^{-1}$ akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.



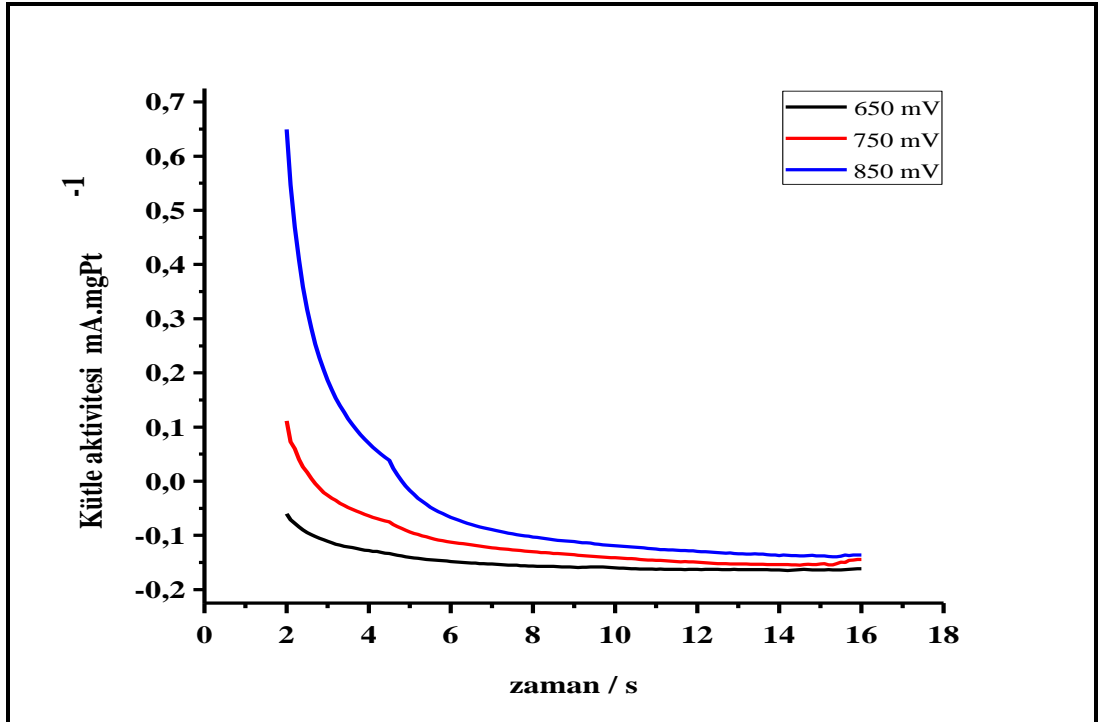
Şekil 3.36 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün kronoamperometrisi.

Uygulanan potansiyel değerlerinde zamana karşı elde edilen akım yoğunlukları zamanın karekökünün tersine karşı grafiğe geçirilerek Cottrel eğrisi elde edilmiştir (Şekil 3.37). Cottrel eğrisindeki eğim değerleri ile katalizör tabakasının oksijen geçirgenliği hesaplanmıştır. Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne ait rakamsal veriler Çizelge 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.37 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün Cottrel eğrileri.

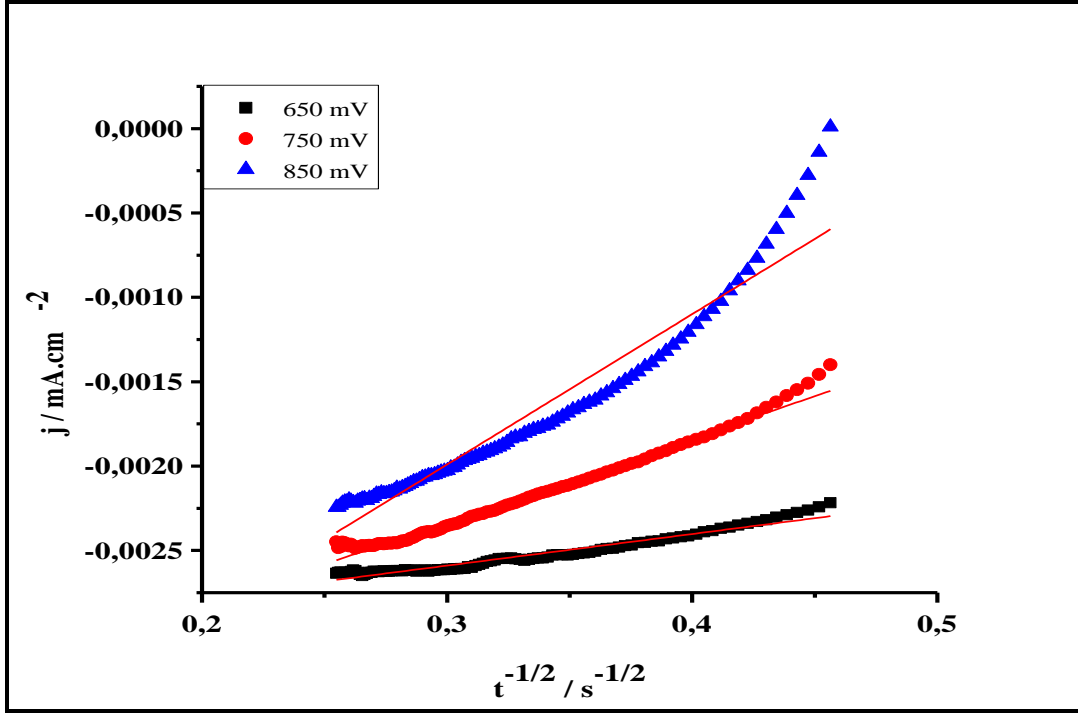
3.1.5.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörü



Şekil 3.38 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün kronoamperometrisi.

Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörüne ait kronoamperometri ölçümü sonucu elde edilen grafik Şekil 3.38’de verilmiştir. Kronoamperometrik ölçüm

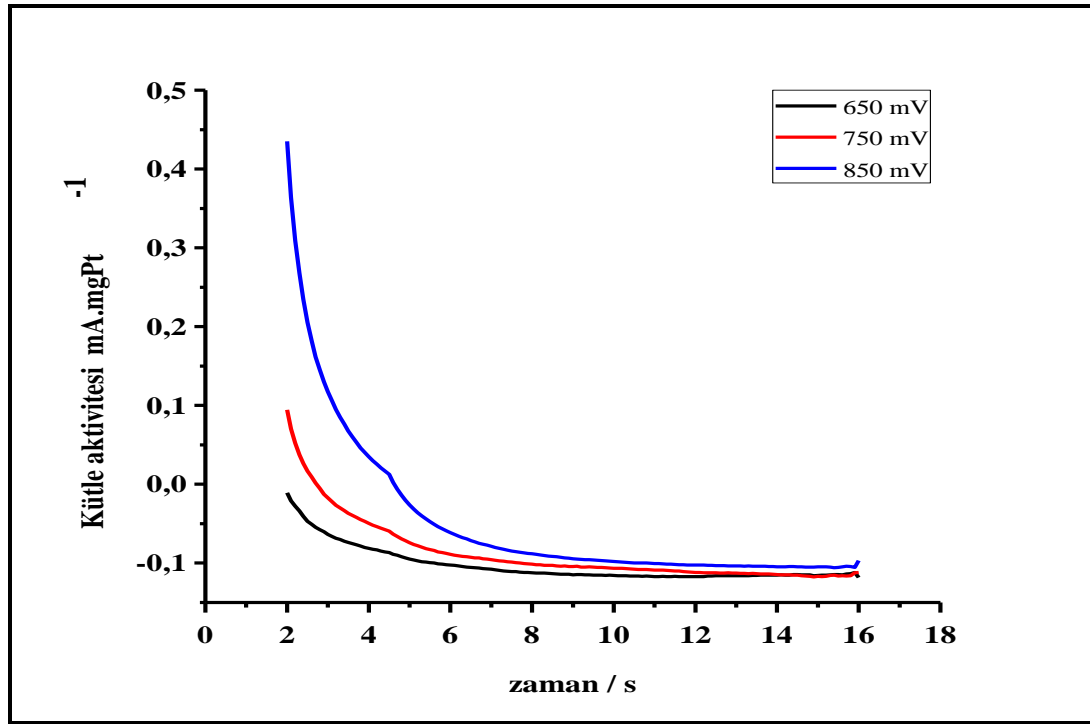
sonucunda 850 mV potansiyel uygulaması ile $0,13 \text{ mA.mgPt}^{-1}$, 750 mV potansiyelde $0,15 \text{ mA.mgPt}^{-1}$, 650 mV potansiyelde $0,17 \text{ mA.mgPt}^{-1}$ akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.39 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün Cottrel eğrileri.

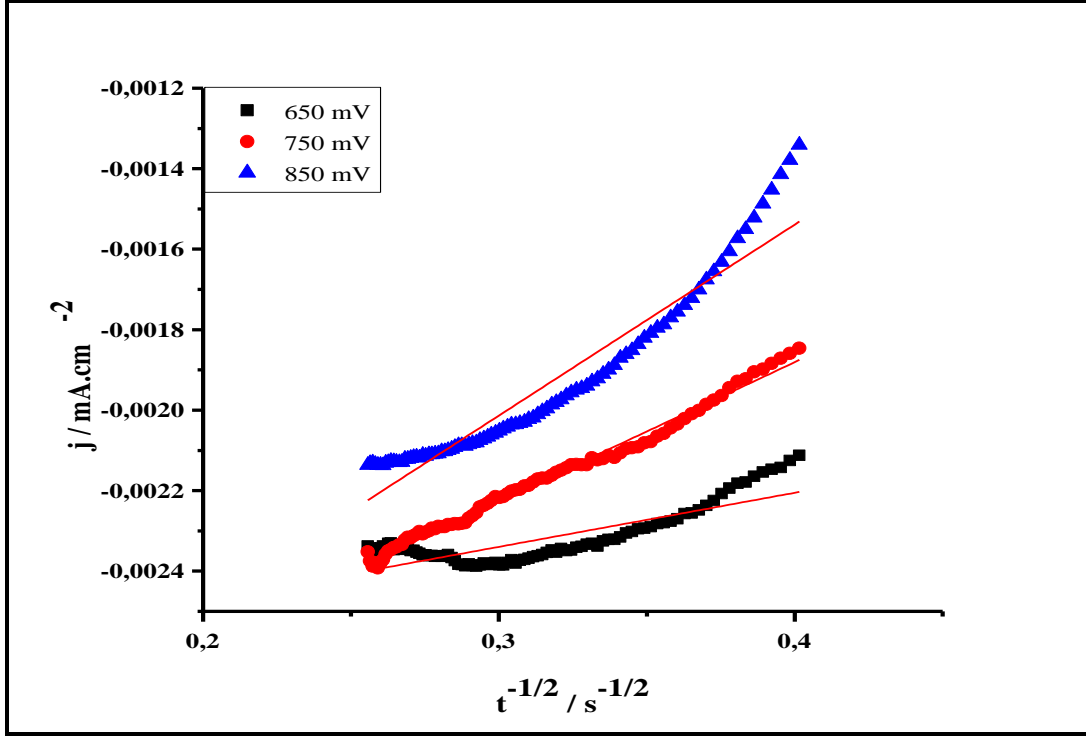
Şekil 3.39’da Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörüne ait Cottrel eğrileri görülmektedir.

3.1.5.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörü



Şekil 3.40 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün kronoamperometrisi.

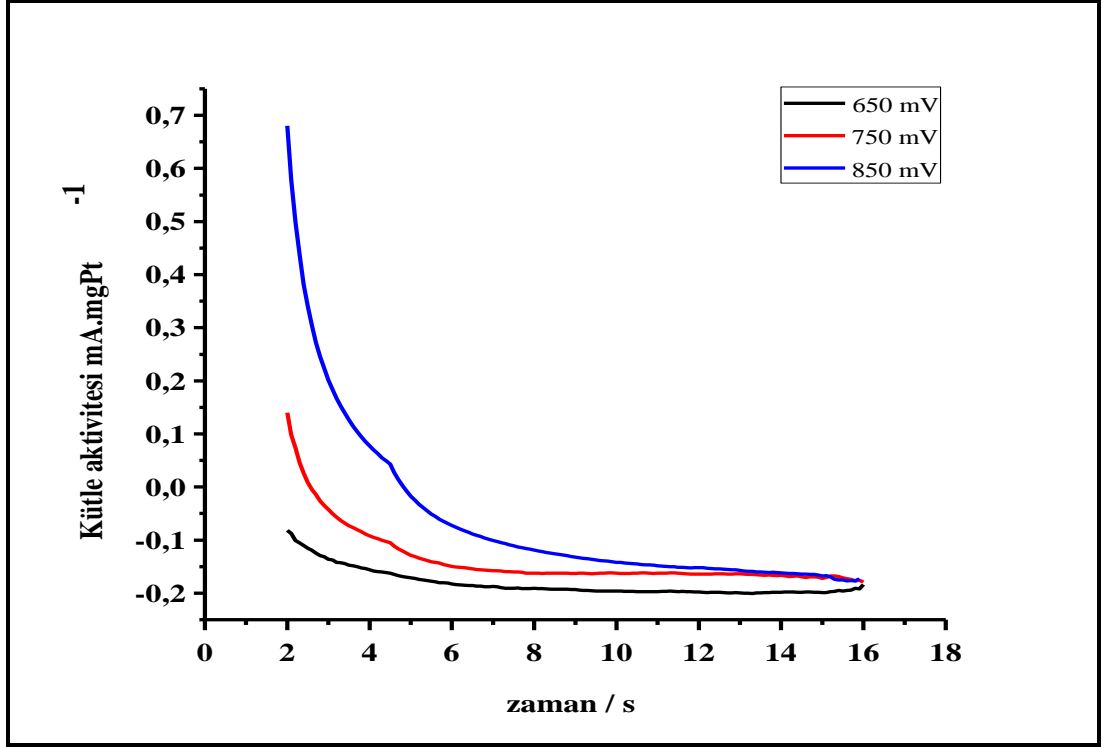
Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörüne ait kronoamperometri ve Cottrell eğrisi grafikleri Şekil 3.40 ve 3.41’de verilmiştir. Kronoamperometrik ölçüm sonucunda 850 mV potansiyel uygulaması ile 0,10 mA.mgPt⁻¹, 750 mV potansiyelde 0,11 mA.mgPt⁻¹, 650 mV potansiyelde 0,108 mA.mgPt⁻¹ akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. 650 ve 750 mV potansiyel değerlerinde elde edilmiş olan limit akım yoğunluğu değerleri üstüste örtüşmektedir.



