

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METANOLLE ÇALIŞAN YAKIT PİLLERİ İÇİN NANO BOYUTTA ANOT
KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Tuğba ATILAN ARIKAN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

Şubat 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METANOLLE ÇALIŞAN YAKIT PİLLERİ İÇİN NANO BOYUTTA ANOT
KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Tuğba ATILAN ARIKAN
(509022109)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Eylül 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Şubat 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen KADIRGAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sıdıka SUNGUR (YTÜ)
Prof. Dr. Birsen Demirata ÖZTÜRK (İTÜ)
Prof. Dr. Esmâ SEZER (İTÜ)
Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM (MÜ)**

ŞUBAT 2010

Anneme ve babama,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her türlü olanağı sağlayan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen, her konuda bana yardımcı olan ve beni yönlendiren hocam, Sayın Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm başta yakın arkadaşlarım olmak üzere, Araş. Gör. Seden Beyhan'a, tezin sonuçlanması aşamasındaki katkılarından dolayı Araş. Gör. Metin Dağdevren'e, Analitik Kimya Anabilim Dalında görevli hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her türlü ilgi ve desteğini gördüğüm, bu günlere gelmemdeki en büyük pay sahibi olan aileme özellikle sevgili anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Gösterdiği hoşgörü ve destekten dolayı eşim Deniz Arıkan'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca XPS ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Bilkent Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Şefik SÜZER'e, XRD ve TEM ölçümlerindeki yardımlarından dolayı ise Arizona State Üniversitesi öğretim üyelerinden Doç. Dr. A. KANNAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2009

Tuğba ATILAN ARIKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	5
2.1 Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi	7
2.1.1 Doğrudan Metanol Kullanan Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi.....	8
2.1.2 Doğrudan Metanol Kullanan Yakıt Pilinin Yapısı Ve Bileşenleri.....	9
2.2 Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri.....	9
2.3 Nano Malzemeler	10
2.3.1 Nano boyutta Anot Katalizörü Hazırlanması Yöntemleri	10
2.3.2 Poliol Prosesinin Diğer Proseslere Göre Avantajları	11
2.4 Metanolün Oksidasyonuna İlişkin Çalışmalar	12
2.5 Kullanılan Yöntemler	13
2.5.1 Spektroskopik Yöntemler	13
2.5.1.1 XPS	13
2.5.1.2 XRD	13
2.5.2 Mikroskopik Yöntemler.....	14
2.5.2.1 TEM	14
2.6 Tek Hücre Testleri.....	15
2.6.1 Gaz Difüzyonu Tabakasının Hazırlanması	15
3. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR.....	17
3.1 Katalizör Sentezleri	20
3.1.1 % 30 Alaşım Katalizörü Sentezi	20
3.1.2 % 30 Karışım Katalizörü Sentezi	21
3.1.3 % 80 Karışım Katalizörü Sentezi	22
3.1.4 %50 Alaşım Katalizörü Sentezi	22
3.2 Karbon Destekli Katalizör Mürekkeplerinin Hazırlanması	23
3.3 Çalışma Koşulları	23
3.4 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	25
3.5 Kullanılan Spektroskopik Yöntemler	27
3.5.1 TEM.....	27
3.5.2 XPS.....	27
3.5.3 XRD.....	27
3.6 Kullanılan Elektrokimyasal Yöntem	27

4. DEĞERLENDİRME	29
4.1 Katalizörlerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu	29
4.1.1 Spektroskopik Karakterizasyon	29
4.1.2 Mikroskopik Karakterizasyon	34
4.2 Katalizörlerin CO Toleranslarının Ölçümü	36
4.3 Metanol Oksidasyonunun Katalizörler Üzerinde İncelenmesi	40
4.3.1 Sıcaklığın Etkisi	40
4.3.2 Tafel Analizleri	43
4.3.3 Aktivasyon Enerjisi Hesabı	48
4.3.3.1 Pt-Pd/C elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi(%30)	49
4.3.3.2 Pd/C +Pt elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi(%30)	50
4.3.3.3 Pt-Pd-Ru/C elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi(%50)	51
4.4 Stabilité Testleri	52
4.5 Performans Testleri	54
5. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	67

KISALTMALAR

XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Difraksiyon Spektroskopisi
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
DMFC	: Doğrudan Metanol Kullanan Yakıt Pili
PEM	: Proton Geçiren Membran
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
MEA	: Membran Elektrot Çifti
VGCF	: Buharda Büyütülmüş Karbon Elyaf
PTFE	: Polytetrafloroetilen
IPA	: İsopropanol alkol
TKK	: Tanaka Kikinzoku Kogyo

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Poliol Yöntemi.....	19
Çizelge 4.1 : Katalizörlerin örgü parametresi değerleri.....	32
Çizelge 4.2 : Pt-Pd/C (%30 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları. ..	44
Çizelge 4.3 : Pd/C+Pt (%30 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları. ..	45
Çizelge 4.4 : Pd/C+Pt (%80 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları. ..	46
Çizelge 4.5 : Pt-Pd-Ru/C (%50 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları. ..	47
Çizelge 4.6 : 1M metanol ortamındaki Pt-Pd/C (%30) elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı.	49
Çizelge 4.7 : 1M metanol ortamındaki Pd/C+Pt (%30) elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı.	50
Çizelge 4.8 : 1M metanol ortamındaki Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı.	51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Katalizör Sentezlerinin Gerçekleştirildiği Sistemin Bir Bölümü.	22
Şekil 3.2 : Elektrokimyasal Hücre Düzeneği.	26
Şekil 3.3 : Platinin Standart Voltamogramı.	26
Şekil 4.1 : PtPdRu/XC72, Pd/XC72+Pt, Pt/C E-Tek, PtPd/XC72 ve Pd/XC72+Pt katalizörlerinin XRD spektrumu.	30
Şekil 4.2 : PtPdRu/XC72, Pd/XC72+Pt(%30), Pd/XC72+Pt(%80) katalizörleri için piklerdeki (220) kayma.	31
Şekil 4.3 : Vegard kanununa göre Pt-Pd alaşımının yüzey kompozisyonu.	33
Şekil 4.4 : Karbon tekstil, teflonlu bileşim içeren Pt-Pd/C katalizörünün XPS spektrumu.	33
Şekil 4.5 : Karbon tekstil, teflonlu bileşim içeren Pd/C+Pt (%30), Pd/C+Pt (%80) ve Pt-Pd-Ru/C (%50) katalizörlerinin XPS spektrumu.	34
Şekil 4.6 : Pt-Pd/XC72 (30%)alaşım katalizörümüze ait TEM sonucu.	35
Şekil 4.7 : Pd/XC72 + Pt (80%)karışım katalizörümüze ait TEM sonucu ...	35
Şekil 4.8 : PtPdRu/XC72 alaşım katalizörümüze ait TEM sonucu.	35
Şekil 4.9 : Pd/XC72 + Pt (30%) karışım katalizörümüze ait TEM sonucu.	36
Şekil 4.10 : Katalizörler üzerinde CO adsorbsiyonundan sonra 0.1 M HClO ₄ içinde 25 mV/s tarama hızıyla 25°C de alınmış sıyırma voltamogramı.	37
Şekil 4.11 : Pt-Pd/C(%30), Pd/C + Pt(%30), Pd/C + Pt(%80) ve Pt-Pd-Ru/C(%50) elektrotlarının 25 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri.	39
Şekil 4.12 : Pt-Pd /XC72 (%30 metal)elektrodunun 25 °C, 40 °C, 60 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri ...	40
Şekil 4.13 : Pd/XC72+Pt (%30 metal)elektrodunun 25 °C, 40 °C, 60 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri ...	41
Şekil 4.14 : Pd/XC72+ Pt (%80 metal) elektrodunun 25 °C, 40 °C, 60 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri ...	41
Şekil 4.15 : Pt-Pd-Ru/XC72 (%50 metal)elektrodunun 25 °C, 40 °C, 60 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri ...	42
Şekil 4.16 : Pt-Pd/XC72 (%30 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.	44
Şekil 4.17 : Pd/XC72- Pt (%30 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri ...	45
Şekil 4.18 : Pd/XC72- Pt (%80 metal) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.	46
Şekil 4.19 : Pt-Pd-Ru /XC72 (%50 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri ...	47

Şekil 4.20 : Pt-Pd/C (%30), Pd/C + Pt (%30), Pd/C + Pt (%80) ve Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrotlarının 25 °C’de metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri ...	48
Şekil 4.21 : Pt-Pd/C (%30 metal) elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi ...	49
Şekil 4.22 : Pd/C +Pt (%30 metal) elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi ...	50
Şekil 4.23 : Pt-Pd-Ru/C (%50 metal) elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi ...	51
Şekil 4.24 : Pt-Pd/XC72 (%30) elektrodunun 25 °C’de metanol ortamında stabilite testleri ...	52
Şekil 4.25 : Pd/XC72- Pt (%30) elektrodunun 25 °C’de metanol ortamında stabilite testleri ...	52
Şekil 4.26 : Pt-Pd/XC72 (%80) elektrodunun 25 °C’de metanol ortamında stabilite testleri ...	53
Şekil 4.27 : Pt-Pd-Ru/XC72 (%50) elektrodunun 25 °C’de metanol ortamında stabilite testleri ...	53
Şekil 4.28 : Pd/XC72 + Pt (%30) katalizörünün PEM yakıt pili tek hücre polarizasyon performansı.....	54
Şekil 4.29 : Pt-Pd-Ru/XC72 (%50) katalizörünün PEM yakıt pili tek hücre polarizasyon performansı.....	54
Şekil 4.30 : Pt/XC72 (TKK) katalizörünün PEM yakıt pili tek hücre polarizasyon performansı.....	55
Şekil 5.1 : Poliol yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin oluşturduğu düşünülen yapıları	58

METANOL İLE ÇALIŞAN YAKIT PİLLERİ İÇİN NANO BOYUTTA ANOT KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son 20 yıldır metanolla çalışan yakıt pilleriyle ilgili oldukça geniş bir kapsamda çalışılmakta ve bunlar elektrikli araçlar ile taşınabilir elektrikli aletler için uygun bir güç kaynağı olarak düşünülmektedir. Doğrudan metanol yakan yakıt pillerinde metanolün yakıt olarak kullanımının, metanolün yüksek enerji yoğunluğu, biyokütleden elde edilebilirliği ve taşınabilirliği gibi birçok avantajı olduğu gibi anottan katoda membrandan metanol geçişi verimi düşürdüğü için dezavantajı da olmaktadır. Ayrıca metanolün oksidasyonunda ilk basamak, metanolün katalizör yüzeyine tutunması basamağıdır. Metanolün CO₂'ye yükseltgenmesi reaksiyonunun ara ürünü olan CO'nin elektrot yüzeyine kuvvetli tutunması, katalizör zehirlenmesine neden olarak belirtilen aktif yüzey alanının azalmasına yol açmaktadır.

Pt ve Pt tabanlı alaşımların partikülleri yakıt pili uygulamalarında elektrokatalitik olarak aktiftir. Metal partiküllerin katalitik aktivitesi büyüklüklerine ve dağılımlarına bağlı olarak değişmektedir. 2.0- 4.0 nm arasında metal partiküllerin yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği bildirilmektedir. Bu nedenle yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip metal partikülleri uygun boyutlarda olmalıdır. Yakıt pili uygulamalarında, metal partiküllerinin uygun ve düzenli bir şekilde hazırlanması yüksek performanslı katalizörlerin elde edilmesinde önem arz etmektedir. Ancak Pt, CO ara ürününü hızla yüzeyine bağlamakta ve kolayca etkisiz hale gelebilmektedir.

İdeal bir elektrokatalizör metanoldeki C-C bağını kolayca kırabilecek, stabil, ucuz ve CO kirlenmesini en aza indirecek (ppm seviyeleri), nanoparçacık boyutunda olmalıdır. Bu nedenle bu çalışmada katalizör olarak Pt-Pd bazlı ikili ve üçlü karışım ve alaşımlar seçilmiştir. Bunları nano boyutta hazırlamak için poliol yöntemi kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında Pt-Pd bazlı ikili ve üçlü karışım ve alaşımlar nano boyutta sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel (yüzey alanı, parçacık büyüklüğü vb.) ve kimyasal özelliklerinin (alaşım yüzdesi, kristal yapısı, aktif yüzey alanı vb.) karakterizasyonu XRD, TEM and XPS teknikleri ile yapılmıştır. İkinci kısımda ise oda sıcaklığında CO gazına karşı katalizörlerin davranışı (adsorpsiyonu ve desorpsiyonu) incelenmiştir. Üçüncü olarak metanolün oksidasyonu farklı katalizörler üzerinde çeşitli sıcaklıklarda incelenmiş, reaksiyon kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla aktivasyon enerjisi, tafel eğrileri, başlangıç oksidasyon potansiyeli, döngüsel voltametri, CO sıyırma yöntemi gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Son olarak katalizörlerin doğrudan metanol yakan tek hücreler içinde performans testleri yapılmış, bu performans sonuçları ticari katalizörlerin performansları sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

DEVELOPMENT OF NANO-SIZED ANODE CATALYSTS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

SUMMARY

In the past 20 years, the direct methanol fuel cells (DMFCs) have been widely studied and considered as possible power sources for the portable electric apparatus and electric vehicles. DMFCs has a variety of benefits such as high electric density of methanol, availability and portability, but methanol crossover from anode to cathode through membrane leads to low sysytem efficiency. Furthermore the first step in the oxidation of methanol is the adsorption of methanol at the surface of the catalyst. The major limiting factor in the catalytic reaction is the formation of adsorbed CO, which acts as a surface poision.

Pt and Pt based alloy particles are electrocatalytically active in their fuel cell applications. The catalytic activity of the metal particles is dependent on their size and size distribution. It was reported that Pt particles with about 2.0- 4.0 nm exhibited higher electrocatalytic activity. So, the metal particles with high electrocatalytic activity should have suitable size. It is an important work how to prepare the metal particles with a suitable and uniform size for preparing high performance catalysts for fuel cell application.

The electrocatalyst that will be used in DMFC should break C-C bond (of methanol) easily, should be stable, cheap, and decrease CO poisoning to the minimum (ppm levels) with a nano-particle size. Catalysts were Pt-Pd based binary and ternary alloys and mixtures which were prepared by polyol method with a nano-particle size.

In the first part of the experiment; binary and ternary Pt- Pd based alloys and mixtures were prepared in nano-sized (particle size). Chemical (alloy composition, crystal structure, active surface area etc.) properties of the catalysts were determined with the XRD, TEM and XPS techniques. In the second part of the study; CO tolerance of electrodes were investigated in the supported electrolyte saturated with CO at room temperature. Electrooxidation of methanol was studied on different catalysts at different temperatures. Catalysts activities will be tested towards to methanol oxidation. In order to investigate the electrokinetic properties and the effect of catalyst on fuel cell performance, parameters like activation energy, tafel slope, onset oxidation potential were determined by cyclic voltammetry, CO stripping voltammetry, chronoamperometry. Prepared catalysts performance were tested in single cells and compared with commercial catalysts toward methanol oxidation.

1. GİRİŞ

Proton geçiren membran (PEM) teknolojisine sahip yakıt hücreleri yeni ve temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi çalışmalarında çok önemli bir yer tutmaktadırlar. Artan nüfus ile gelen enerji ihtiyacı, buna bağlı olarak da fosil yakıtların kullanımı ile artan CO₂ emisyonu, küresel ısınma, fosil yakıt kaynaklarının kartelleşmesi, fiyatların kararsızlığı ve sonuçta bunların tükenilebilirliği ayrıca enerji hatlarının aşırı yükü, enerji konusunda belirli strateji ve politikaların izlenmesi zorunluluğunu doğurmuştur. Bu strateji ve politikalar sera etkisinin azaltılması, enerji temini güvenliğinin artırılması, enerji veriminin artırılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın olarak kullanımı şeklindedir.

Yakıt pilleri konusunda yaklaşık 30 yıldan beri sürdürülen araştırmaların amacı, direkt metanol yakıt pillerinin (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) geliştirmesine yönelik olmuştur. Temeli, proton geçiren membran (PEM) teknolojisine dayanan direkt metanol yakıt pili, özellikle elektrikli araçlar gibi birçok uygulamada gelecek vaat etmektedir. Favori olmasının nedenleri ise düşük çevre kirliliğine, boyutlarına bağlı olarak yüksek enerji verimine (%50-55), ko-jenerasyon döngülerinde kullanılabilir ısı üretimine, gaz türbinleri ile entegrasyon imkanına ve yakıt esnekliğine sahip olmalarıdır. Yakıt hücreleri diğer sistemlerdeki hareketli parçaların oluşturduğu sesin azaltılması ve yüksek verimleri ile otomotiv sektöründeki uygulamalar için gerekli gereksinimleri sağlar hale gelecektir. Ayrıca yakıt hücreleri ile çalışan araçlar pille çalışan elektrikli arabalara nazaran ağırlık, kısa pil ömrü ve uzun reşarj zamanları gibi problem teşkil etmemektedirler. Araçlarda ve evlerde yakıt olarak hidrojen kullanılabileceği gibi alkollerin de (metanol veya etanol) kullanımı söz konusudur. Bu alkollerin bio kütleden de elde edilebilmeleri bir avantajdır.

Yakıt pillerinin ana problemlerinden biri metanolün parçalanarak yüzeye tutunan bazı organik ara maddelerin oluşmasına dayanmaktadır. Çok az miktarda CO varlığı elektrot yüzeylerini zehirlemekte ve performans düşmektedir. H₂ gazının ise doğal gazdan veya metanolden reforming ile elde edilmesi sırasında içinde %2 oranına

kadar CO bulunabilir. CO'in bu zehirleyici etkisini azaltmak için denenebilecek olasılıkların birincisi yakıt hücresinin sıcaklığını yükseltmektir. Ancak PEM yakıt hücrelerinde Nafion membran kullanıldığında bu 80⁰C ile sınırlıdır. İkinci yol ise H₂-CO karışımları için CO'e karşı etki vermeyen ancak yakıt hücresinin çalışma şartlarında iyi sonuçlar veren yeni katalizörlerin geliştirilmesidir. Yeni bimetalik veya tri metalik nano-alışımlar, CO'in CO₂ 'e yükseltgenmesinde katalizör olarak iyi sonuçlar verebilmektedir. Platin grubu metaller arasında hazırlanacak bimetalik sistemler katalizörün CO toleransını arttırmak için iyi bir çözüm olabilmektedir.

Nano boyutta üretilen katalizörlerin reaksiyon kinetiğinde önemli rolleri olduğu artık bilinmektedir. Fiziksel özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi için yapılan çalışmalar en yeni konular arasındadır. İyi bir nano partikülden istenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, geniş bir pürüzlülük hacmine ve yüksek yüzey alanına sahip olması, aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığının yüksek olmasıdır. Nanokimyanın ilgilendiği kısım daha çok büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni yöntemlerin geliştirilmesidir. Nano boyutlu maddeler bileşimlerine, büyüklüklerine ve şekil özelliklerine bağlı olarak kullanım alanlarına göre farklı elektrokimyasal ve katalitik özellikler göstermektedir. Nano partiküller geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı yüksek katalitik aktiviteye sahip olabilmektedirler.