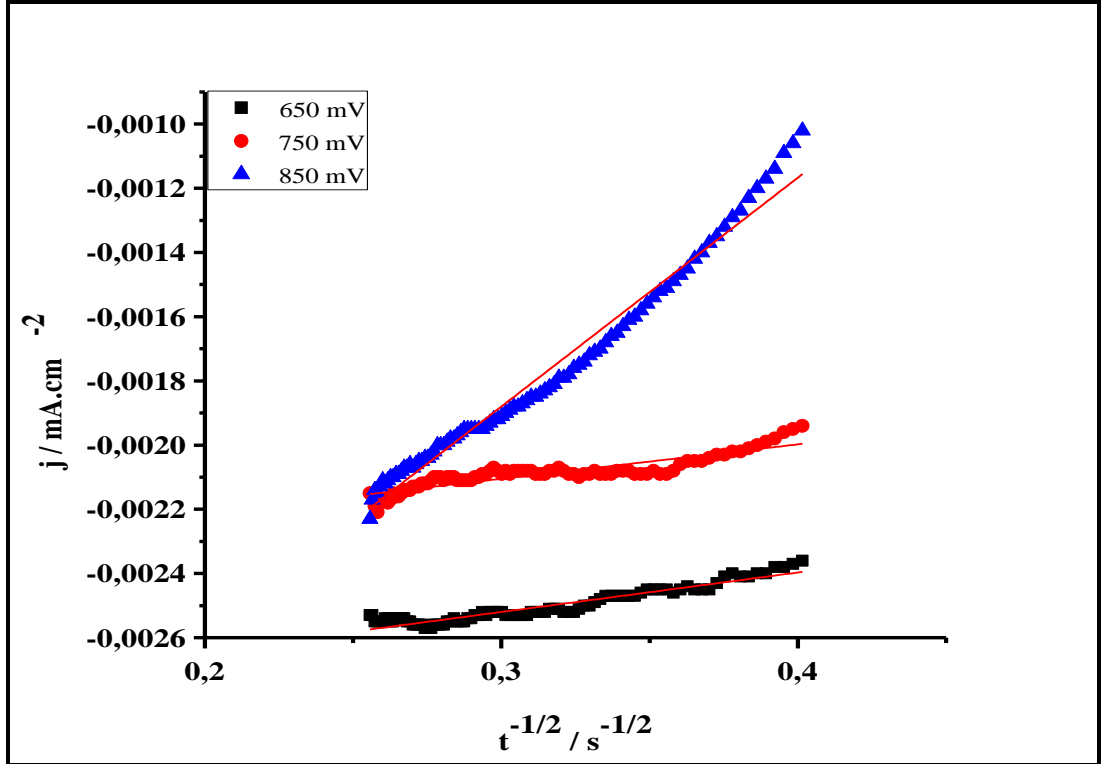
Şekil 3.41 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün Cottrel eğrisi.

3.1.5.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörü

Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörüne ait kronoamperometri grafiği Şekil 3.42’de verilmiştir. Kronoamperometrik ölçüm sonucunda 850 mV potansiyel uygulaması ile $0,17 \text{ mA.mgPt}^{-1}$, 750 mV potansiyelde $0,18 \text{ mA.mgPt}^{-1}$, 650 mV potansiyelde $0,19 \text{ mA.mgPt}^{-1}$ akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Elde edilen akım yoğunluklarının zamanın karekökünün tersine karşı yerleştirilmesi ile elde edilen Cottrell eğrisi Şekil 3.43’te gösterilmiştir.



Şekil 3.42 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün kronoamperometrisi.



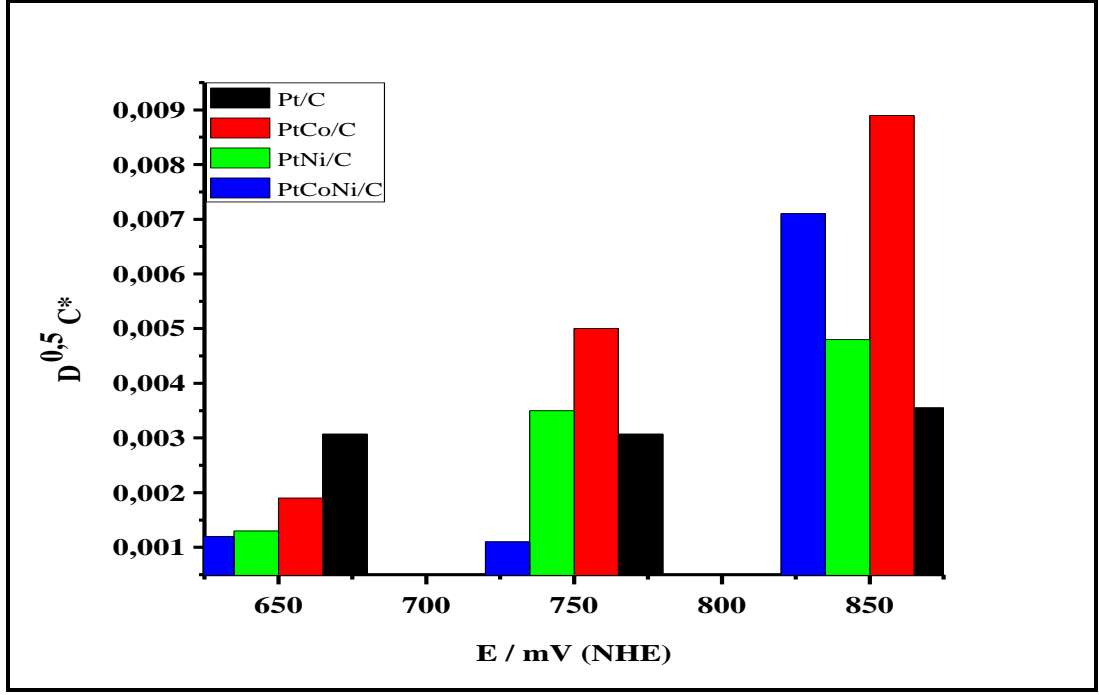
Şekil 3.43 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün Cottrel eğrileri.

Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin kronoamperometrik ölçümlerinden ve Cottrell eğrilerinden elde edilmiş olan kütle aktivite, spesifik aktivite ve Cottrell eğrisi eğimleri Çizelge 3.8’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.8 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizör sistemlerinin kronoamperometrik yöntemle elde edilen kütle aktivite, spesifik aktivite ve Cottrell eğrisi eğimi değerleri.

Pt/C	Kütle aktivitesi(mA.mgPt⁻¹)	Spesifik aktivite (mA.cm⁻²)	Cottrell eğrisi eğimi
850 mV	-0,05	-0,0017	0,00355
750 mV	-0,06	-0,0022	0,00307
650 mV	-0,05	-0,0023	0,00307
PtCo/C			
850 mV	-0,13	-0,0022	0,00890
750 mV	-0,15	-0,0025	0,00500
650 mV	-0,17	-0,0027	0,00190
PtNi/C			
850 mV	-0,10	-0,0021	0,00480
750 mV	-0,11	-0,0024	0,00350
650 mV	-0,11	-0,0023	0,00130
PtCoNi/C			
850 mV	-0,17	-0,0021	0,00710
750 mV	-0,18	-0,0022	0,00110
650 mV	-0,19	-0,0026	0,00120

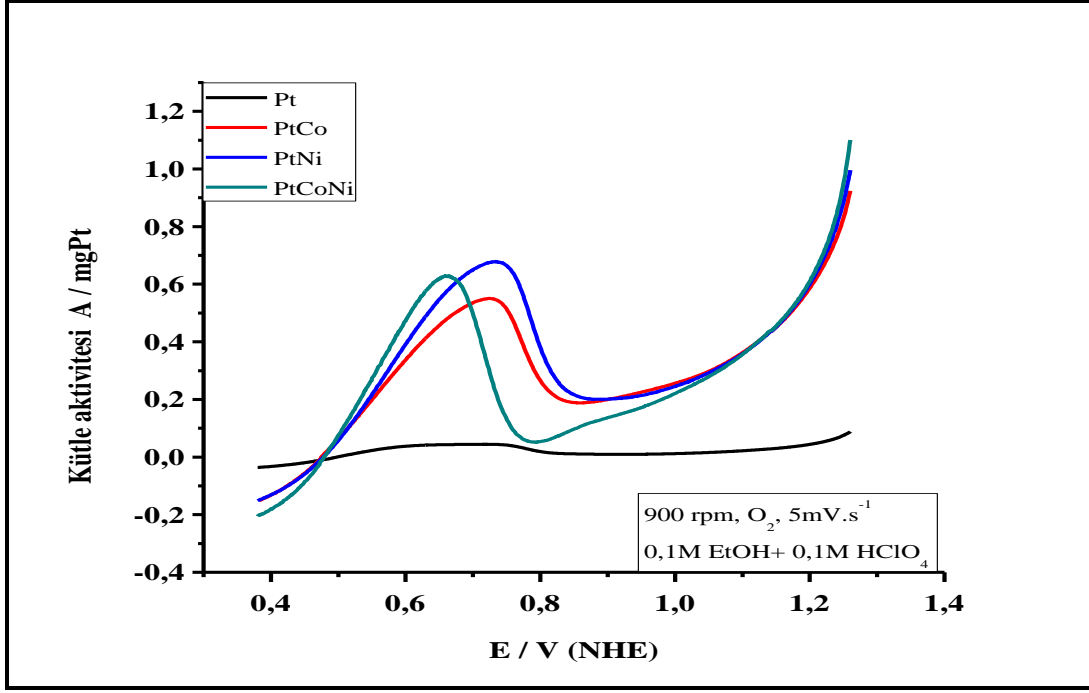
Şekil 3.44’te Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin oksijen geçirgenlikleri karşılaştırılmıştır. Ölçüm alınan potansiyel değerlerinde en yüksek oksijen geçirgenliğine genel olarak Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörünün sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.44 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren katalizörlerin oksijen geçirgenliklerinin karşılaştırılması.

3.1.6 Etanol ortamında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri

Elde edilen elektrokatalizörlerin PEM yakıt hücrelerinde ve/veya doğrudan etanol yakan yakıt hücrelerindeki kullanımları için anottan katot kısmına polimer elektrolit membrandan etanolün geçmesi durumunda katot katalizörlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçicilikleri incelenmiştir. Katalizörler 0.1M EtOH içeren destek elektrolit çözeltisinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri negatif yönde (katodik tarama) taranarak ölçülen akım yoğunlukları karşılaştırılmıştır (Şekil 3.45).



Şekil 3.45 : Karbon destekli Pt bazlı katalizörlerin 0,1M EtOH içeren elektrolit içindeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitelerinin karşılaştırılması.

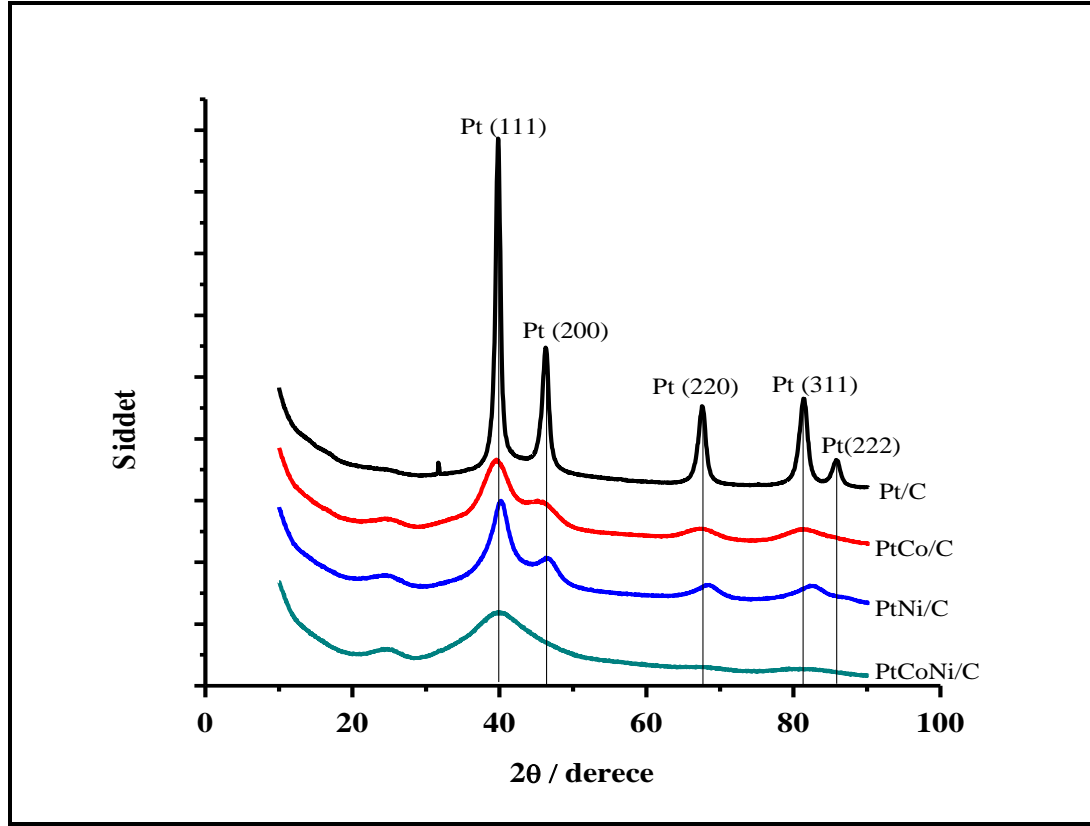
Şekil 3.46’da 0,1M EtOH içeren elektrolit içindeki karbon destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Burada bütün katalizörler Pt katalizöründen daha yüksek aktivite değerleri sergilemişlerdir. Karbon destekli PtNi diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında en yüksek piki vermiştir. Bu da incelenen katalizörlerin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için seçimli olmadıklarını göstermektedir.