Temeli, proton geçiren membran (PEM) teknolojisine dayanan direkt metanol yakıt pili, özellikle elektrikli araçlar gibi birçok uygulamada gelecek vaat etmektedir. Favori olmasının nedenleri ise düşük çevre kirliliğine, boyutlarına bağlı olarak yüksek enerji verimine, ko-jenerasyon döngülerinde kullanılabilir ısı üretimine, gaz türbinleri ile entegrasyon imkanına ve yakıt esnekliğine sahip olmalarıdır.

Yapılan çalışmanın amacı, metanolün yükseltgenme hızının artırılması için; çalıştığımız sıcaklık aralığında ara ürünlerin oluşmasına engel olacak verimi yüksek anot katalizörleri geliştirerek yakıt pillerinin performansını arttırmak, maliyetini düşürmektir. Bu amaçla da çözelti içinde indirgenen bimetalik (Pt-Pd), tri-metalik (Pt-Pd-Ru) katalizör sistemleri; karbon toz taşıyıcılar üzerine nano dağılımları sağlanacak şekilde çöktürülür. Geliştirme aşamasındaki katalizörlerin analizi ve karakterizasyonu yapılmış, elde edilen katalizörler ticari katalizörler ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın dayandığı deneysel yöntemleri elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemler olarak sınıflandırabiliriz. Ayrıca tek yakıt hücresi testleri de çeşitli kombinasyonlar ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon kinetiğine olan etkileri tafel analizleri, aktivasyon enerjileri ve transfer katsayıları hesapları ile incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yüzey karakterizasyonları, kompozisyonları, dağılımı, tanecik boyutları ise XPS, TEM ve XRD cihazlarıyla belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Proton geçiren membran teknolojisine sahip yakıt hücrelerine sahip yakıt hücreleri yeni ve temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi çalışmalarında çok önemli bir yer tutmaktadır. Artan nüfus ile gelen enerji ihtiyacı, buna bağlı olarak da fosil yakıtların kullanımı ile artan CO₂ emisyonu, küresel ısınma, fosil yakıt kaynaklarının kartelleşmesi, fiyatlarının kararsızlığı ve sonuçta bunların tükenilebilirliği ayrıca enerji hatlarının aşırı yükü, enerji konusunda belirli strateji ve politikaların izlenmesi zorunluluğunu doğurmuştur. Bu strateji ve politikalar sera etkisinin azaltılması, enerji temini güvenliğinin artırılması, enerji veriminin artırılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın olarak kullanımı şeklinde Kyoto antlaşması ve Johannesburg toplantılarında karara bağlanmış, özellikle Avrupa ülkelerinde bu kararların uygulamaya geçirilmesi konusunda da çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çerçevede içerisinde yakıt hücrelerinin arabalar ve evlerdeki uygulamaları konusunda yapılacak araştırma çalışmalarına önemli ölçüde destek verilmektedir [1,2,3].

Yakıt hücresi teknolojisi birçok nedenden dolayı taşınabilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi için favori adaylardan biridir. Yakıt hücreleri hareketli parçaların oluşturduğu sesin azaltılması ve yüksek verimleri ile otomotiv sektöründeki uygulamalar için gerekli gereksinimleri sağlar hale gelecektir. Ayrıca yakıt hücreleri ile çalışan araçlar pille çalışan elektrikli arabalara nazaran ağırlık, kısa pil ömrü ve uzun reşarj zamanları gibi problemler teşkil etmemektedirler. Favori olmasının nedenleri ise düşük çevre kirliliğini, boyutlarına bağlı olarak yüksek enerji verimine (%50-55), ko-jenerasyon döngülerinde kullanılabilir ısı üretimine, gaz tribünleri ile entegrasyon imkanına ve yakıt esnekliğine sahip olmalarıdır. Yakıt hücreleriyle çalışan araçlarda farklı yakıtlar kullanılabilir. Teknik, ekonomik ve politik açıdan sorunları halledildiği zaman önümüzdeki 4-5 yıl içinde yakıt hücreleri ile çalışan araçların taşıma sektöründeki rolleri daha iyi anlaşılacaktır. Araçlarda ve evlerde yakıt olarak hidrojen kullanılabileceği gibi alkollerin de (metanol veya etanol) kullanımı söz konusudur. Bu alkollerin bio kütleden de elde edilebilmeleri bir avantajdır.

Yakıt pilinin kısa bir tanımını yapacak olursak, bir yakıt pili sistemi dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisine doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır.

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonun sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak metan, doğal gaz, etanol ve metanol son dönemlerde yakıt pilleri denemelerinden de olumlu sonuç alınmıştır. Hidrojen ve oksijenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir. Batarya ile güçlendirilen elektrikli taşıtların gelişmeleri, bu taşıtların kullanım sınırlandırmalarını anlaşılmamasını da kolaylaştırılmıştır. Yakıt pillerinin işlevsel anlamda bilinen normal tersinir bataryalardan farkı, bataryalarda iki şarj arasında belirli bir elektrik enerjisi geriye alınmasına karşı, yakıt pillerinde oksitlenen yakıt ve oksitleyici (hava) pilden geçtikleri sürece elektrik enerjisi üretiminin devam etmesidir [2,3,10,11].

Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin birleşimine, yakıtın dolaylı veya direk yoldan verilmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak, yakıt pilleri 6 grupta toplanabilir. Bu gruplar içinde basit yapısı yüksek verimi, çevre dostu çalışma özellikleri, reformlama ünitesine ihtiyaç duyulmaması ve metanolün kolay depolanabilir olması nedeniyle, doğrudan metanol kullanılan yakıt pili, günümüzde en çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım alacağı bulacağına inanılan yakıt pillerinin başında gelmektedir.

Düşük sıcaklık yakıt pilleri için metanol oldukça elverişli bir yakıttır [4-8]. Doğrudan sıvı metanol kullanımı, geleneksel pillerde elektrikle şarj zorunluluğuna karşı bir avantajdır. Düşük sıcaklıkta, düşük güç yoğunluğu elde etmek için kullanılan platin katalizörünün yüksek maliyeti ise, doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinde büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Maliyette oluşan problemler çözüldüğü zaman, gelecekte doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin taşınabilir düşük ve orta güç ihtiyacına sahip sistemlerde kullanımının artacağı düşünülmektedir [9].

2.1 Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilinin çalışma prensibi suyun sentezi esasına dayanır. Bu tür reaksiyon ilk defa 1839 yılında W.R. Grove tarafından platin elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir [12].

Yakıt pilleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır [13]. Yakıt pilini çalışma sıcaklığı 150 °C den düşükse, “düşük sıcaklık yakıt pili”, 500-1000 °C arasında ise “yüksek sıcaklık yakıt pili” olarak adlandırılmaktadır [14].

Metanol ile çalışan yakıt pillerini performansı bazı nedenlerden dolayı sınırlı hale gelmektedir. Bu nedenlerden biri metanolün parçalanarak yüzeye tutulan bazı organik maddelerin oluşmasına dayanmaktadır. Bu organik maddelerin bazıları çok kuvvetli tutunarak tepkimeyi önlemekte bazıları ise son ürün karbondioksiti oluşturmak üzere yüzeyden kolaylıkla uzaklaşmaktadır. Tepkimeyi önleyen ara madde yüzeye tutunan karbonmonoksittir. Bu da anotta metanolün oksidasyonu sırasında katalizör yüzeyinde oluşacak zehirlenmelere yol açmaktadır. Bu durumda metanolün yükseltgenme hızının artırılması için; yüzeye tutunan karbonmonoksit uzaklaştırılır veya yüzeyde karbonmonoksit oluşumu önlenir [15,16,17]. Yüksek sıcaklıkta metanol oksidasyonu için kullanılan katalizörlerin performansı artırma çalışmaları yapılmaktadır [1,18]. Ayrıca proton geçiren membran (PEM) teknolojisinde kullanılan membrandan metanolün anottan katoda sızması da problemlerden birini oluşturmaktadır [19].

Literatür taramalarına göre yakıt pillerinde metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesinde esas madde platindir [20]. Metanolün yükseltgenmesinde katalizörler kullanılarak, elektrot yüzeyinde tepkimeyi önleyen yapıları uzaklaştırıp elektrodun elektrolitik davranışı olumlu yönde değiştirmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere, tepkimeyi önleyen ara madde yüzeye tutunan karbonmonoksittir ve bu da anotta metanolün oksidasyonu sırasında katalizör yüzeyinde oluşacak zehirlenmelere yol açmaktadır. Bu durumda yüzeyde karbonmonoksit oluşumu önlenmesi veya yüzeye tutunan karbonmonoksit uzaklaştırılması için metanolün katalizörlerin performansını artırma çalışmaları yapılmaktadır. Metanolün karbon destekli ve platin tabanlı, değişik yüzdelerde katalizörleri hazırlanarak karakterize edilmiş ve metanol yükseltgenme tepkimesi için test edilmiştir [20-23].

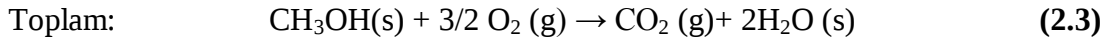
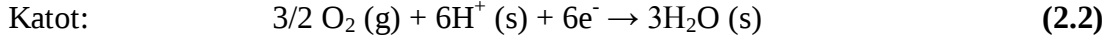
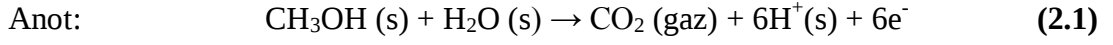
Anot katalizörü olarak düşünölen ve bir iletken polimer olan poli(3-metil) tiyofen'in sentezi farklı elektrolitik ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Vielstich W. ve arkadaşlarının [24] yapmış oldukları bir çalışmada tiyofenin elektropolimerizasyonu platin elektrot üzerinde ve LiClO₄ / propilen karbonat çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Diğer bir çalışmada [25], poli (3-metil)tiyofen film Au elektrot üzerinde oluşturulmuştur. Çeşitli elektrotlar ile yapılan çalışmalarda en homojen ve yoğun politiyofen kaplamasının Au ile kaplanmış Ni elektrot kullanıldığında elde edildiğı görölmüştür [26-28]. Başka bir çalışmada [29], ITO(İndium tinoksit)elektrot varlığında ve sulu perklorik asitli ortamda tiyofen elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Platin, alüminyum, kalay ve silikon gibi elektrotlarla politiyofen kaplamalarının ise çok iyi sonuçlar vermediğı görölmüştür [30].

Politiyofen ve türevlerinin çeşitli elektrotlar üzerine depolanarak elektrokimyasal olarak sentezlenmeleri çeşitli solvent / elektrolit türleri içinde denenmiştir. Tiyofen ya da 3-alkil tüyofenlerin elektrokimyasal polimerizasyonu en çok asetonitril solventi varlığında tetraalkilamonyumperklorat, iyodid ya da floroborat tuzları [31-34] gibi farklı elektrolitlerde gerçekleştirilmiştir. Solvent olarak asetonitril yerine perklorat çözeltisinin kullanıldığı çalışmalarda [35,36] tiyofenin çözünürlüğünün arttığı ve monomerin oksidasyon potansiyelinin azaldığı görölmüştür. Rutenyum komplekslerinin 3-metiltiyofen ile kopolimerleşmesi asetonitril, propilen karbonatnitrometan ve diklormetan içinde denenmiş ve en iyi sonucu asetonitrilin verdiği bulunmuştur.

2.1.1 Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin çalışma prensibi

Bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Membranlı yakıt piline benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucu protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katota göç etmekte ve katot üzerinde beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır [37,38]. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen

termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;



Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili için çalışma sıcaklığı 50-100°C'dir [39]. Bu düşük sıcaklık aralığı, bu tip yakıt hücrelerini küçük ve orta ölçekli uygulamalar için çekici hale getirmektedir. Günümüzde, pratikte elde edilen verim %45 civarında iken, hedeflenen verim % 55 civarındadır [40].

2.1.2 Doğrudan metanol kullanılan yakıt pili yapısı ve bileşenleri

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili sırasıyla; anot, katot, sıvı elektrolit ve seçici geçirgenliğe sahip bir zar içermektedir. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili çalışmalarında en öncelikli sırayı kullanılan zarın seçiciliği, elektrolit yapısı ve katalizör seçimi yer almaktadır.

2.2 Elektrot Yüzeyinde Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Günümüze kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinde anotta oksidasyon verimini arttırıp, yüksek akım yoğunluğu elde edilmesinde verimi arttıran katalizör çeşidi 50-50 Platin-Rutenyum karışımı olmuştur [41]. Bu etkilerin yanında, katalizörün uzun ömürlü, yüksek verimli ve maliyetinin düşürülebilmesi için az miktarda kullanılabilir olması beklenmektedir.

Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir özelliktir [42]. Çalışmaların bir kısmı anot yüzeyinde kullanılan katalizörleri geliştirmeye ayrılmış durumdadır. Ayrıca ikinci veya üçüncü bir metal eklenmesi ile Pt'nin elektrokatalitik aktivitesinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Böylelikle uygun bir biçimde Pt'nin elektrokatalitik özellikleri modifiye edilmektedir [43-46]. Platin-Rutenyum katalizörüne alternatif olarak, bilim

adamları diğ er platin alaşımları, porfirin ve metal oksitler gibi değişik malzemeler üzerinde çalışmalarına devam etmektedir [47,48].

2.3 Nano-malzemeler

Kristal büyüklükleri en az bir boyutta 1-100 nm arasında değişen tek fazlı yada çok fazlı partiküllerdir. Nano materyallerin özellikleri temel olarak dört sebebe bağlıdır;

- 1- Tane büyüklüğü ve tane dağılımı
- 2- Kimyasal bileşimi
- 3- Ara fazların varlığı (Taneler arası boşluklar, serbest yüzeyler)
- 4- Temel bileşenler arası etkileşimler [49].

Nano boyutlu partiküller sahip oldukları geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı reaksiyonlarda yüksek katalitik aktiviteyi sağlarlar [50].

2.3.1 Nano boyutta anot katalizörü hazırlanması yöntemleri

CO toleransına sahip 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 ftalosiyanınlerin kullanılmasıyla elde edilen katalizörler

Nano tanecikler geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı yüksek katalitik aktiviteye sahip olabilirler. İyi kalitede bir nano katalizörden beklenen özellikler; uygun partikül 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) , metal buharlaştırma tekniklerini,

elektrokimyasal indirgeme yöntemlerini ya da kimyasal yöntemleri sayabiliriz. Kimyasal yöntemler arasında metal tuzlarının indirgenmesi yada organometalik bileşiklerin kontrollü bozunması yöntemlerini sayabiliriz. 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 (poliol) yöntemler ağırlıklıdır.

Poliol prosesinde çözülebilir metal türleri bir polihidroksilik alkol çözeltisinde çözülür. Genel olarak reaksiyonu ele aldığımızda reaksiyon inorganik katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademelerini içermektedir.

Poliol prosesinde partikül büyüklüğüne etki eden parametrelerden en önemlileri reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon pH'sı poliol konsantrasyonu ve metal konsantrasyonudur [51]. Reaksiyon sıcaklığının metal partiküllerinin morfolojik özellikleri etkisine bakılacak olursa genel bir kural olarak reaksiyon sıcaklığı arttıkça partikül büyüklüğünün düştüğü gözlemlenmiştir.

2.3.2 Polioli prosesinin diğer proseslere göre avantajları

-Nano-boyutlu bimetalik, trimetalik ve polymetalik multi-metal kompozitlerin hazırlanabilir.

-Poliol metoduyla hazırlanan partiküller yüzeyde adsorbe olmuş poliol molekülleri ile çevrili olduğundan oksidasyona karşı dayanıklıdır [52].

-Moleküler seviyede istenilen partikül boyutunda ve dağılımında materyallerin hazırlanabilmesi ve bu materyallerin kümeleşmeye karşı daha dayanıklıdır.

-Bu partiküllerin diğer proseslere göre oldukça düşük sıcaklıklarda hazırlanabilir.

-Birçok destek maddesi üzerine nano partikül hazırlanabilir.

-Metal hidroksitlerinin indirgenmesi metodunda hidroksitleri indirgemek için gerekli olan çok yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına ihtiyaç yoktur. Metal tuzları çözelti ortamında direkt olarak indirgenir [53].

2.4 Metanolün Oksidasyonuna İlişkin Çalışmalar

Metanolün oksidasyonuna ilişkin bir dizi çalışmalar yapılmıştır. Vasil'ev ve Bagotsky [54] metanolün platin üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu işlemlerini üç gruba ayırmıştır.

- a- reaktifin dehidrojene olması ve katalitik olarak bozunması
- b- organik molekülün elektroda doğrudan doğruya elektron transfer etmesi
- c- organik molekülün elektrot yüzeyine adsorplanan ürünlerle etkileşimi

Toplam reaksiyonlar şu şekilde yazılabilmektedir:

- a- asidik ve nötral ortamda;



- b- bazik ortamda;



Wieckowski ve Bagotsky [55] metanolün platin üzerindeki bağlanışlarını açıklamışlardır. Buna göre metanolün platin üzerindeki oksidasyon mekanizması, ara ürünlerin oluşum hızına bağlı olarak : COads veya COHads olmak üzere iki tiptir. Woods ve Biegler metanolün oksidasyonunda reaksiyon mekanizması için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir:



Nerskov ve Liu (56) CO'nin ve H₂'nin adsorpsiyon enerjileri arasındaki farktan katalizörlerin yüzey reaktivitesinin ölçülebildiğini belirtmişlerdir. Buna göre, CO(ΔE₂) ve H₂(ΔE₁) ise ΔE₂-1/2ΔE₁ değeri bize bu farkı vermektedir. Bu farkın büyük olması hidrojenle kaplanan alanın daha fazla olduğunu dolayısıyla CO ile

kaplanan alanın daha az olduğunu göstermektedir. Bu da en iyi anot katalizörünün bulunmasına yardımcı olmaktadır.

Leger ve ark.'ları [57] karbon destekli bimetallik katalizör sentezlerinde partikül büyüklüklerinin büyük ölçüde katalizörün kompozisyonuna ve metal içeriğine bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

2.5 Kullanılan Yöntemler

2.5.1 Spektroskopik Yöntemler

2.5.1.1 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Bir yüzey analiz yöntemi olan XPS, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır.

Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesap edilebilir ve spektrumlar elde edilebilir. Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. Spektrumdaki tepelerin (*peak*) enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir. Hatta, farklı değeriğe sahip atomların dahi $-Si^0$ ve Si^{4+} 'da olduğu gibi- ayrılması mümkündür. Ayrıca, tepe alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür.

2.5.1.2 X-Işınları difraksiyon spektroskopisi (XRD)

X-ışınları difraksiyon (XRD) spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere x-ışını denilen ultraviyole ışıdan daha kuvvetli fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. X-ışınları difraksiyon (XRD) spektroskopisi ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar yapılabilir. Ayrıca dedektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdir.

Çalışma prensibinde örneğe x-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplanır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas

biçimde analiz edilebilir. XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır.