3.2 Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları

3.2.1 XRD analizleri

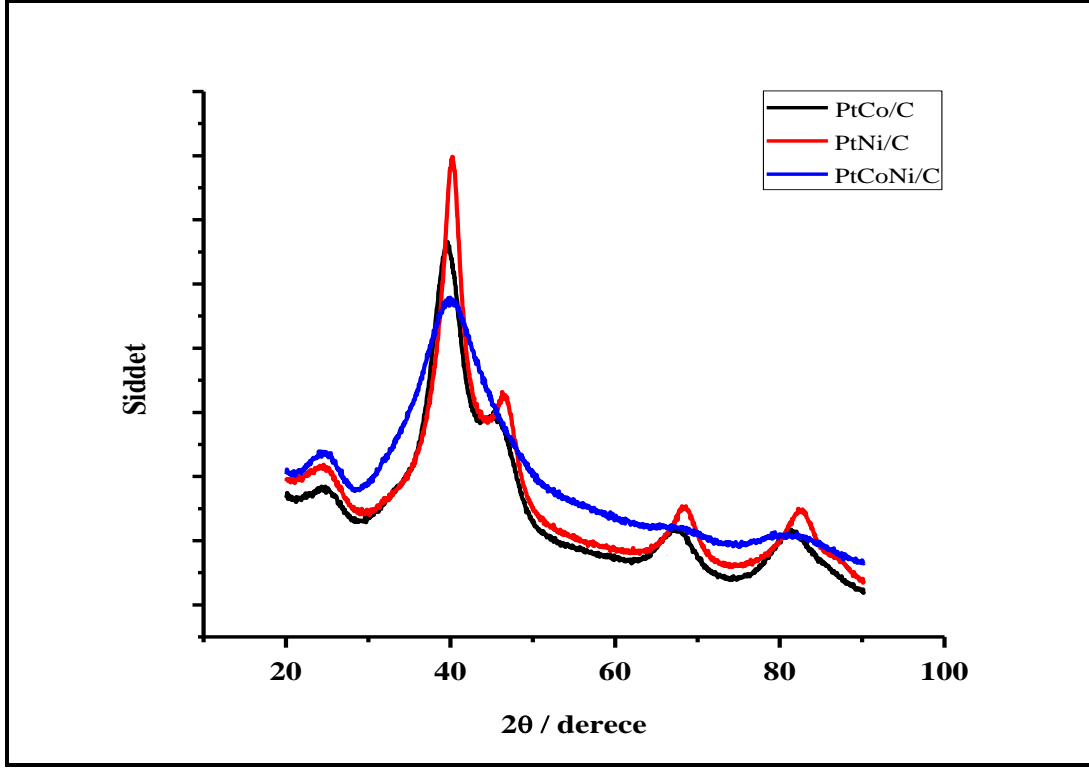
X-ışınları kırınım desenleri Bruker marka D5005 model cihaz ile elde edilmiştir. Numune yüzeyine düşen ışının açısı yaklaşık olarak $0,5^\circ$ ’dir. Elektrokatalizör tozları 2θ açısı 10° ve 90° arasında ve $0,1^\circ \text{ s}^{-1}$ tarama hızı ile incelenmişlerdir. Katalizörlerin ortalama parçacık büyüklükleri Pt (111) pikinin 2θ açısına denk gelen piklerine ait genişliklerin Scherrer denkleminde (eşitlik 2.21’den) uygulanması ile hesaplanmıştır. Bragg formülü ile de katalizörlerin atomik kafes parametreleri (eşitlik 2.19’dan) ve Pt atomlarının düzlemleri arasındaki mesafeler (eşitlik 2.20’den) hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörlere ait XRD desenleri Şekil 3.46’da görülmektedir.



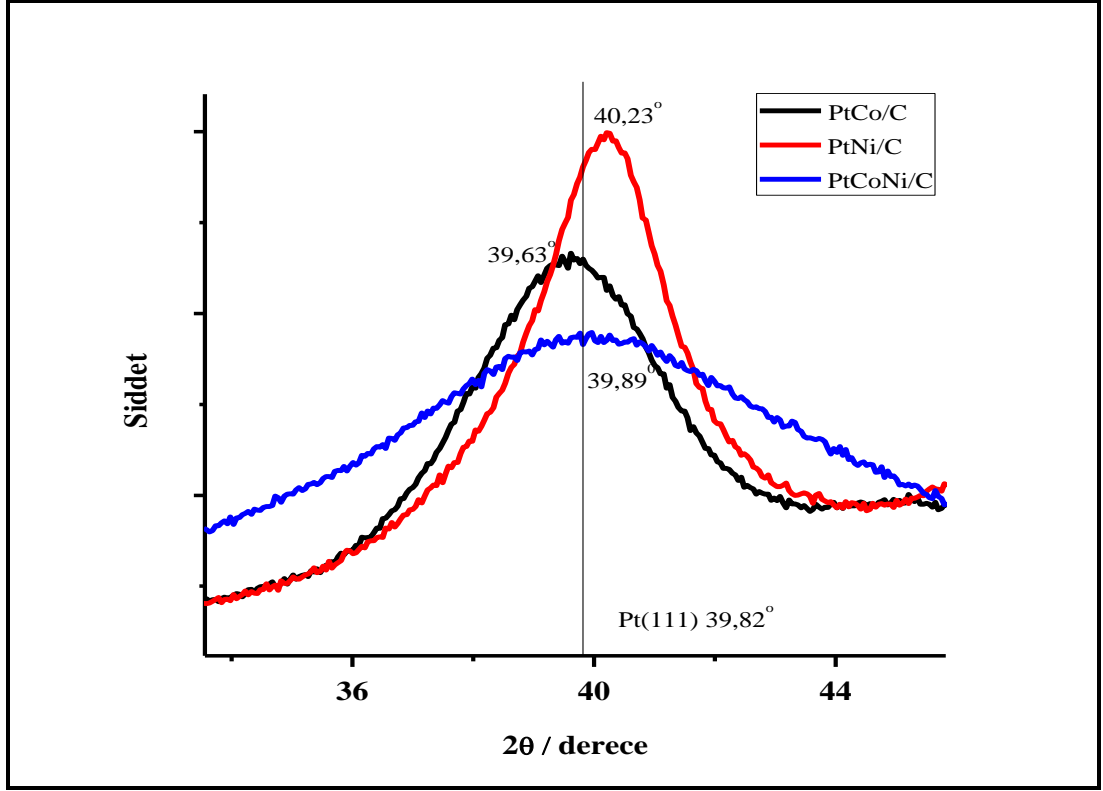
Şekil 3.46 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin XRD diyagramları ($2\theta= 10-90^\circ$).

Mikrodalga ile geliştirilmiş poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne ait XRD deseninde yüzey merkezli kübik kristal Pt'nin (111), (200), (220), (311) ve (222) yüzeylerine denk gelen 5 tane kırınım piki gözlenmektedir (Şekil 3.51). En şiddetli piki (111) yüzeyinde vermiştir. Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtNi elektrokatalizörlerinin XRD diyagramlarında (222) düzlemi dışındaki düzlemlerde Pt katalizörüne kıyasla daha az keskin pikleri görülmektedir. Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün XRD diyagramı incelendiğinde Şekil 3.52’de (111) düzleminde çok belirgin, (220) ve (311) düzlemlerinde ise çok geniş pikler vermektedir. (200) ve (222) düzlemlerinde Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörüne ait hiçbir pik görülmemektedir. Elde edilen XRD diyagramları literatür çalışmaları ile uyum içindedir [33, 132-133].



Şekil 3.47 : VulcanXC-72 destekli PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması.

Şekil 3.47'deki Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve metalli elektrokatalizörlerin karşılaştırılması incelendiğinde (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinde en yüksek pikleri PtNi/C katalizörü vermiştir. 2θ açısı yaklaşık 25° değerinde herbir katalizörün diyagramında gözlemlenen pik karbona aittir.



Şekil 3.48 : VulcanXC-72 destekli PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin (111) düzlemindeki piklerinin karşılaştırılması.

Elektrokatalizörlerin (111) düzleminde verdikleri piklerin tepe noktalarına denk gelen 2θ açıları karşılaştırıldığında Vulcan XC-72 destekli PtCo elektrokatalizörünün 2θ açısının Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne nazaran daha negatife, Vulcan XC-72 destekli PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin 2θ açısının Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne nazaran daha pozitif kaydığı Şekil 3.48’de görülmektedir. Bu durumda Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün daha çok alaşım yapısı sergilediği düşünülmektedir. Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün alaşım yapısında olmasını (111) düzlemine ait pik verileri ile hesaplanmış olan kafes parametresi Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne ait kafes parametresinden daha küçüktür. Kafes parametresindeki daralma kafes yapısına giren diğer metalin atomun yapısında yarattığı büzüşmeden kaynaklanmaktadır. PtCo/C elektrokatalizörünün (111) düzleminde verdiği pikin 2θ açısının Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne nazaran daha negatife kayması intermetalik bir yapı olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 3.9 : Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki ve üç metalli elektrokatalizörlerin XRD desenlerinden elde edilen yapı analizi.

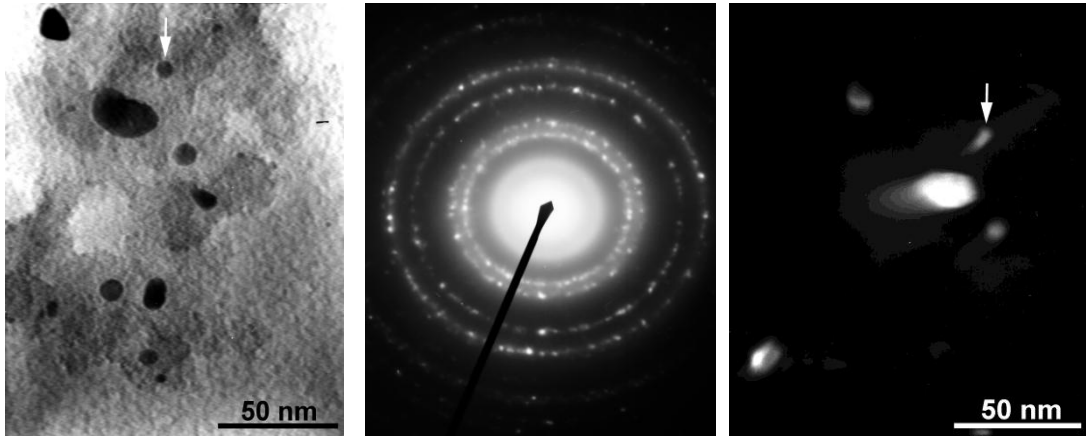
	Kafes parametresi a (Å)	Pt (111) düzlemleri arasındaki mesafe d (Å)	Ortalama parçacık büyüklüğü t (nm)	(111) pikine ait açı değeri (2θ cinsinden)
Pt/C	3,921	2,26	10,934	39,82
PtCo/C	3,939	2,27	2,737	39,63
PtNi/C	3,883	2,24	3,658	40,23
PtCoNi/C	3,915	2,26	0,939	39,89

Şekil 3.53'teki diyagramda görülen (111) düzlemindeki piklerin genişliklerinden ve 2θ açısı değerlerinden hesaplanan mikrodalga ile geliştirilmiş Poliol Yöntemi ile sentezlenmiş olan elektrokatalizörlere ait kafes parametreleri, düzlemlerarası mesafeleri ve ortalama parçacık büyüklükleri Çizelge 3.9'da verilmiştir. Ortalama parçacık büyüklükleri ile (111) düzlemine ait pikleri karşılaştırdığımızda parçacık büyüklüğü arttıkça piklerin keskinliklerinin arttığı görülmektedir.

3.2.2 TEM analizleri

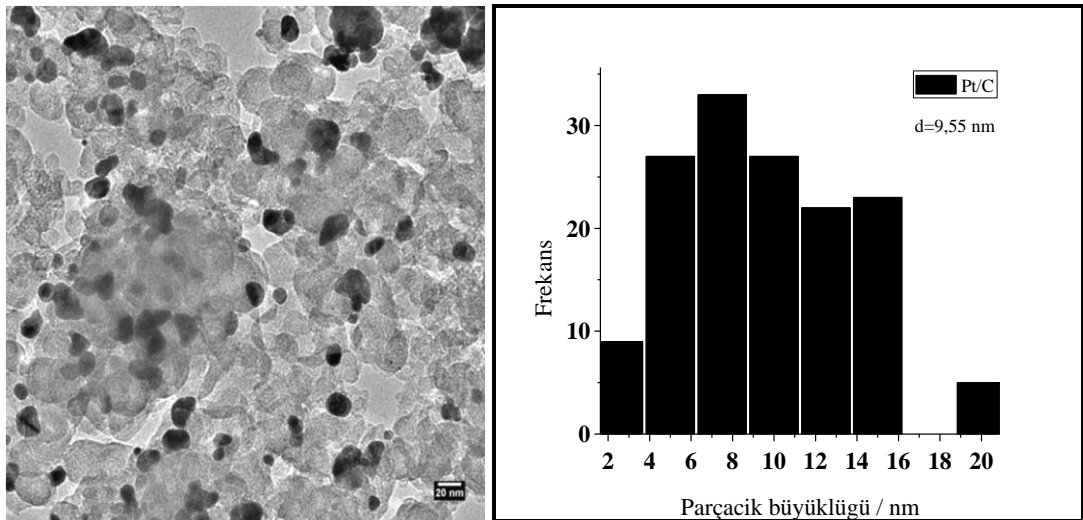
Geçirimli elektron mikroskobu ile incelemeler iki ayrı cihazda gerçekleştirilmiştir. İlk incelemelerde JEOL JEM 2000EX marka cihaz kullanılmıştır. LaB₆ flaman kullanılarak 160 kV'da numunelerin analizler yapılmıştır. İkinci incelemelerde elde edilen yüksek çözünürlükteki görüntüler JEOL JEM 2100 marka cihaz ile 200 kV potansiyel değerinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler susuz etanol de çözülerek amorf karbon film kaplı gridlere damlatılarak hazırlanmıştır.

3.2.2.1 Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün TEM analizleri



Şekil 3.49 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün difraksiyon patterni, aydınlık alan ve karanlık alan görüntüleri.

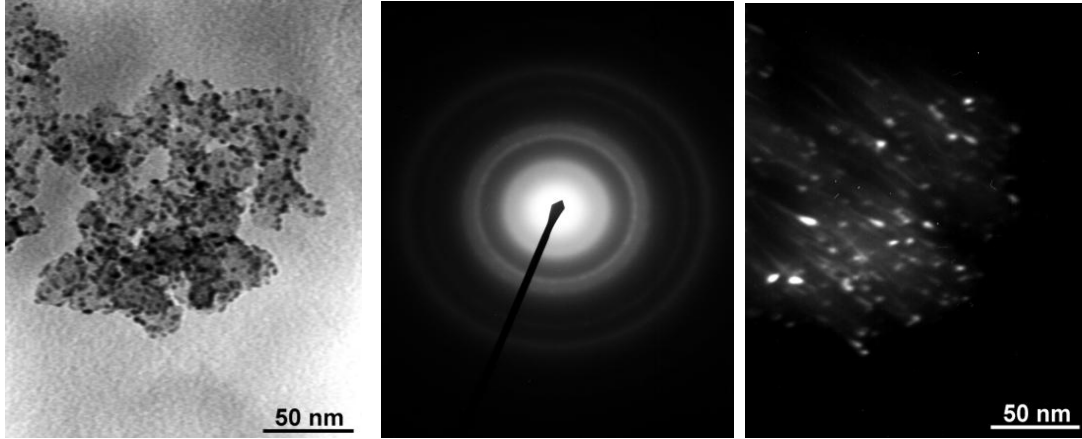
Şekil 3.49’da verilmiştir. Şekil 3.50’deki aydınlık alan görüntüsünde 347 tanecik sayılarak Şekil 3.55’deki parçacık büyüklüğü dağılım grafiği elde edilmiştir. TEM görüntülerindeki Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün parçacık büyüklükleri 2 ila 20 nm aralığında değişmektedir. Ortalama parçacık büyüklüğü karbon destekli Pt elektrokatalizörü için 9,55 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.50’deki aydınlık alan görüntülerinde birkaç yığın şeklinde parçacıklar gözlemlenmektedir. Bu parçacık kümelerinin elektrokatalizörün sentezi sırasında metal tuzlarının çözücü ile etkileşimleri sırasında veya sentez sonrası uygulanmış olan 250°C’deki ısıtma işlemi sırasında oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 3.50 : Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörünün parçacık büyüklüğü dağılımı.

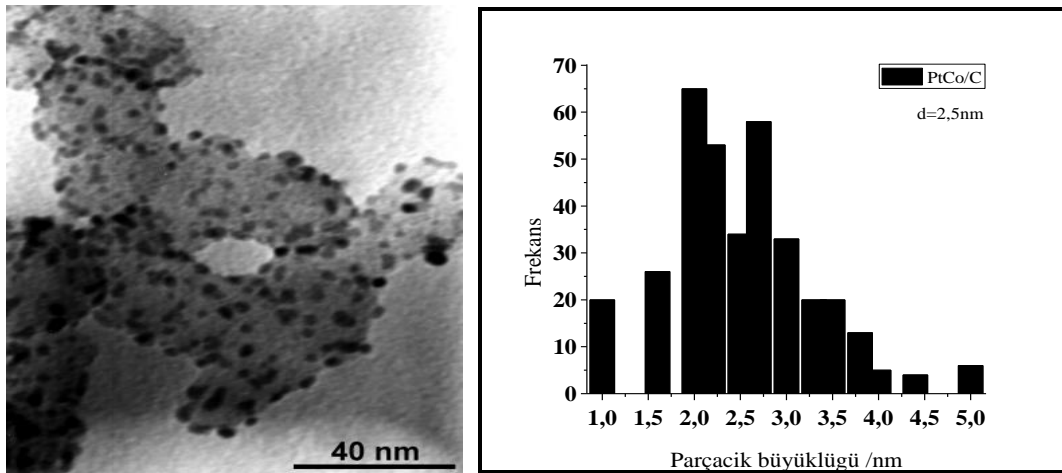
3.2.2.2 Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün TEM analizleri

Karbon destekli PtCo elektrokatalizörüne ait TEM görüntüleri Şekil 3.51’de verilmiştir. Şekil 3.52 ve 3.53’teki aydınlık alan görüntüleri incelendiğinde karbon destekli PtCo parçacıklarının çok homojen bir dağılım sergilemiş olduğu gözlemlenmektedir.

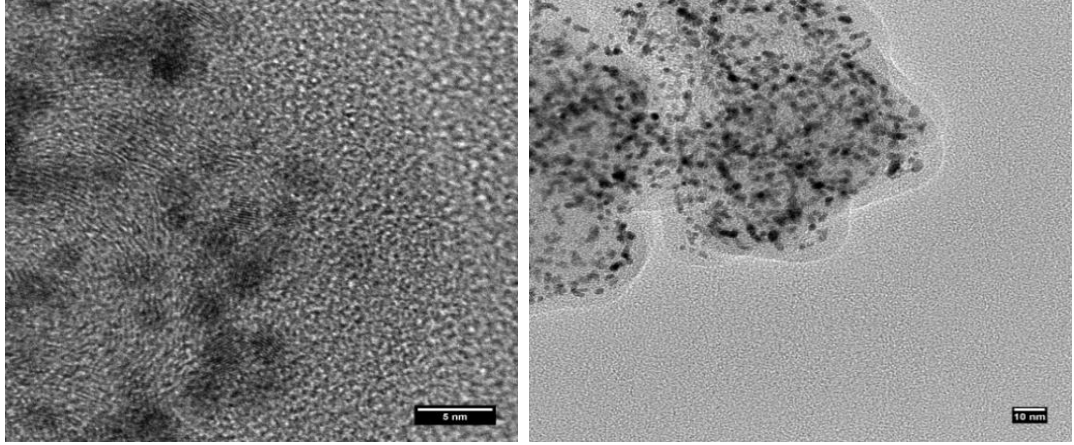


Şekil 3.51 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün aydınlık alan, difraksiyon patterni ve karanlık alan görüntüleri.

Şekil 3.52'deki aydınlık alan görüntüsündeki 357 tanecik boyutu sayılarak ortalama parçacık büyüklüğü 2,5 nm olarak hesaplanmıştır. Parçacık büyüklükleri 1-5 nm aralığındadır.



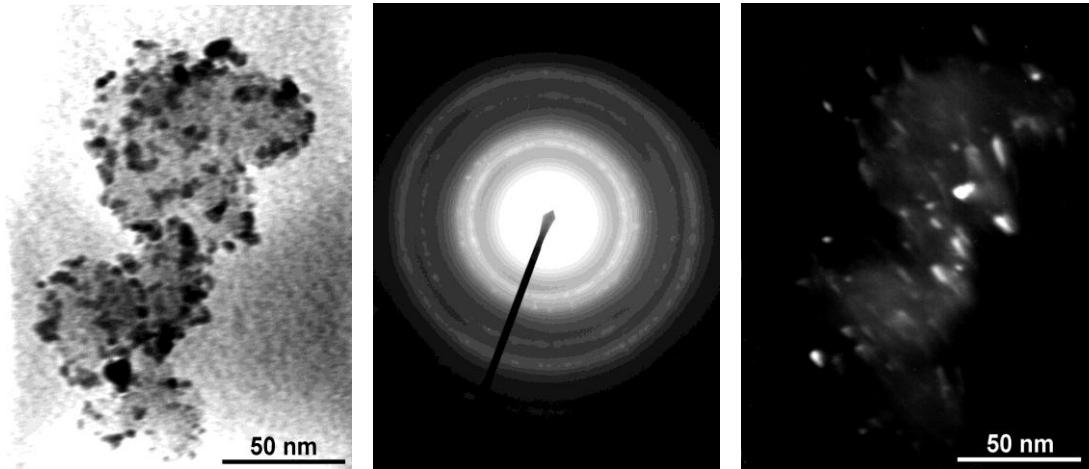
Şekil 3.52 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün TEM görüntüsü ve parçacık büyüklüğü dağılım grafiği.



Şekil 3.53 : Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün yüksek çözünürlük TEM aydınlık alan görüntüleri.

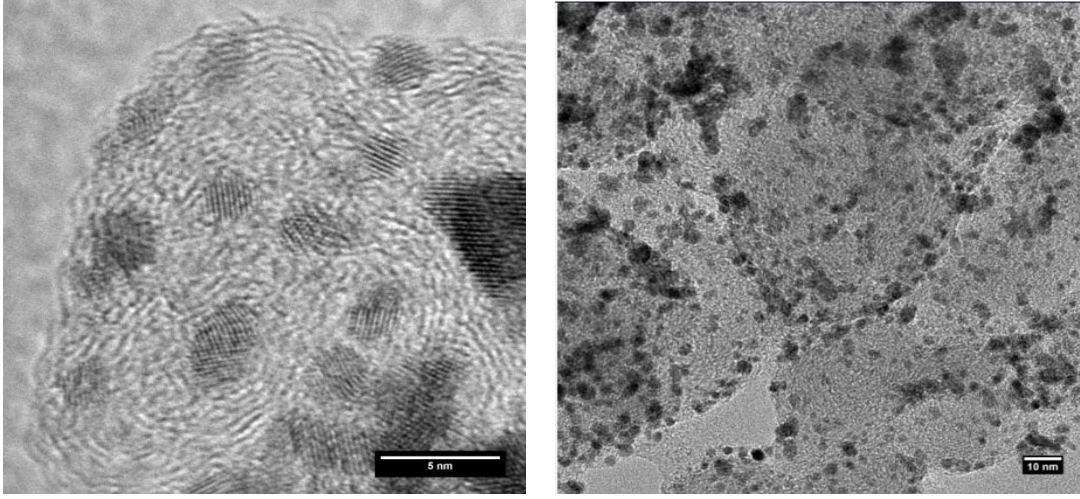
Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizör parçacıklarının hepsinin düzgün ve küresel bir yapıda oldukları Şekil 3.52 ve 3.53'teki TEM görüntülerinden gözlemlenmektedir. Sentez sırasında Pt ve Co öncü iyonlarının karbon tozları ile iyi bir çekirdeklenme gerçekleştirmiş olduğunu bu görüntüler desteklemektedir.

3.2.2.3 Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün TEM analizleri



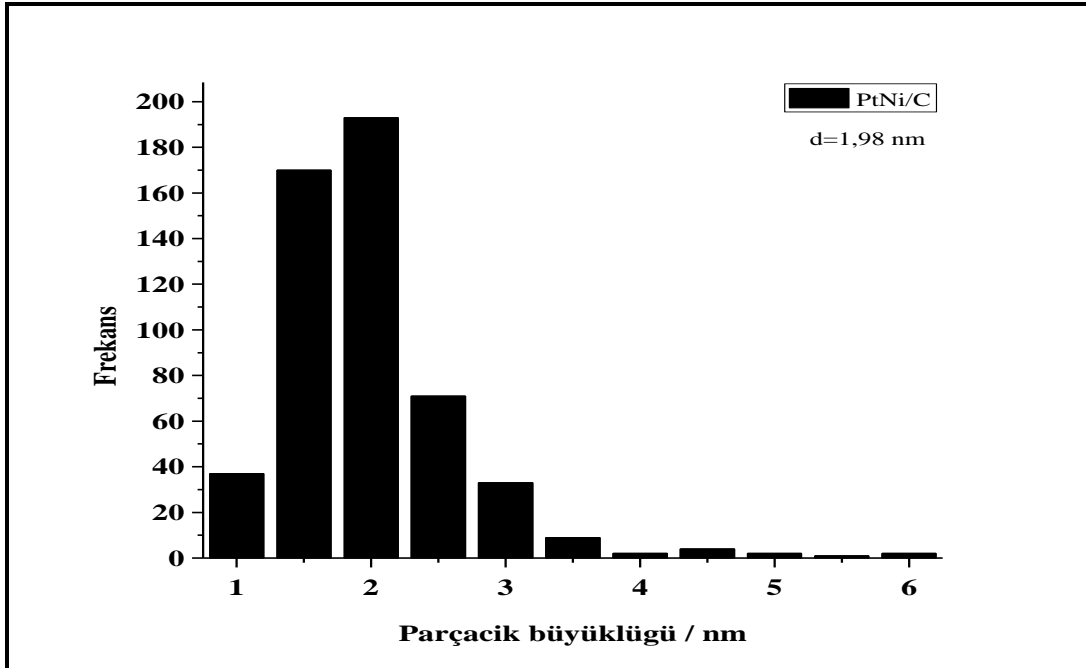
Şekil 3.54 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün aydınlık alan, difraksiyon patterni ve karanlık alan görüntüleri.