X-ışınları kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir.

XRD Uygulamaları;

Malzemenin içerdiği fazları belirlemekte:

- Nicel faz analizinde
- Sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde
- Tanecik boyutu belirlemede
- Tanecik yönelimi belirlemede
- Kimyasal kompozisyonu belirlemede
- Ve örgü sabitlerini bulmada kullanılabilir.

2.5.2 Mikroskopik Yöntemler

2.5.2.1 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

Elektron mikroskobu, elektronların parçacık ve dalga etkileşiminin ilginç ve önemli bir örneğidir. Bir elektron ışını bir cismin görüntüsünü oluşturmak için kullanılabilir. Bir elektron ışınının yörüngesi elektrik ya da manyetik alan ile değiştirilebilir. Elektronlar elektrik ve/veya manyetik alan ile bir noktada odaklanabilir. Hızlandırılmış elektronlar çok kısa dalga boyuna sahiptir, böylece çok kısa dalga boyları ile daha fazla büyütme oranları ve daha iyi ayırma gücü elde edilmesi sağlanır. Standart elektron mikroskobunun ayırma gücü birkaç nanometre mertebesindedir. ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)

Elektron mikroskopları iki çeşittir. Bunlar: Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

1)Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM): Bu mikroskopta elektron ışını çok ince bir örneğe yönlendirilir. Elektron mikroskobunda, projeksiyon mercekleri olarak adlandırılan mercekler gerçek görüntüyü floresans ya da fotografik film üzerine düşürmelidir, çünkü gözümüz elektron görüntüsünü doğrudan göremez. TEM için

kullanılan örnekler çok ince olmalıdır. 10-20nm (100 atom kalınlığı) kadar ince örnekler özel yöntemlerle hazırlanabilmektedir.

2)Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Daha kalın örnekler elektron ışınlarının yüzeyden yansıması ile incelenebilir. Bu inceleme SEM ile yapılabilmektedir. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. SEM'in ayırma gücü 10 nm mertebesindedir.

2.6 Tek Hücre Testleri

2.6.1 Gaz Difüzyonu Tabakasının Hazırlanması

Gaz difüzyon tabakaları teflonlanmış karbon kağıt üzerinde hazırlanmıştır. Makro porlu tabaka ile mikro porlu tabakadaki adhezyonu ve mekanik dayanıklılığı sağlamak için VGCF (Vapor grown carbon fiber-buharda büyütülmüş karbon elyaf) tipi karbon nano zincir, PUREBLACK 205-110 karbon ile karıştırılmıştır. Mikro porlu tabakaların hazırlanışında karbon bulamacı (% 75 pureblack karbon ve % 25 VGCF) PTFE (Polytetrafluoroethylene) ve IPA (isopropanol alcohol) içerisine dağıtılarak ultrason ve magnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması ile hazırlanmıştır.

Laboratuarda özel üretilmiş tel sarılmış bir çubuk kullanılarak karbon kağıdın üzeri katalizör bulamacıyla kaplanmıştır. Mikro porlu tabakadaki karbon yüklemesi, bulamacın kompozisyonu ve tel çubuk üzerindeki telin kalınlığına bağlı olarak kontrol altına alınmıştır. Tel çubuk inch/saniye hızla hareket ettirilmiştir.

Daha sonra mikro porlu tabakaya sahip karbon kağıt 150 °C'de 2 saat süreyle kurutulmuş ve yaklaşık olarak 1 saat süreyle 350 °C'de hava ortamında ısıtılarak katılaştırılmıştır. Mikro porlu tabakadaki karbon yüklemesi 2.5 - 3 mg/cm⁻² arasındadır.

Katalizörlerin hazırlanışı ise anot ve katot için farklı biçimlerde dir. Katot, TKK (Tanaka Kikinzoku Kogyo) ticari Pt bazlı katalizörün, IPA ve %5'lik nasyon çözeltisinin oluşturduğu çözelti içinde dağıtılması ile hazırlanmıştır. Anot ise sentezlenen katalizörlerin ve karşılaştırmak üzere ticari TKK katalizörün kullanımı ile hazırlanmıştır. Ticari katalizör %46 Pt, %54 C içermektedir.

Hazırlama aşamasında katalizör tozu balonun yuvarlak olan alt kısmına yerleştirilir ve yaklaşık olarak 30 dakika N₂ gazına maruz bırakılarak, IPA eklenmeden önce, yanma ve alevlenme etkilerinin önüne geçilmeye çalışılmıştır. N₂ gazı geçerken, IPA ve nasyon çözeltisi balon içerisine çok yavaş şekilde bir şırınga yardımıyla enjekte edilmiştir. IPA ve nasyon çözeltisi eklendikten sonra balon bir kısıpçla magnetik karıştırıcıya bağlanır. Katalizör karışımının dengeye gelmesini sağlamak için karışım kullanılmadan önce en az 2 saat beklenmiştir.

Yakıt pilinde kullanılan membran ise Nafyon-212 membranıdır. Geniş bir levha membrandan 6 cm × 6 cm 'lık bir parça kesilmiştir. Katalizörleri dengeye gelmesi için karıştırıcıda bıraktıktan sonra 1 mL'lik ticari veya sentezlenmiş katalizör yaklaşık 5 cm²'lik alana sprey yöntemi kullanılarak MEA (membran elektrot çifti) hazırlanmıştır. Katalizörleri mikro enjeksiyon işlemi sprey tabancası kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR

Deneysel çalışmamızda; ilk olarak destek malzeme üzerine biriktirilmiş nanopartiküler metal katalizörden oluşmuş destekli bir katalizör eldesi üzerine çalışılmıştır. Katalizör metallerimiz; Pt, Pd, Ru ‘dan seçilmiştir.

Bimetalik Pt-Pd alaşım ve bimetalik Pt-Pd karışım sentezlerimizde destek katalizör içindeki nanopartiküler toplam metal katalizör ağırlığı %30’dur. % 30, destek katalizör içindeki metal katalizörün ağırlığının, destek katalizörün toplam ağırlığına oranı olarak tanımlanabilir. Diğer bir bimetalik Pt-Pd karışım sentezimizde destek katalizör içindeki nanopartiküler metal katalizör ağırlığı %80’dir. Trimetalik sentezimizde ise destek katalizör içindeki nanopartiküler metal katalizör ağırlığı %50’dir.

Tipik destek malzeme olarak karbon kullanılmaktadır, fakat silika ve diğer porlu metaryellerde destek olarak kullanılabilmektedir. Destek partiküller yüksek yüzey alanına sahiptirler. Yakıt hücreleri katalizörleri için olan destek mazemelerin elektriksel iletkenliği iyi olmalıdır. Ticari olarak uygun destek karbon malzemeler aşağıda verilmiştir :

Shaw C-55

Vulcan XC-72

Black pearl 2000 carbon ...vb.

Bizim çalışmamızda Vulcan XC-72 kullanılmıştır. Katalizör hazırlamak için bu çalışmada poliol yöntemi kullanılmış ve nano boyutta katalizörler hazırlanmıştır. Poliol prosesinde, çözünebilir metal türleri bir polihidroksilik alkol çözeltisinde çözülür. Bu alkol çözeltisi bir diol, triol yada tetraol olabilir. Daha sonra bu çözelti metal türlerinin sıfır değerliğe indirgenmesi için geri kazanım altında kademeli olarak 195 °C’e kadar ısıtılır ve indirgenme işlemi tamamlanıncaya kadar bu sıcaklıkta sabit tutulur. Elde edilen süspansiyon süzülür, çökelti saf etanol ile yıkanır

ve vakum altında 24 saat kurutulur. Destek maddesi bu proseste poliol çözeltisine direkt katılıp hazırlanabildiği gibi hazırlanan koloidal çözelti sonradan destek maddesi üzerine ilave edilebilir. Yapılan çalışmamızda poliol prosesi ile farklı metal ağırlığına sahip bimetalik Pt-Pd ve trimetalik Pt-Pd-Ru nano boyutlu katalizörler hazırlanmıştır.

Çalışmamızda; ikili yada üçlü alaşım ve ikili karışım olmak üzere iki tür sentez yapılmıştır: Birinci tipte metal tuzlarını içeren kolloidler aynı anda polialkol içinde indirgenirken, ikinci tipte Pd tuzu önce destek C üzerinde indirgendikten sonra Pt tuzunu içeren koloidal çözelti ilave edilerek tekrar sıcaklık yükseltip indirgenme sağlanmıştır. Burada amaç farklı yapıya sahip alaşım veya alaşım olmamış karışımların katalitik etkisini incelemektir.

Çalışmamızda dört farklı katalizör sentezi poliol yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [58]. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- 1) Pt-Pd /XC72, Pt-Pd tuzlarının koloidal çözeltisinin aynı anda karbon tozu üzerinde indirgendiği birinci sentezimiz (Pt-Pd /C, %30 (w) metal).
- 2) Pd/XC72 + Pt, Pd nin koloidal çözeltisinin karbon tozu üzerinde indirgenmesi ve buna Pt koloidal çözeltisi eklendiği ikinci sentezimiz (Pd/C + Pt, %30 (w) metal).
- 3) 2 no'lu sentezin toplam metal içeriğinin değiştirildiği sentezimiz(Pd/C + Pt, %80 (w) metal) .
- 4) Pt-Pd-Ru /XC72, Pt-Pd-Ru tuzlarının koloidal çözeltisinin karbon tozu üzerinde aynı anda indirgendiği dördüncü sentezimiz (Pt-Pd-Ru /C, %50 (w) metal).