Karbon destekli PtNi elektrokatalizörüne ait TEM görüntüleri Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'de verilmiştir. Karbon destek malzemesi üzerinde homojen bir dağılım göstermektedir. PtCo katalizörüne ait TEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında parçacıkların biraz daha sıklıkla üst üste görüntü verdiği, parçacık yığınlarının oluştuğu tespit edilmiştir.



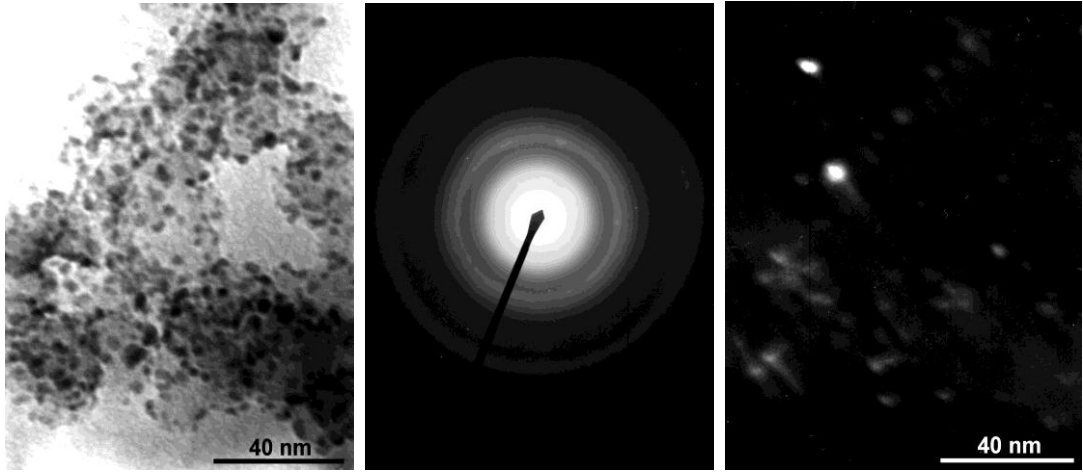
Şekil 3.55 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün TEM görüntüleri.

Şekil 3.56’da verilmiş olan aydınlık alan görüntülerinden büyüklükleri 1-6 nm arasında değişen 524 tanecik sayılarak karbon destekli PtNi katalizörünün parçacık dağılım grafiği (Şekil 3.61) elde edilmiş ve ortalama parçacık büyüklüğü 1,98 nm olarak hesaplanmıştır.



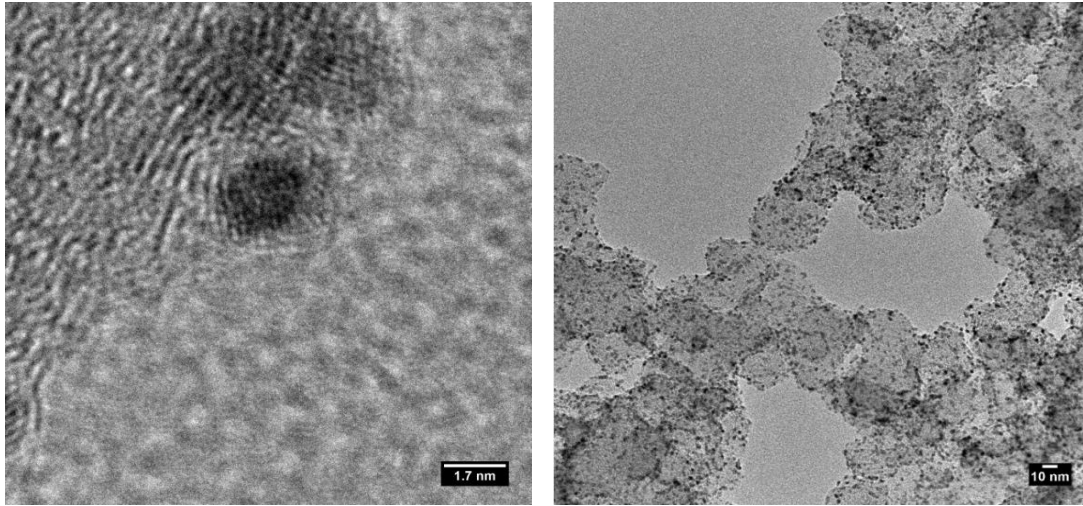
Şekil 3.56 : Vulcan XC-72 destekli PtNi katalizörünün parçacık büyüklüğü dağılım grafiği.

3.2.2.4 Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün TEM analizleri



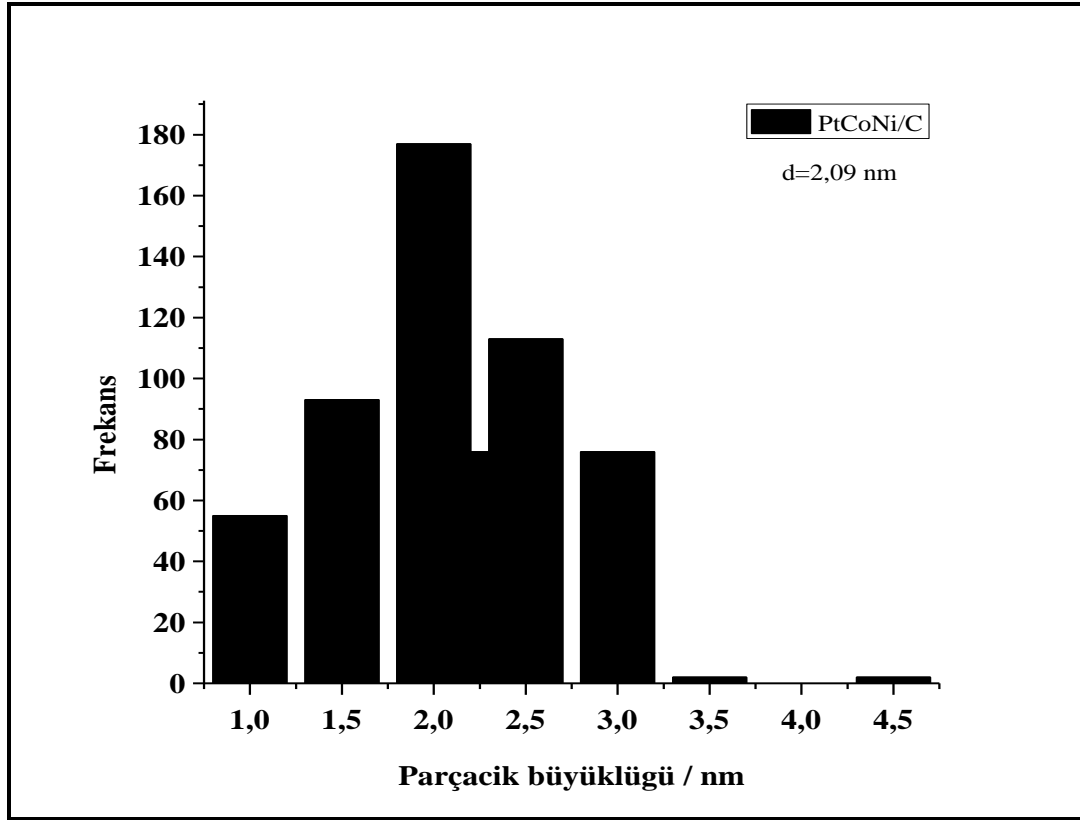
Şekil 3.57 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün a) aydınlık alan, b) difraksiyon patterni ve c) karanlık alan görüntüleri.

Karbon destekli PtCoNi elektrokatalizörüne ait TEM görüntüleri Şekil 3.57'de görülmektedir.



Şekil 3.58 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün aydınlık alan görüntüleri.

Şekil 3.58'de verilmiş olan TEM görüntüsünde 594 parçacık sayılarak parçacık dağılım grafiği (Şekil 3.59) oluşturularak, ortalama parçacık büyüklüğü 2,09 nm olarak hesaplanmıştır. Vulcan XC-72 karbon destekli PtCoNi katalizörüne ait parçacıkların büyüklüğü 1-4.5 nm aralığındadır.



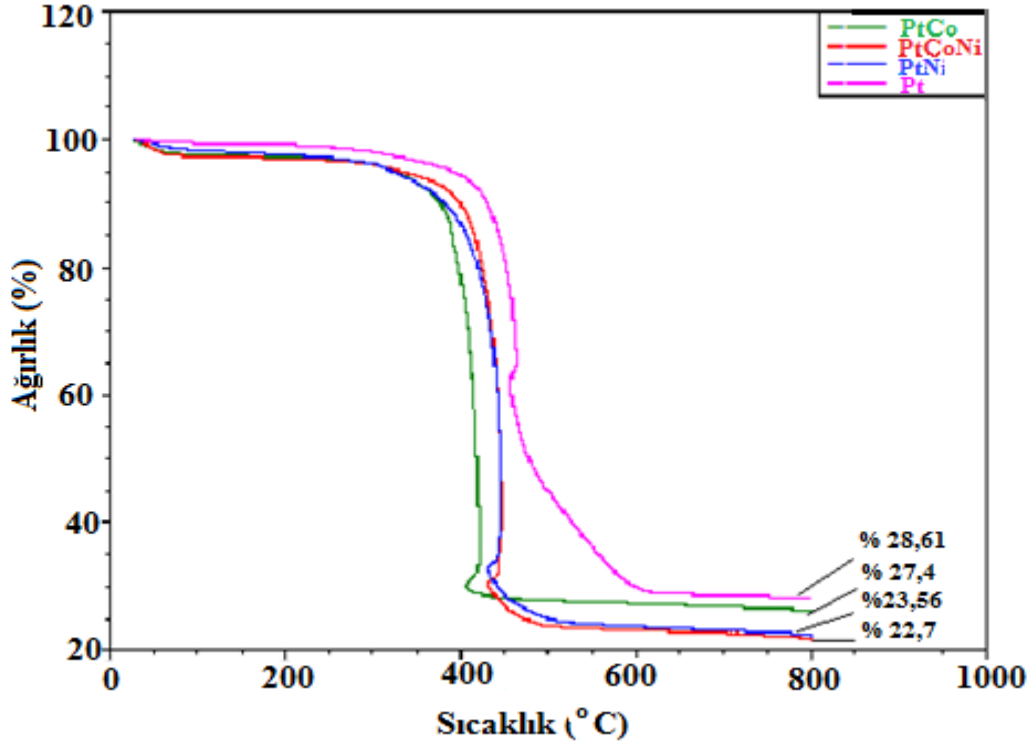
Şekil 3.59 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi katalizörünün parçacık büyüklüğü dağılım grafiği.

3.2.3 TGA analizleri

Vulcan XC-72 destekli Pt içeren elektrokatalizörlerin metal yükleri analizi termogravimetrik analiz yöntemi ile TGA/TGA TA Instruments marka SDT 2960 modeli ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör tozundan 5 mg alınarak alumina potaya yerleştirilerek 100 ml.dak^{-1} hava akışı altında 5°C.dak^{-1} ısıtma hızı ile 25°C 'den 800°C 'ye kadar yakılmıştır.

Termalgravimetrik analiz ile incelenmiş olan Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörünün kütle kaybının sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendiği grafik Şekil 3.60'ta verilmiştir. Şekil 3.60 incelendiğinde 400°C 'ye kadar kütle miktarında bir kayıp gözlenmemektedir. 400°C sıcaklığa gelindiğinde elektrokatalizörün destek malzemesi olan Vulcan XC-72 karbon tozu havanın oksijeni ile reaksiyona girerek karbondioksit oluşturmaktadır. 600°C 'den 800°C 'ye kadar kütle miktarında değişiklik olmaması tüm karbon tozunun karbondioksit gazı olarak ortamdaki uzaklaşmış olduğunu göstermektedir. 800°C 'de Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörünün kütle miktarının başlangıç kütle miktarına göre %71,39 oranında azaldığı

gözlemlenmektedir. Bu sonuca göre Vulcan XC-72 destekli Pt, PtCo, PtNi ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin metal yükü sırasıyla % 28,61, %27,4, %23,56 ve %22,7 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.60 : Vulcan XC-72 destekli Pt elektrokatalizörüne ait TGA analiz grafiği.

Termalgravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde karbon tozlarının 400°C'ye kadar kararlılıklarını korudukları görülmektedir. Teorik olarak %60 karbon tozu destekli olarak sentezlenmiş olan elektrokatalizörlerin TGA analizi sonucunda karbonun yakılması ile geriye kalan % madde miktarı, mikrodalga ile sentez aşamasında tam olarak indirgenememiş olduklarını düşündürmektedir.

4. TARTIŞMA VE GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

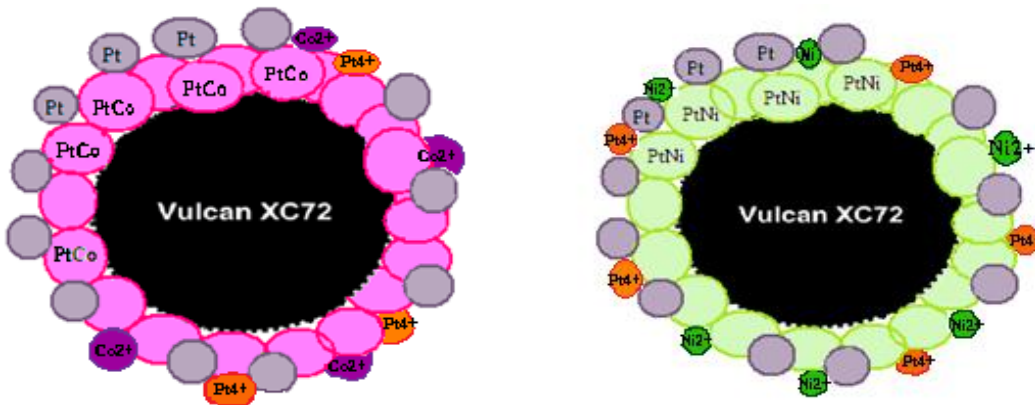
Vulcan XC-72 destekli Pt içeren iki veya üç metalli katalizör sistemleri mikrodalga teknolojisi ile geliştirilmiş poliöl yöntemi ile sentezlenmiştir. Mikrodalga teknolojisi ile klasik sentez yöntemlerine göre proses ortamında enerji kaybı meydana gelmediği bilinmektedir. Mikro dalga ile sentez yöntemini desteklemek elektrokatalizörlerin üretim maliyetlerini düşürdüğü gibi sentez süresini de kısaltmaktadır. Ayrıca mikrodalga ile çok hızlı ısıtma sağlandığından katalizörlerin çekirdeklenme aşamaları da daha hızlı gerçekleşmektedir ki bunun sonucunda birbirine daha az yapışan veya yapışmayan daha küçük nano boyutta katalizörler elde edilmiştir. TEM ölçümlerinden elde edilen görüntülerde, sentezlenmiş olan tüm katalizör taneciklerinin homojen olarak karbon tozları üzerinde dağılmış oldukları görülmektedir. TEM görüntüleri ve XRD diyagramları kullanılarak katalizörlerin parçacık büyüklükleri 1-9,55 nm aralığında hesaplanmıştır. Karbon tozu destekli Pt katalizörünün tanecik boyutu 9,55 nm ile diğer katalizör tozlarından daha büyük tanecik büyüklüğüne sahip olarak bulunmuştur. Oysa sentezlenmiş olan iki ve üç metalli katalizörlerin tanecik boyutları çok daha küçüktür. Bu olguyu, ikili veya üçlü metal içeren katalizörlerin sentezleri sırasında Pt tuzundan önce diğer geçiş metallerinin tuzlarının sentez ortamına eklenmesi ile açıklayabiliriz. Geçiş metali tuzlarının platine göre daha küçük indirgenme potansiyellerine sahip olmaları nedeniyle daha hızlı indirgenerek daha hızlı çekirdeklenme gerçekleştirmiş olmaları [91,96,98] sadece daha küçük boyutta taneciklerin elde edilmesini sağlamakla kalmayıp aynı zamanda katalizör tozunun topaklanmasını önlemişlerdir. TEM ölçümlerinde herbir katalizör tozuna ait karanlık alan görüntülerinin elde edilmiş olması, sentezlenmiş olan katalizörlerin kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak kırınım diyagramlarına ait görüntülerdeki en içteki halkanın genişliği ve içinin aydınlık olması da amorf yapıya kaymayı göstermektedir. Yüksek çözünürlükte elde edilmiş olan TEM görüntülerinde ise elektrokatalizörlere ait yapılarıdaki düzlemsel yönelmeler tek bir yöne doğrudur. Bu sonuç da elde edilmiş

olan katalizörlerin çekirdek-kabuk yapısında olmadıklarını göstermektedir. Buna karşılık XRD sonuçları çözünmüş toz olarak davrandıklarını göstermektedir.

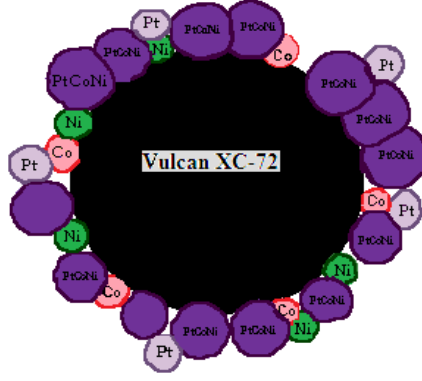
Çizelge 4.1 : Çeşitli karakterizasyon sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

	TGA(metal yükü %)	TEM'den hesaplanan tanecik boyutları (nm)	XRD'den hesaplanan tanecik boyutları (nm)
Pt/C	28,6	9,6	10,9
PtCo/C	27,4	2,5	2,7
PtNi/C	23,6	2,0	3,7
PtCoNi/C	22,7	2,1	0,9

Çizelge 4.1'de TGA analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TGA sonuçlarından her bir katalizör için elde edilen metal yüklerinin başlangıçtaki metal yükü olan %40'dan küçük olması nedeniyle, indirgeme reaksiyonlarının deneysel olarak öngörülen sürede ve sıcaklıkta tamamlanmadığı düşünülmektedir. İki farklı yöntemle (XRD ve TEM) birim alanda hesaplanan tanecik boyutları hemen hemen uyumludur. XRD, TEM ve TGA analizleri sonuçları dikkate alınarak önerilen yapı modelleri Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. TGA sonuçlarına göre indirgenmenin tamamlanmadığı gözönüne alınarak indirgenmemiş metal iyonlarının yapıda buldukları düşünülmektedir. Çok küçük boyutta taneciklere sahip olmalarından ve/veya amorf yapıda olmalarından dolayı bu indirgenmemiş iyonlar XRD ve TEM analizlerinde pik ve görüntü vermemişlerdir.



Şekil 4.1 : Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtNi elektrokatalizörleri için önerilen yapılanma modelleri.



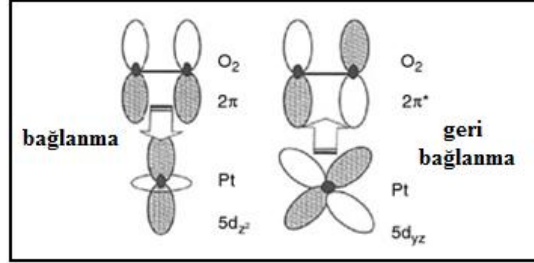
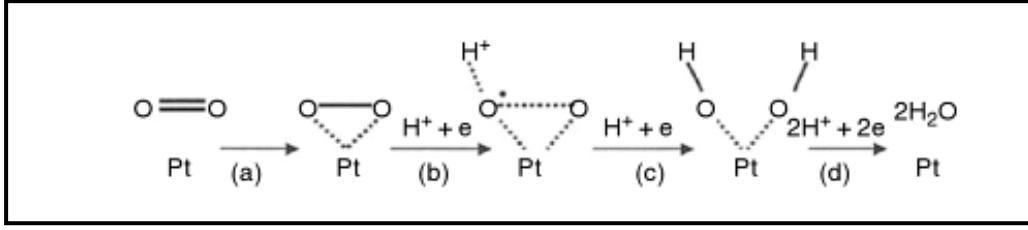
Şekil 4.2 : Vulcan XC-72 destekli PtCoNi elektrokatalizörü için önerilen yapılanma modeli.

Sentez ortamındaki indirgenme oranını arttırmak amacıyla sentez sıcaklığının ve/veya sentez süresinin biraz daha arttırılması gerektiği düşünülmektedir. Ancak bu durum, katalitik aktivite birim alan ve birim platin miktarı için hesaplandığından, kinetik incelemeyi etkilememektedir.

Döngülü voltammetri yöntemi ile incelenen elektrokatalizörlerin aktif yüzey alanları hesaplanmıştır. Vulcan XC-72 destekli PtCo ve PtCoNi elektrokatalizörlerinin en yüksek aktif yüzey alanlarına sahip oldukları bulunmuştur. Karbon destekli Pt katalizörünün aktif yüzey alanına kıyasla diğer iki ve üç metalli katalizör sistemlerinin daha büyük aktif yüzey alanlarına sahip olması sistemlerindeki geçiş metallerinin varlığına bağlanmaktadır.

Karbon destekli Pt içeren elektrokatalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri döner disk elektrotlar ile 0,1M HClO₄ destek elektrolit içerisinde incelenmiştir. Elde edilen voltamogramların incelenmesi sonucunda en yüksek değişim akım yoğunluğunu PtCo/C katalizörünün sergilediği görülmüştür. PtCo/C katalizörünü sırasıyla Pt/C, PtNi/C ve PtCoNi/C izlemiştir.

İkili veya üçlü metal katalizörlerin, oksijenin indirgenme reaksiyonu için platinden daha yüksek aktivite göstermelerini aşağıdaki model üzerinde açıklayabiliriz (Şekil 4.3):



Şekil 4.3 : Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu şematik gösterimi.

Teorik çalışmalar Pt alaşım katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin Pt'nin 5d orbitalinin elektronik yoğunluğu ile belirlendiğini göstermektedir[133]. Adsorpsiyon prosesi boyunca O_2 molekülünün π orbitalinin Pt'nin boş d_z^2 orbitali ile etkileşime girdiği, Pt'nin kısmen dolu olan d_{xz} ve d_{yz} orbitalinden O_2 'nin moleküler orbitali π^* 'a geri bağlanmaktadır. Pt'nin geçiş metalleri ile alaşım oluşturması sonucunda d bandı boşluklarının artması ile güçlü metal- O_2 etkileşimleri oluşmaktadır. Bu etkileşim O-O bağlarını zayıflatarak, bağın kırılmasına ve ardından O ile çözeltideki H^+ arasında bağ oluşumuna neden olmaktadır [134]. Metalin elektronik yapısının yanında metalin atomları arasındaki mesafeleri (oksijenin adsorpsiyonunu ve O-O bağlarının kırınımına etki etmesi) gibi geometrik faktörler de oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun katalitik aktivitesine etki etmektedir. Bu da oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Elde edilmiş olan Vulcan XC-72 destekli PtCo katalizörünün Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörüne kıyasla neden daha iyi bir oksijenin indirgenmesi reaksiyonu katalizörü olduğunu Pt-Co atomları arasındaki bu etkileşim ile açıklamak mümkündür.

Difüzyon kontrollü limit akım bölgesindeki oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kütle aktiviteleri incelendiğinde ise genel olarak $PtCoNi \geq PtCo/C > PtNi/C > Pt/C$ olarak gözlemlenmiştir. Elektrokatalizörlerin kinetik incelemeleri sonucunda sentezlenmiş olan bütün katalizörlerin oksijenin indirgenmesinde elektron transfer sayıları 4-4,8 aralığında bulunmuştur. Yüksek yüzey alanına sahip elektrokatalizörlerde genellikle elektron transfer sayısı 4'ten büyük olmaktadır. Elektron transfer sayıları hesaplanırken çözelti içindeki oksijenin difüzyon katsayısı ile viskozite değerleri

kullanılmaktadır. Nano boyutlarda gözeneklere sahip elektrokatalizör sistemlerinde transfer prosesi biraz daha karmaşıktır ve oksijenin difüzyon katsayısı ve viskozitesi değerleri çözelti içindeki değerlerden farklılık gösterebilmektedir. Bu sebeple elde edilen elektron transfer sayıları 4'ten büyük hesaplanabilmektedir[104,135-137].

Etanol ve HClO₄ elektrolit içerisinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu incelenen katalizör sistemlerinin hepsinde alkol oksidasyonu gözlenmiştir. Düşük konsantrasyonda alkolün bulunduğu elektrolitte Pt/C katalizörü en düşük aktiviteyi ve oksidasyon pik akım yoğunluğunu gösterirken ardından PtCo(3:1)/C ve PtNi(3:1)/C katalizörleri daha yüksek pik akım yoğunlukları göstermişlerdir. En yüksek aktiviteyi ise PtCoNi(2:1:1)/C elektrokatalizörü göstermiştir. Bu katalizörlerin anot uygulamaları için de elverişli oldukları düşünülmektedir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında etanolün yükseltgenmesi reaksiyonu için inceleneceklerdir.

Bu doktora çalışması sırasında mikrodalga teknolojisi ile geliştirilmiş olan poliol ile sentez yöntemi, elde edilen bulgular neticesinde daha da geliştirilerek daha yüksek aktivitelere oksijenin indirgenmesi reaksiyonu elektrokatalizörleri elde edilmeye çalışılacaktır. Elde edilmiş olan katalizörlerin etanolün ve/veya metanolün yükseltgenmesi reaksiyonu elektrokatalizörleri olarak aktiviteilerinin incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Adzic, R.**, 1998: Recent Advances in the Kinetics of Oxygen Reduction. *Electrocatalysis*; Lipkowski, J., Ross, P. N., Eds.; Wiley-VCH: New York; pp. 197.
- [2] **Markovic, N.M., Schmidt, T.J., Stamenkovic, V., Ross, P.N.**, 2001: Oxygen reduction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. *Fuel cells*, Vol. **1**, no. 2. pp. 105-116.
- [3] **Gottesfeld, S.; Zawodzinsk, T. A.**, 1997: Polymer Electrolyte Fuel Cells. In *Advances in Electrochemical Science and Engineering*; Alkire, R. C., Gerischer, H., Kolb, D. M., Tobias, C. W., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Vol. **5**, pp. 195.
- [4] **Chen, S.L.; Kucernak, A.**, 2004: Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: Oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. **108**, no.10, pp. 3262-3276.
- [5] **Feldheim, D.L.**, 2002: *Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, ed. D. L. Feldheim and C. A. Foss, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [6] **Turkevich, J., Kim, G.**, 1970: Palladium-preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science*, Vol. **169**, pp. 873–879.
- [7] **Ahmadi, T.S., Wang, Z.L., Green, T.C., Henglein, A., El- Sayed, M.A.**, 1996: Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science*, Vol. **272**, no.5270, pp. 1924–1926.
- [8] **Esumi, K., Suzuki, A., Yamahira, A., Torigoe, K.**, 2000: Role of poly(amidoamine) dendrimers for preparing nanoparticles of gold, platinum, and silver. *Langmuir*, Vol. **16**, no. 6, pp. 2604–2608.
- [9] **Huang, W., Tang, X., Wang, Y., Koltypin, Y., Gedanken, A.**, 2000: Selective synthesis of anatase and rutile via ultrasound irradiation. *Chem. Commun.*, no.15, pp. 1415–1416.
- [10] **Yu, J.C., Yu, J., Ho, W., Zhang, L.**, 2001: Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.*, no.19, pp.1942–1943.
- [11] **Yin, Y., Xu, X., Zhang, Z.**, 1998: Synthesis of cadmium sulfide nanoparticles in situ using gamma-radiation. *Chem. Commun.*, no.16, pp. 1641–1642.
- [12] **Mallik, K., Mandal, M., Pradhan, N., Pal, T.**, 2001: Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: A photochemical approach for the preparation of "core-shell" type structures. *Nano Lett.*, Vol. **1**, no.6, pp. 319–322.