Birinci ve ikinci sentez toplam %30 metal ağırlığına sahiptir. Bunun %20'si Pt %10'nu ise Pd metalinden oluşturulmuştur ve metallerin atomik oranları Pt:Pd 1:1 dir . Üçüncü sentez de toplam %80 metal ağırlığına sahiptir. Bunun ise %70'ini Pt %10' unu Pd oluşturmaktadır. Dördüncü sentezimizde ise %50'lik metal ağırlığının %15' ini Pt %15' ini Pd ve % 20'sini Ru oluşturmaktadır.

Pt-Pd /XC72 sentezi sırasında yani aynı anda indirgenen Pt-Pd alaşımının koloidal çözeltisine karbon tozu eklendiği durumda; yüzey aktif maddeler, polimerler ve organik ligantlar gibi koruyucu maddeler kullanılmamaktadır. Yapılan çalışmalarda bunların kullanılmamasının nedeni olarak; koruyucu maddelerin katalitik yüzeyi

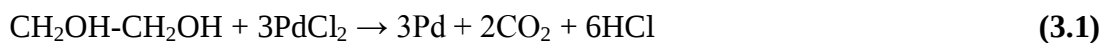
azaltması ve bunların daha sonradan aktif alanlardan uzaklaştırılmasının oldukça zor olması gösterilmektedir. Pd/XC72, Pd nin koloidal çözeltisi ile karbon tozu karışımına Pt koloidal çözeltisi eklendiği bir karışım oluşturduğumuz çalışmamızda ise, koruyucu olarak arabic gum kullanılmıştır. Yüzey aktif koruyucu maddelerin kullanıldığı çalışmalarda koruyucuların taneciklerin birlikte çökmesini önlemesi nedeniyle kullanımları söz konusudur.

Poliol prosesinde genel olarak reaksiyonu ele aldığımızda reaksiyon inorganik katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi basamaklarını içermektedir (Çizelge 3.1). Başlangıç maddesi bir hidroksit, bir oksit veya metal asetat olabilir. Metalin indirgenmesi bir çok poliols içerisinde olabilir ama etilen glikol veya dietilen glikol ya da karışımları en çok kullanılanlardandır. Reaksiyon mekanizması katı halden çok sıvı faz içerisinde gelişir. Metal partiküllerinin oluşumu ise bir çekirdeklenme ve büyüme safhasından geçer. Mekanizmaya göre poliols çözeltisi öncelikle başlangıç metal tuzu için bir çözücü görevindedir. Etilen glikolun indirgen özelliği oksidasyon ile ortaya çıkan uçucu bileşenlerin incelenmesi ile anlaşılmıştır. En belirgin oksidasyon ürünü diasetildir. Etilen glikolun dehidrasyonu ile ortaya çıkan diasetaldehitin oksidasyonu ile ortaya çıktığı açıklanabilir. Poliols çözeltisi kendisi okside olurken ortamdaki metali de kademeli olarak indirger.

Çizelge 3.1 : Poliols Yöntemi.

Birinci Basamak		İkinci Basamak	
Kristallenmiş Hidroksit Yapısı	→	Ara Geçiş Fazı	→ Metal
Başlangıç hidroksitin kademeli çözünmesi		Ara fazın çözünmesi	
Ara fazın çökmesi		Çözelti içinde indirgenmesi	
Reaksiyonda oluşan suyun ayrılması		Çekirdeklenme ve metal fazın büyümesi	

Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir;



İlk üç sentezlerimiz ikili sentezler olup, Pd ve Pt metallerinin klorür tuzları kullanılırken, son sentezimiz üçlü bir sentez olup, Pt-Pd-Ru metallerinin asetatlı bileşikleri kullanılmıştır.

3.1 Katalizör Sentezleri:

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu için nano boyutta katalizörler hazırlanarak elektro-aktivitesine bakılmıştır. Bunun için poliol yöntemi ile hazırlanmış ikili, üçlü alaşım veya karışımları sentezlenmiştir. 4 farklı sentez gerçekleştirilmiştir .

3.1.1 % 30 metal içeriğine sahip Pt-Pd/C alaşım katalizörünün hazırlanışı:

Destek olarak XC-72 kullanılan Pt-Pd/C elektrokatalizörü etilenglikol içerisinde $H_2PtCl_6.6H_2O$ ve $PdCl_2$ tuzlarının kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Bütün örneklerde katalizör ağırlığının % 30'u metaldir. 2'li sentezde, %30 metal içeriği olacak şekilde (%20 Pt + %10 Pd) ve aynı anda C üzerinde indirgenmesiyle, 2'li bir alaşım oluşumu gerçekleşmiştir. Kullandığımız kimyasalların miktarları maddelerdeki metallerin stokiometrik oranlarından faydalanarak hesaplanmıştır. Örneğin $23,1.10^{-5}$ g $PdCl_2$ ve $66,8.10^{-3}$ g $H_2PtCl_6.6H_2O$ alaşımın hazırlanmasında kullanılmıştır. Daha sonra $13,1.10^{-2}$ g karbon, $39,18.10^{-3}$ g Pt-Pd metal bazlı tuzlar ile karıştırılmıştır.

Katalizörü içeren mürekkep çözeltisi; 2 mL su, 5,4 mL nafyon (%5'lik) ve 900 mg katalizör karışımının ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Camı karbon elektrot üzerine hesaplanan miktarlardaki mürekkep (kullanılan yüzeye bağlı) katalizör için toplam metal yükü $10 \mu g/cm^2$ olacak şekilde enjekte edilmiştir.

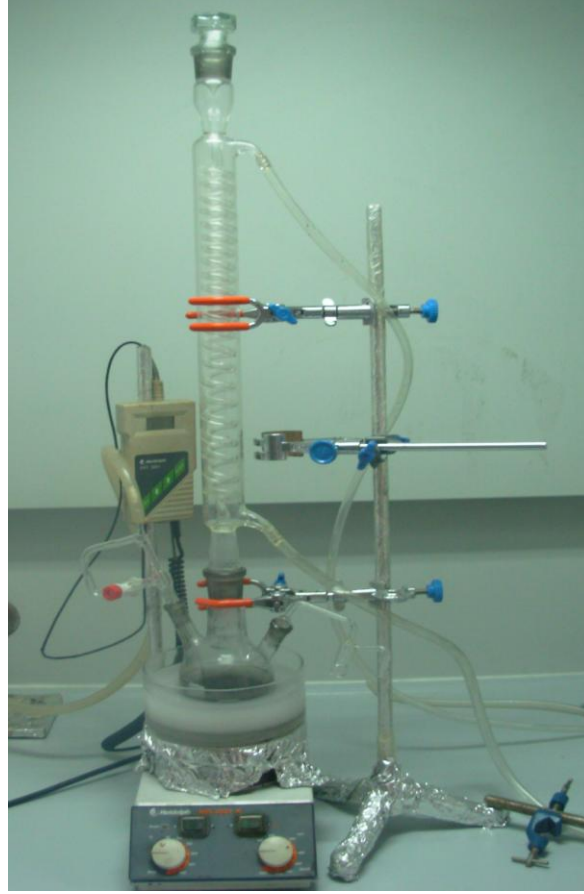
$H_2PtCl_6.6H_2O$ ve $PdCl_2$ etilenglikol içerisinde çözülmüş ve sistem oda sıcaklığında tüm gece karıştırılmıştır. Sonrasında etilenglikol içerisine NaOH çözeltisi eklenerek koyu kahverengi koloidal çözelti oluşturularak N_2 gazı altında $160 ^\circ C$ 'de yağ banyosunda 3 saat boyunca ısıtılmıştır. Destek partiküller (Vulcan XC/72) koloidal çözeltisine 3 saat sonra eklenerek metal nano partiküllerinin Vulcan XC72 üzerine depolanması için pH 1'e düşürülmüştür. Sonuçta elde edilen örnek filtre edilip, deiyonize su ile yıkanarak tüm gece $110 ^\circ C$ 'de vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen ürün miktarı %66,13 olarak hesaplanmıştır.

3.1.2 % 30 metal içeriğine sahip Pd/C+Pt karışım katalizörünün hazırlanışı:

Destek olarak XC-72'nin kullanıldığı Pd/C + Pt elektrokatalizörü $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$ ve PdCl_2 tuzlarının kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Önce Pd tuzu C (Vulcan XC-72) üzerinde indirgendikten sonra Pt tuzu ilave edilmiş, ve Pt indirgenmiştir. Toplam metal içeriği %30 olacak şekilde %20 Pt, %10 Pd karışımı hazırlanmıştır. Burada Pt, Pd/C üzerinde birikmiştir. Sentezde kullanılan maddelerin miktarları stokiometrik oranlardan faydalanılarak hesaplanmıştır.

$24,7.10^{-3}$ g PdCl_2 ve $74,0.10^{-3}$ g $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılmıştır. PdCl_2 propilenglikol içerisinde pH'sı 5,5 'e düşürülerek çözülür ve poliol içerisine arabic gum'ın eklendiği çözelti ile karıştırılır. Destek maddemiz Vulcan XC-72 'de eklendikten sonra yaklaşık 150°C 'e ısıtılır. Isıtma işleminden sonra propilenglikol içerisindeki $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$ 'un bulunduğu çözelti eklenir. Çözelti pH'sı 1'e düşürülerek 110°C 'de 2 saat süreyle ısıtılır. Oda sıcaklığında çöken katı dekantasyonla ayrıldıktan sonra destile su ile yıkanır. Elde edilen katı vakum altında filtre edilerek desikatörde kurutulur.

Katalizörü içeren mürekkep çözeltisi; 2 mL su, 5,4 mL nafyon (%5'lik) ve 900 mg katalizör karışımının ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Camı karbon elektrot üzerine hesaplanan miktarlardaki mürekkep (kullanılan yüzeye bağlı) katalizör için toplam metal yükü $10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ olacak şekilde enjekte edilmiştir.