- [13] **Zhou, Y., Wang, C.Y., Zhu, Y.R., Chen, Z.Y.**,1999: A novel ultraviolet irradiation technique for shape-controlled synthesis of gold nanoparticles at room temperature. *Chem. Mater.*, Vol. **11**, no.9, pp. 2310–2312.
- [14] **Soulantica, K., Maisonnat, A., Fromen, M.C., Casanove, M.J., Lecante, P., Chaudret, B.**, 2001: Synthesis and self-assembly of monodisperse indium nanoparticles prepared from the organometallic precursor [In(eta(5)-C5H5)]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. **40**, no.2, pp. 448–451.
- [15] **Esumi, K., Tano, T., Meguro, K.**, 1989: Preparation of organopalladium particles from thermal-decomposition of its organic-complex in organic-solvents. *Langmuir*, Vol. **5**, no.1, pp. 268–270.
- [16] **Klabunde, K.J., Li, Y.X., Tan, B.J.**, 1991: Solvated metal atom dispersed catalysts *Chem. Mater.*, Vol **3**, no.1, pp. 30–39.
- [17] **Reetz, M.T., Helbig, W.**, 1994: Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **116**, no.16, pp. 7401–7402.
- [18] **Komarneni, S., Li, D., Newalker, B., Katsuki, H., Bhalla, A.S.**, 2002: Microwave-polyol process for Pt and Ag nanoparticles. *Langmuir*, Vol.**18**, no.15, pp. 5959–5962.
- [19] **Komarneni, S., Roy, R., Li, Q.H.**, 1992: Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders . *Mater. Res. Bull.*, Vol. **27**, no.12, pp. 1393–1405.
- [20] **Komarneni, S., Li, Q.H., Roy, R.**, 1994: Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. *J. Mater. Chem.*, ,Vol. **4**, No.12, pp. 1903–1906.
- [21] **Url-1** <[http:// www.fueleconomy.gov/feg/fcv_PEM.shtml](http://www.fueleconomy.gov/feg/fcv_PEM.shtml)>, alındığı tarih 29.01.2011.
- [22] **Url-2** <<http://www.physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>>, alındığı tarih 29.01.2011.
- [23] **Barbir, F.**, 2005: *PEM Fuel Cells:Theory andPractice*. Spec. Publ. Elsevier Academic Press, pp.33-50 Eds.; Dorf, R.C., Oxford.
- [24] **Bönnemann, H., Braun, G., Brijoux, W., Brinkmann, R., Schulze Tilling, A., Seevogel, K., Siepen, K.**, 1996: Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants :Preparation and use as catalysts precursors. *J. Organomet. Chem.*, Vol. **520**, no. 1-2 , pp. 143-162.
- [25] **Bönnemann, H., Brijoux, W.**, 1995. Catalytic active metal powders and colloids, in *Active metals: Preparation, characterization, applications*, pp. 339-378, Eds. VCH, Weinheim, Germany.
- [26] **Bönnemann, H., Richards, R.M.**, 2001: Nanoscopic metal particles-synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. **2001**, no. 10 , pp. 2455-2480.

- [27] **Bönnemann, H., Brinkmann, R., Britz, P., Endruschat, U., Mörtel, R., Paulus, U.A., Fedmeyer, G.J., Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A., Behm, R.J.**, 2000: Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, Vol. **3**, pp. 199-206.
- [28] **Yang, H., Alonso-Vante, N., Leger, J.M.**, 2004: Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes. *Journal Of Physical Chemistry B*, Vol. **108**, no.6, pp.1938-1947.
- [29] **Yang, H; Vogel, W; Lamy, C.**, 2004: Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction . *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. **108**, no. 30, pp.11024-11034.
- [30] **Anastasijevic, N.A., Dimitrijevic, Z.M., Adzic, R.R.**, 1986: Oxygen reduction on a ruthenium electrode in acid electrolytes. *Electrochimica Acta*, Vol. **31**, no.9, pp.1125-1130.
- [31] **Kadirgan, F., Kannan, A. M., Atilan, T., Beyhan, S., Ozenler, S. S., Suzer, S., Yörür, A.**, 2009: Carbon supported nano-sized Pt-Pd and Pt-Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Int. Journal of Hydrogen*, Vol.**34**, no.23, pp.9450-9460.
- [32] **Hwang, B.J., Kumar, S.M.S., Chen, C., Monalisa, H., Cheng, M.Y., Liu, D.G., Lee, J.F.**, 2007: An investigation of structure catalytic activity relationship for Pt-Co/C bimetallic nanoparticles toward the oxygen reduction. *J. Phys. Chem.*, Vol. **111**, pp. 15267-15276.
- [33] **Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., Watanabe, M.**, 1999: Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **146**, pp.3750-3756.
- [34] **Paulus, U.A., Wokaun, A. Scherer, G.G.**, 2002: Oxygen reduction on carbon supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *J. Phys. Chem.*, Vol. **106** pp. 4181-4191.
- [35] **Travitsky, N. Ripenbein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein L., Peled, E.**, 2006: Pt-, PtNi- and PtCo- supported catalysts for oxygen reduction PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, Vol. **161** pp. 782-789.
- [36] **Paulus, U.A., Wokaun, A., Scherer, G.G., Schmidt, T.J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V., Markovic, N.M., Ross, P.N.**, 2002: Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *J. Phys. Chem.*, Vol. **106** pp. 4181-4191.
- [37] **Markovic, N.M., Schmidt, T.J., Stamenkovic, V., Ross, P.N.**, 2001: Oxygen reduction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. *Fuel cells*. Vol. **1**, no. 2. pp. 105-116.
- [38] **Goia, D., Lopez, M., Sau, T.K., Jitianu, M-O.**, 2006: Method for manufacture of noble metal alloy catalysts and catalysts prepared therewith. *US Patent App. Publication*, No: **US 2006/0094597 A1**.
- [39] **Jalan, V.M.**, 1992. Cathode alloy electrocatalysts. *US Patent*, No: **5,079,107**.

- [40] **Lee, S-H., Pak, C-H., Chang, H., Shin, J.-K.**, 2004. Catalysts for cathode in fuel cell. *US Patent App. Publication*, No: **US 2004/0161641 A1**.
- [41] **Mao, S.S., Mao, G.**, 2005. Supported nanoparticle catalyst. *US Patent App. Publication*, No: **US 2005/0009696 A1**.
- [42] **Stamenkovic, V., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G., Ross, P.N., Lucas, C.A., Markovic, N.M.**, 2007: Breakthrough research on platinum-nickel alloys. *ALS News* , Vol. **273**, pp. 493.
- [43] **Bock, C., Paquet, C., MacDougall, B.**, 2004. Platinum based nano-size catalysts. *US Patent App. Publication*, No: **US 2004/0087441 A1**.
- [44] **Campbell, S.A.**, 2004. Platinum alloy catalysts for electrochemical fuel cells. *US Patent App. Publication*, No: **US 2004/0247990 A1**, dated 09.12.2004.
- [45] **Barbaro, P., Bert, P., Bianchini, C., Giambastiani, G., Tampucci, A., Vizza, F.**, 2006. Catalysts based on cobalt and its alloys, their preparation and use and fuel cells containing them. *World Intellectual Property Organization*, No: **WO 2006/ 008319 A2**, dated 26.01.2006.
- [46] **Antolini, E., Lopes, T., Gonzales, E.R.**, 2008: An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **461**, pp 253-262.
- [47] **Ramos-Sanchez, G., Yee-Madeira, H., Solorza-Feria, O.**, 2008: PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. **33**, pp. 3596-3600.
- [48] **Jeng, K.-T., Chien, C.-C.**, 2008. Method of fabricating platinum alloy electrocatalysts for membrane fuel cell applications. *US Patent App. Publication*, No: **US 2008/0020924 A1**, dated 24.01.2008.
- [49] **Luczak, F.J., Landsman, D.A.**, 1987. Ordered ternary fuel cell catalysts containing platinum and cobalt and method for making the catalysts. *US Patent*, No: **4,677,092**.
- [50] **Beard, B.C., Ross, P.N.**, 1990: The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **137**, no. 11, pp. 3368-3374.
- [51] **Mukerjee, S., Srinivasan, S.**, 1993: Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, Vol.**357**, no.1-2, pp.201-224.
- [52] **Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M.P.**, 1995: Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. *J. Electrochem. Soc.*, Vol.**142**, pp.1409–1422.
- [53] **Mukerjee, S., Srinivasan, S.**, 2003: O₂ reduction and structure-related parameters for supported catalysts. In Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. *Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications*. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [54] **Kinoshita, K.**, 1992: *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley&Sons, New York.

- [55] **Markovic, N.M., Gasteiger, H.A., Ross, P.N.**, 1997: Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **144**, pp.1591-1597.
- [56] **Bonet, F., Delmas, V., Grugeon, S., Herrera Urbina R., Silvert, P.-Y., Tekaiia-Elhsissen K.**, 1999: Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *NanoStructured Materials*, Vol. **11**, No. 8, pp. 1277–1284.
- [57] **Maillard F., Martin, M., Gloaguen, F., Leger, J.M.**, 2002: Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition. *Electrochimica Acta*, Vol. **47** pp. 3431-3440.
- [58] **Li, Xiang., Chen, W.X., Zhao, J., Xing, W., Xu, Z.D.**, 2005: Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidization. *Carbon*, Vol. **43**, pp. 2168-2174.
- [59] **Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M., Tsuji, T.**, 2005: Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. *Chem. Eur. J.*, Vol. **11**. pp. 440-452.
- [60] **Couto, G.G., Klein, J.J., Schreiner, W.H., Mosca, D.H., Oliveira, A.J.A., Zarbin, A.J.G.**, 2007: Nicel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of colloid and interface science*, Vol. **311**. pp. 461-468.
- [61] **Chinnasamy, C.N., Jeyadevan, B., Shinoda, K., Tohji, K.**, 2003: Polyol-process-derived CoPt nanoparticles: Structural and magnetic properties. *Journal of applied physics*, Vol. **93**. pp. 7583-7585.
- [62] **Hinotsu, T., Chinnasamy, C.N., Shinoda, K., Tohji, K.**, 2004: Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process. *Journal of applied physics*, Vol. **95**. No. 11. pp. 7477-7479.
- [63] **Yu, K., Kim, D.J., Chung, H.S., Liang, H.**, 2003: Dispersed rodlike powder synthesized by modified polyol process. *Materials Letters*, Vol. **57**, pp. 3992-3997.
- [64] **Chow, G-M., Kurihara, L.K., Schoen, P.E.**, 1998. Nanostructured metallic powders and films via an alcoholic solvent process. *US Patent*, No: **US 5,759,230**.
- [65] **Huang, M., Li, L., Guo, Y.**, 2009 Microwave heated polyol synthesis of Pt₃Te/C catalysts. *Electrochimica Acta*, Vol. **54**, pp. 3303-3308.
- [66] **Liang Y., Zhang, H., Tian, Z., Zhu, X., Wang, X., Yi, B.**, 2006: Synthesis and structure activity relationship exploration of carbon-supported PtRuNi nanocomposite as a CO-Tolerant Electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. *J. Phys. Chem.*, Vol. **110**. pp. 7828-7834.
- [67] **Nagaveni, K., Gayen, A., Subbana, G.N., Hedge, M.S.**, 2002: Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **12**, pp. 3147-3151.

- [68] **Nekooi, P., Amini, M.K.**, 2010: Effect of support type and synthesis conditions on the oxygen reduction activity of Ru_xSe_y catalyst prepared by the microwave polyol method. *Electrochimica Acta*, Vol.**55**, pp 3286-3294.
- [69] **Ying, Z., Shengming, J., Guanzhou, Q., Min, Y.**, 2005: Preperation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product. *Materials Science and Engineering B*, Vol.**122**, pp. 222-225.
- [70] **Li, B., Xie, Y., Changzheng, W., Li, Z., Zhang, J.**, 2006: Selective synthesis of cobalt hydroxide carbonate 3D architectures and their thermal conversion to cobalt spinel 3D superstructures. *Materials Chemistry and Physics*, Vol.**99**, pp. 479-486.
- [71] **Li, D., Komarneni, S.**, 2006: Microwave-assisted polyol process for synthesis of Ni nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **89**, no.5, pp. 1510-1517.
- [72] **Deivaraj, T.C., Chen, W., Lee, J.Y.**, 2003: Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol. *J. Mater. Chem.*, Vol.**13**, pp.2555-2560.
- [73] **Wakabayashi, N., Takeichi, M., Uchida, H., Watanabe, M.**, 2005: Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni alloy electrodes. *J. Phys. Chem.*, Vol. **109**, pp. 5836-5841.
- [74] **Toda, T., Igarashi, H., Watanabe, M.**, 1998: Role of electronic property of Pt and Pt alloys on electrocatalytic reduction of oxygen. *J. Electrochem. Soc.*, Vol.**145**, pp. 4185-4188.
- [75] **Toda, T., Igarashi, H., Watanabe, M.**, 1999: Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. **460**, pp. 258-262.
- [76] **Stamenkovic, V.R., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G., Ross, P.N., Lucas, C.A.**, 2007: Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.*, Vol.**6**, pp.241-7.
- [77] **Norskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T.**, 2004: Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J Phys Chem B*, Vol.**108**, pp.17886-17892.
- [78] **Wang, J.X., Markovic, N.M., Adzic, R.R.**, 2004: Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects. *J. Phys. Chem. B*, Vol.**108**, pp.4127-4133.
- [79] **Liu, H., Xia, D., Zhang, J.**, Platinum-based Alloy Catalysts for PEM Fuel Cells. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, pp. 636-637. 2008 Springer Ed Zhang, J., London.
- [80] **Sarı, S.**, 2004. Metanolle Çalışan Yakıt Pilleri İçin Metanolle Reaksiyon Vermeyen Oksijen Redüksiyon Katalizörünün Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [81] **Paulus, U.A., Wokaun, A., Scherer, G.G., Schmidt, T.J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V.**, 2002: Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *J Phys Chem B*, Vol.**106**, pp.4181-91.