Şekil 3.1 : Katalizör sentezlerinin gerçekleştirildiği sistemin bir bölümü.

3.1.3 % 80 metal icerigine sahip Pd/C+Pt karışım katalizörünün hazırlanışı:

Bu örnekte de ikili Pt-Pd karışımı hazırlanmış ancak metal içeriği %80 e çıkarılmıştır (%70 Pt, %10 Pd olacak şekilde). Hazırlama yöntemi % 30 metal içeriğine sahip Pd/C+Pt karışım katalizörünün hazırlanışı gibi C üzerinde karışım oluşturulması şeklindedir. % 30 metal içeriğine sahip Pd/C+Pt karışım katalizörünün farklı miktarlarında $H_2PtCl_6.6H_2O$, $PdCl_2$ tuzlarının ve Vulcan XC72 destek maddesinin kullanılmasıyla hazırlanmıştır.

3.1.4 % 50 metal icerigine sahip Pt-Pd-Ru/C alaşım katalizörünün hazırlanışı:

Elektrokatalizör, $Pt(acac)_2$, $Pd(acac)_2$ ve $Ru(acac)_3$ maddelerinin ve destek olarak Vulcan XC-72'nin kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Bütün örneklerde üçlü alaşım katalizörünün ağırlığının % 50'si metaldir. 3'lü sentezde, %50 metal içeriği olacak şekilde (%15 Pt + %20 Ru + %15 Pd) ve aynı anda C üzerinde indirgenmesiyle, 3'lü bir alaşım oluşumu gerçekleşmiştir. Kullandığımız kimyasalların miktarları maddelerdeki metallerin stokiyometrik oranlarından faydalanarak hesaplanmıştır.

Örneğin $70,9 \cdot 10^{-2}$ g $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $88,6 \cdot 10^{-2}$ g $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ve $28,1 \cdot 10^{-2}$ g $\text{Pd}(\text{acac})_2$ alaşımın hazırlanmasında kullanılmıştır. Daha sonra $50,0 \cdot 10^{-5}$ g karbon, Pt-Pd-Ru metal bazlı maddeler ile karıştırılmıştır.

Bunun için $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ve $\text{Ru}(\text{acac})_3$ etilenglikol içerisine eklenir ve aynı şekilde Vucan XC-72 de etilenglikol içerisine eklendikten sonra ayrı olarak elde edilen iki çözelti birbiri içerisine eklenerek H_2SO_4 ile pH'sı 3'e düşürülür. 200°C 'de 4 saat boyunca karıştırılır. Sonuçta elde edilen örnek filtre edilip, deiyonize su ile yıkanarak kurutulmuştur.

3.2 Karbon Destekli Katalizör Mürekkeplerinin Hazırlanması

Katalizör elektrot yüzeyinde $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olacak şekilde uygun çözücü sistemlerinde çözülür. Bu amaçla sentezlenen katalizörlerimizden metal içeriklerine bakılarak farklı oranlarda alınır, 2,5 mL DI su ve 0,5 mL nafyon (%5'lik) çözeltisi katılıp karışım ilk hazırlandığında dört saat süreyle, her kullanım öncesi ise yaklaşık yarım saat ultrasonik banyoda karıştırılır. Bu aşamadan sonra hazırlanan mürekkepten camsı karbon elektrot üzerine, mikropipet yardımıyla $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olacak şekilde püskürtülür ve kurutulur.

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal aktiviteleri test edilmiştir.

3.3 Çalışma Koşulları

Deneyisel çalışmalar döngülü voltametri yöntemi kullanılarak Volta Lab PGZ-301 markalı potansiyostat-impedans spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Yukarıda açıklanan şekilde hazırlanan camsı karbon çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanması ile elde edilen döngülü voltametri yöntemi elektrokimyasal aktiviteyi test etmekte kullanılan yöntemlerden biridir.

Döngülü voltametri yönteminde, sinyal jeneratörü tarafından üretilen üçgen şeklindeki sinyal, potansiyostat yardımıyla çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Böylelikle çalışma elektrodunun gerilimi belirli iki sınır değer arasında (E_1 - E_2) ve belirli bir tarama hızında zamanla doğrusal olarak değiştirilmektedir. Uygulanan bu

gerilim ile elektrotta gerçekleşen reaksiyonların sonucu açığa çıkan akım şiddeti, voltamogram olarak adlandırılan $I = f(E)$ eğrileri şeklinde kaydedilir.

Deneylerimizde aynı özelliklere sahip iki elektrokimyasal hücre ile çalışılmıştır. Bunlardan bir tanesinde elektrotlar perklorik asitli yani taşıyıcı elektrolit ortamında incelenmiş, diğesinde ise metanol+taşıyıcı elektrolit ortamında incelenmiştir. Bu elektrokimyasal hücreler yaklaşık 50 cm^3 kapasitesinde, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilme amacıyla bir termostata bağlı, çift cidarlı pireks cam bir hücredir. Bu hücrenin kapağı beş girişe elverişlidir. Merkezde çalışma elektrodu girişi vardır, çevresinde ise azot giriş ve çıkışına olanak sağlayan iki açıklık, ayrıca referans ve yardımcı elektrodun yerleştiği yuvalar yer almaktadır.

Çalışma elektrodu elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Burada iki önemli nokta vardır. İlk olarak elektrot ortamdaki taşıyıcı çözelti ya da çözelti sistemleri ile kimyasal tepkime vermemelidir. İkinci olarak ise elektrodun sızdırmaması sağlanmalıdır. Eğer elektrot içerisine çözelti kaçarsa voltamogramda gürültüler görülür, sızdırma daha fazla ise voltamogram deformasyona uğrar.

Her türlü elektrokimyasal ölçümlerde ortamın temizliği oldukça önemlidir. Elektro-kataliz ölçümleri yapılırken ortamda bulunabilecek en düşük düzeyde kirlilik dahi (10^{-10} M büyüklüğünde), metal katalizör yüzeyi üzerine adsorbe olarak aktif alanını örter, yani bloke eder. Böylece reaksiyon boyunca elektro-katalitik aktivite önemli ölçüde düşer.

Bunu önleyebilmek için ilk olarak, hücre ortamı ve metalik elektrotlar her türlü kirlilikten arındırılmaktadır. Hücre ve ekipmanlarımız temiz ise, tüm ölçümlerimizde kullanacağımız saf suyun deiyonize olmasına dikkat etmemiz gerekmektedir. Bu nedenle tüm ölçümlerimizde Milipore Mili-Q cihazından elde edilmiş, direnci $18 \text{ m}\Omega$ olan deiyonize su kullanılmıştır.

Deneylerde çalışmanın türüne göre iki farklı çalışma elektrodu kullanılmıştır. Hücre temizliği ölçümlerinde levha şeklinde Pt elektrot, katalizör aktivitelerinin ölçümlerinde ise camsı karbon elektrot kullanılmıştır.

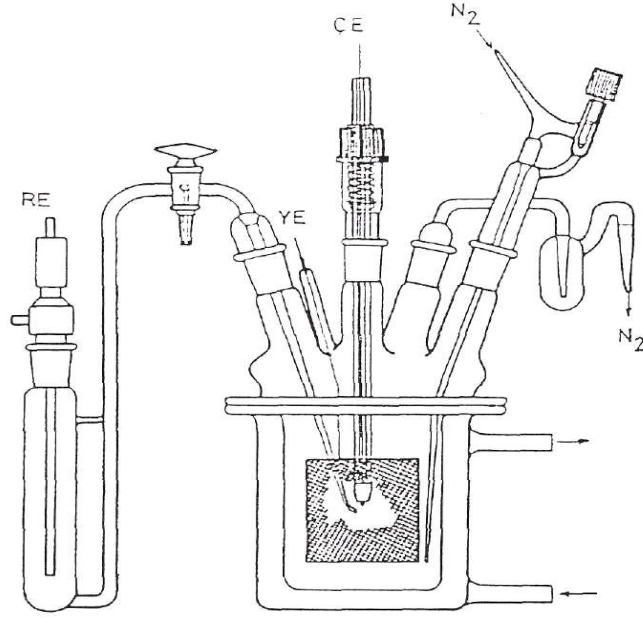
Deneylere başlamadan önce hücrenin ve çalışma elektrodunun temizliği belli bir prosedür izlenerek sağlanmaktadır. Cam malzemelerin temizliğinde organik ve organik olmayan temizlikler yapıldıktan sonra direkt olarak hücrelerimiz ve camdan

hücre aparatlarımız kullanılabilir. Organik temizleme 6 basamaktan oluşmaktadır. Bu kısımda farklı aşamalar için belirli oranlarda asit, peroksit, destile su, potasyum permanganat kullanılarak temizleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Organik olmayan (metalik) temizlik ise altın suyunun kullanıldığı 2 basamaktan oluşmaktadır.