- [82] **Beyhan, S.**, 2010. Synthesis and Characterization of Nanoparticles For Ethanol Oxidation In Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC), *PhD Thesis*, ITU, Istanbul.
- [83] **Lobato, J., Rodrigo, M.A., Linares, J.J., Scott, K.**, 2005: Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, Vol.157, no. 1, pp.284-292.
- [84] **Carl C. Koch**, *Nanostructured materials processing, properties and potential applications*, Noyes Publications, William Andrew publishing Norwich, New York, USA, pp.12-14.
- [85] **Bock, C., Halvorsen, H., MacDougall, B.**, 2008: Platinum-based Alloy Catalysts for PEM Fuel Cells. *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers : Catalyst Synthesis Techniques*, Springer Ed Zhang, J., London, pp. 447-450.
- [86] **Shengming, J., Liangsheng, Y., ying, Z., Guanzhou, Q., Cuifeng, W.**, 2006: Study on thermodynamics and oxidation mechanism of ethylene glycol in the preparation of nanometer nickel powders. *Materials Research Bulletin*, Vol. 41, pp 2130-2136.
- [86] **Liu, H., Xia, D., Zhang, J.**, 2008: Platinum-based Alloy Catalysts for PEM Fuel Cells. *PEM Fuel Cell Electrocatalyt and Catalyst Layers :Fundamentals and Applications*, Springer Ed Zhang, J., London, pp. 636-637.
- [87] **Zhang, X., Hayward, D.O., Mingos, D.M.P.**, 2002: dielectric properties of MoS₂ and Pt catalysts: effects of temperature and microwave frequency. *Catalysis Letters*, Vol.84, No.3-4, pp. 225-233.
- [88] **Braunstein, J., Connor, K., Salon, S., Libelo, L.**, 1999: Investigation of microwave heating with time varying material properties. Ieee transactions on magnetics. *Journal of applied physics*. Vol. 35. No. 3. pp. 1813-1816.
- [89] **Kim, J.K., Kim, D.H., Kim, T.R.**, 2008. Method for synthesizing electrode material using polyol process. *US Patent App. Publication*, No: **US 2008/0292522 A1**, dated 27.11.2008.
- [90] **Klein, H., Leyrer, J., Domesle, R., Lox, E., Kreuzer, T.**, 2002. Process for preparing a catalyst. *US Patent*, No: **US 6,342,465 B1**, dated 29.01.2002.
- [91] **Nomura, T., Alonso, M., Kousaka, Y., Tanaka, K.**, 1998: A model for simultaneous homogeneous and heterogenous nucleation. *Journal of colloid and interface science*, Vol.203, pp. 170-176.
- [92] **Chow, G-M., Kurihara, L.K., Schoen, P.E.**, 2002: Synthesis of nanostructured composite particles using a polyol process. *US Patent*, No: **US 6,436,167 B1**.
- [93] **Xing, W., Du, R., Lu, T.**, 2002. Method of preparing of nanometer electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell. *US Patent App. Publication*, No: **US 2002/0177525 A1**, dated 28.11.2002.

- [94] **Campbell, S.A., Chisham, J.E., Wilkinson, D.P.**, 2001: Carbon-supported catalysts for fuel cells. *US Patent App. Publication*, No: **US 2001/0009733 A1**, dated 26.07.2001.
- [95] **Bett, J., Cipollini, N., Jarvi, T.D., Breault, R.D.**, 2004. Fuel cell having a corrosion resistant and protected cathode catalyst layer. *World Intellectual Property Organization*, No: **WO 2004/ 061999 A2**, dated 22.07.2004.
- [96] **Liu, Z., Lee, J.Y., Chen, W., Han, M., Gan, L.M.**, 2004: Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles. *Langmuir*, Vol.**20**, pp. 181-187.
- [97] **Harpeness, R., Gedanken, A.**, 2004: Microwave Synthesis of Core-Shell Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles Source. *Langmuir*, Vol. **20**, no. 8, pp. 3431-3434.
- [98] **Grolleau, C., Countanceau, C., Pierre, F., Leger, J.M.**, 2010: Optimization of a surfactant free polyol method for the synthesis of platinum-cobalt electrocatalysts using Taguchi design of experiments. *Journal of Power Source*, Vol. **195**, pp. 1569-1576.
- [99] **Luna, C., Morales, M.P., Serna, C.J., Vazquez, M.**, 2003: Effects of surfactants on the particle morphology and self-organization of Co nanocrystals. *Materials Science and Engineering C*, Vol.**23**, pp. 1129-1132.
- [100] **Antolini, E.**, 2007: Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I.Preparation methods and structural characteristics. *Appl. Catal. B: Environmental*,Vol.**74**, pp.324-336.
- [101] **Antolini, E.**, 2007:Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol.**74**, pp.337-350.
- [102] **Thompsett, D.**, 2003: Pt alloys as oxygen reduction catalysts. In Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. *Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications*. New York: John Wiley & Sons.
- [103] **Liu, H., Zhang, J.**, 2009: *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells :From fundamentals to applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KgaA, Weinheim. pp. 33-314.
- [104] **Kucernak, A., Jiang, J.**, 2003: Mesoporous platinum as acatalyst for oxygen electroreduction and methoanol electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, Vol. **93**, pp.81-90.
- [105] **Chen,S., Kucernak, A.**, 2004: Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon. *J. Phys. Chem.*, Vol. **108** pp. 3262-3276.
- [106] **Fıçıcıoğlu, F., Kuliyeve, S., Kadirgan, F.**, 1996: Electrochemical studies of the adsorption on a smooth polycrystalline platinum electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.**408**, pp 231-236.

- [107] **Url-3** <<http://www.bio-logic.info>>, alındığı tarih 08.01.2011.
- [108] **Kinoshita, K.**, 1990: Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **137**, pp.845–848.
- [109] **Wroblowa, H., Pan, Y.C., Razumney, J.**, 1976: Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. **69**, no.2, pp.195-201.
- [110] **Bockris, J.O.M., Wroblowa, H.**, 1964: Electrocatalysis. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. **7**, pp.428–451.
- [111] **Qi, Z.**, 2008: Electrochemical Methods for Catalyst Activity Evaluation. *PEM Fuel Cell Electrocatalyt and Catalyst Layers :Fundamentals and Applications*, Springer Ed Zhang, J., London, pp. 567-569.
- [112] **Paulus, U.A., Schmidt, T.J., Gasteiger H.A., Behm R.J.**, 2001: Oxygen reduction on a high surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Phys. Chem.*, Vol. **495**, pp. 134-145.
- [113] **Countanceau, C., Croissant, M.J., Napporn, T.W., Lamy, C.**, 2000: Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline. *Electrochimica Acta*, Vol. **46**, pp. 579-588.
- [114] **Paulus, U.A., Schmidt T.J., Gasteiger, H.A., Behm, R.J.**, 2001: Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *Journal of electroanalytical chemistry*, Vol. **495** pp. 134-145.
- [115] **Perez, J., Gonzalez, E.R., Ticianelli, E.A.**, 1998: Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol. **44**, pp.1329-1339.
- [116] **Url-2** <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/subscriptions>>, alındığı tarih 05.01.2011.
- [117] **Benitez, R., Chaparro, A.M., Daza, L.**, 2005: Electrochemical characterisation of Pt/C suspensions for the reduction of oxygen. *Journal Of Power Sources*, Vol. **151**, no.1-2, pp.2-10
- [118] **Jiang, H., Zhu, L., Moon, K.S., Wong, C.P.**, 2007: The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production. *Carbon*, Vol. **45**, no. 3, pp. 655-661.
- [119] **Zhou, D.B., Porten, H.V.**, 1995: Electrochemical characterisation of oxygen reduction on teflon-bonded gas diffusion electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol. **40**, no. 12, pp. 1819-1826.
- [120] **Golikand, A.N., Lohrasbi, E., Maragheh, M.G., Asgari, M.**, 2009: Enhancement of electrocatalytic O₂ reduction on carbon nanotube-supported Pt alloys nanoparticles in gas diffusion electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, Vol. **39**, pp.1443-1449.
- [121] **Belding, S.R., Rogers, E.I., Compton, R.G.**, 2009: Potential step chronoamperometry at microdisc electrodes: effect of finite electrode kinetics. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **113**, pp. 4202-4207.

- [122] **Url-4** <www.chem.eng.ankara.edu.tr/347/electron_mic.pdf > alındığı tarih, 01.04.2011.
- [123] **Liao, S., Li, B., Li, Y.**, 2008: Physical Characterization of Electrocatalysts. *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers :Fundamentals and Applications*, Springer Ed Zhang, J., London, pp. 506-512.
- [124] **Manzoli, M., Boccozzi, F.**, 2005: Characterisation of Co-based electrocatalytic materials for O₂ reduction in fuel cells. *Journal of power sources*, Vol. **145**. pp. 161-168.
- [125] **Url-5** <www.matter.org.uk/tem.htm> alındığı tarih, 01.04.2011.
- [126] **Mansfield, E., Kar, A., Quinn, T.P., Hooker, S.A.**, 2010: Quartz Crystal Microbalances for Microscale Thermogravimetric Analysis. *Analytical Chemistry*, Vol. **82**, no.24, pp. 9977-9982.
- [127] **Url-6** < http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis >, alındığı tarih, 15.03.2011.
- [128] **Dirion, J.L., Revertea,C., Cabassudb, M.**, 2008: Kinetic parameter estimation from TGA: Optimal design of TGA experiments. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. **8**, no. 6. pp. 618-625. ISSN 0263-8762.
- [129] **Url-7** <http://vedyadhara.ignou.ac.in/wiki/images/1/1c/UNIT_10_THERMOGRAVIMETRIC_ANALYSIS.pdf >, alındığı tarih, 15.03.2011.
- [130] **Url-8** < <http://www.pubarticles.com/article-thermogravimetric-analysis-tg-of-the-basic-principles-1274671999.html-28.03.2011>>, alındığı tarih, 28.03.2011.
- [131] **Lukaszewski, M., Czerwinski, A.**, 2006: Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemical quartz crystal microbalance. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. **589**, pp.38-45.
- [132] **Grolleau, C., Countanceau, C., Pierre, F., Leger, J.M.**, 2008: Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. *Electrochimica Acta*, Vol. **53**. pp. 7157-7165
- [133] **Bogdanovskaya, V. A., Tarasevich, M. R., Reznikova, L. A., Kuznetsova, L. N.**, 2010: Composition, Surface Segregation, and Electrochemical Properties of Binary PtM/C (M = Co, Ni, Cr) Catalysts. *Russian Journal of Electrochemistry* Vol. **46**, no. 9, pp. 1011-1020.
- [134] **Okada. T., Abe, T., Kaneko. M.**, 2009: *Molecular Catalysts for Energy Conversion*, Springer Series in Materials Science Volume 111, p. 5, 9, 165, Eds. Okada, T., Kaneko, M., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [135] **Yu, Ping., Pemberton, Marianne, Plase, P.**, 2005: PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of power source*, Vol. **144**. pp. 11-20.
- [136] **Paulus UA, Wokaun A, Scherer GG, Schmidt TJ, Stamenkovic V, Markovic NM, et al.**, 2002: Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochim Acta*, Vol. **47**, pp.3787–3798.

- [137] **Stamenkovic V, Schmidt TJ, Ross PN, Markovic NM.** , 2002: Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces. *J Phys Chem B*, Vol. **106**, pp. 11970–11979.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:	Sibel Özenler
Doğum Tarihi:		06/09/1978
Doğum Yer	:	İstanbul
E-Posta	:	sibel.ozenler@gmail.com
Lisans	:	Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2001
Yüksek Lisans	:	İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya, 2004

Yayın Listesi:

- **Özenler, S.S.**, Kadirgan, F., 2006: The effect of the matrix on the electro-catalytic properties of methanol tolerant oxygen reduction catalysts based on ruthenium-chalcogenides. *J.Power Sources*, Vol.**154**, no. 2, pp. 364-369.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- Kadirgan, F; Kannan, AM; Atılan, T, Beyhan, S., **Özenler, S.S.**, Süzer, S., Yörür, A., 2009: Carbon supported nano-sized Pt-Pd and Pt-Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells.*Int. J. Hyd. Energy*, Vol. **34**, no. 23, pp. 9450-9460.
- **Özenler, S.S.**, Şahin, N., Akaydın, B., Öveçoğlu, L., Genç, A., Léger, J.M., Napporn, T.W., Kadirgan, F., 2011: Comparison of the ORR Activity of Carbon Supported PtCo/C and PtSnCo/C Electrocatalysts for PEM Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, accepted manuscript.

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- **Özenler, S.S.**, Kadirgan, F., 2006: Proton Geçirgen Membran Teknolojisine Sahip Yakıt Hücrelerinin Anot ve Katot Katalizörlerinde Nano Kaplamalar, 7. Elektrokimya Günleri, Ankara , TÜRKİYE.
- **Özenler, S.S.**, Şahin, N., Akaydın, B., Kadirgan, F., 2011: Investigation of ORR Activity of Carbon Supported Pt-based Binary and Ternary Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells, 25.Uluslararası katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, TÜRKİYE.
- **Özenler, S.S.**, Şahin, N., Akaydın, B., Öveçoğlu, L., Genç, A., Léger, J.M., Napporn, T.W., Kadirgan, F., 2011: Comparison of the ORR Activity of Carbon Supported PtCo and PtSnCo Electrocatalysts for PEM Fuel Cells, 25.Uluslararası katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, TÜRKİYE.