3.4 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Elektro-katalitik ölçümlerde kullandığımız çalışma elektrodumuz olan camsı karbon elektrodunun temizliğinde şu şekilde bir temizlik prosedürü uygulanmaktadır; öncelikle elektrodun yüzeyinde kalan maddeler su sonrasında metanol (etanol) ile temizlenir ve kâğıt mendille silinir. Sırasıyla farklı partikül büyüklüklerindeki A1, A3 ve A5 tiplerindeki alumina tozları ve her bir tip için ayrı ayrı mikro (gözenekli) kumaş (kahverengi) kullanılarak temizleme işlemi gerçekleştirilir. Mikro kumaş distile su ile ıslatılır ve iyice çalkaladığımız alümina süspansiyonundan birkaç damla bez üzerine yayılır. Daha sonra ise camsı karbon elektrot, mikro kumaş üzerinde dairesel hareketlerle döndürülerek yaklaşık yarım saat temizlenir. Yarım saat temizledikten sonra elektrodumuz distile su ile yıkanır. Elektrotların üzerlerindeki aşındırıcı parçacıkları tamamen temizlemek için ultrasonik banyoda temizlenmeleri gerekebilir. İçinde distile su olan bir beherin içine elektrot yerleştirilerek ultrasonik banyoda bekletilir. Daha sonra elektrot tekrar saf su ile yıkanır. Son olarak elektrot metanolle yıkanarak kullanıma hazır hale getirilir. Temizleme işlemi bu şekilde gerçekleştirildikten sonra camsı karbon elektrot 1 saat süreyle destile su içerisinde daha sonrasında ise yarım saat süreyle etanol içerisinde ultrasonik banyoda tutulur. Temizleme işlemi bittikten sonra ölçümü alınacak nano metal katalizör, uygun solventlerde çözüldükten sonra camsı karbon üzerine damlatılıp kurutulduktan sonra ölçümler alınır. Burada kullanılan camsı karbon elektrodun geometrik yüzey alanı 0.071 cm^2 'dir.

Deneylere başlamadan önce hücrenin (Şekil 3.2) ve çalışma elektrodunun temizliğini kontrol etmek amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında alınmıştır (Şekil 3.3) ve bu voltamogram literatürlerdeki Pt voltamogramı ile karşılaştırılmıştır.



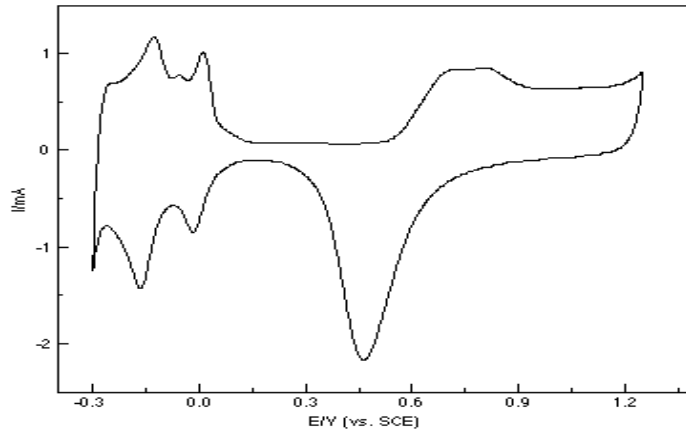
Şekil 3.2 : Elektrokimyasal hücre düzeneği.

RE: Referans elektrot

ÇE: Çalışma elektrodu

N₂: Azot gazı giriş ve çıkışları

YE: Yardımcı elektrot



Şekil 3.3 : Platinin standart voltamogramı.

Her iki voltamogram üst üste çakıştığında hücremizin temiz olduğu anlaşılmıştır. Voltamogramlar çakışmadığı durumlarda üst üste çakışana kadar ölçümlere devam edilmektedir.

Aşağıda Pt elektrodun perklorik asitli ortamda verdiği reaksiyon gösterilmektedir:



Sentezlediğimiz dört katalizörü karakterize etmek için kullandığımız spektroskopik yöntemler şunlardır:

- 1) TEM (boyut dağılımı)
- 2) XPS ölçümleri (metallerin kimyasal değerlikleri)
- 3) XRD ölçümleri (alaşım karışım varlığı, boyut hesabı)

3.5 Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

3.5.1 Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

XPS ölçümlerinde X-ışını kaynağı olarak Mg (1253.6 eV)'un K α dizelerinin kullanıldığı Kratos ES300 spektrometresi ile çalışılmıştır. Bütün dizeler 285.0 e.V. 'de C 1s dizesi referans alınarak oluşturulmuştur. Pik XPSPEAKFIT programı kullanılarak uygun hale getirilmiştir.

3.5.2 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Hazırlanan tüm katalizörlerin ve ticari Pt/C(ETEK) katalizörün örnekleri Cu-K α ışını ile PANalytical X'Pert Pro Materials Research X-ray difraktometresi kullanılarak incelenmiştir. 0,5 der/dak tarama hızında 20⁰-90⁰ tarama aralığında çalışılmıştır.

3.5.3 X-Işınları Difraksiyon Spektroskopisi (XRD)

Metanol içerisinde homojen şekilde disperse edilmiş karbon destekli Pt-Pd/C alaşımlarının ve Pt-Pd/C karışımlarının katalizör örnekleri, partikül büyüklüklerini ve dağılımlarını belirlemek amacıyla TEM (Philips CM200-FEG) ile çalışılmıştır.

3.6 Kullanılan Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal çalışmalar Volta-Lab-PGZ 301 Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrolit çözeltisi 0,1 M HClO₄ (Merck, suprapur) ve 1 M Metanol kullanılarak hazırlanmıştır. Bütün çalışmalar saf azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Referans elektrot olarak doymun kalomel elektrot (DKE), karşıt elektrot olarak Pt kafes elektrot kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal ölçümler 25 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4. DEĞERLENDİRME

4.1. Katalizörlerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

Katalizörün katalitik aktivitesi büyük ölçüde partikül büyüklüğüne bağlıdır. Sentezlenmiş katalizörün katalitik aktivitesini ticari Pt/C-ETEK ile mukayese edebilmek için katalizörlerin partikül büyüklükleri incelenmiştir. Bütün katalizörler Pt'nin yüzey merkezli kübik kristal yapıdaki karakteristik difraksiyon piklerini göstermektedir.

4.1.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Katalizörlerin yüzey kimyası ve fiziksel özellikleri XRD (X-Işını Difraksiyon spektroskopisi) ve XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) yöntemleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır [58].

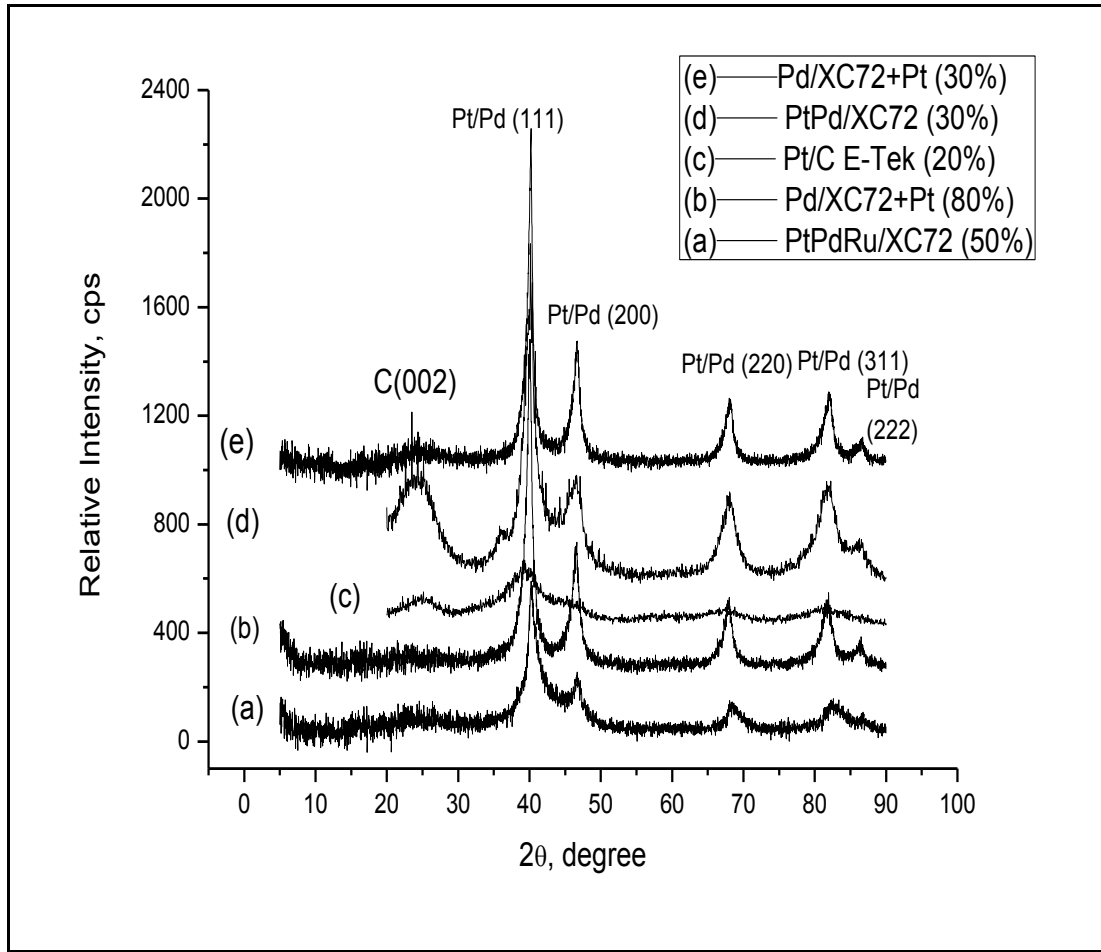
Şekil 4.1'de dört katalizörün XRD spektrumlarını göstermektedir.

Bütün örneklerde katalizördeki karbona bağlı olan ilk pik haricinde Pt'nin yüzey merkezli kübik kristal yapıdaki karakteristik (111), (200) and (220) yapılarına eşdeğer difraksiyon pikleri gözlemlenmektedir.

Hazırlanan nano-boyuttaki katalizörlerin yüzey alanları tanecik boyutları hem elektrokimyasal olarak CO sıyırma yöntemi ile tayin edilmiş, hem de XRD ölçümlerinden Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Kristal taneciklerin ortalama boyutu XRD analiz sonucu kullanılarak Scherrer eşitliğine, (4.1)'e göre hesaplanmıştır:

$$L = k\lambda / (\beta_{1/2}\cos \theta); \quad (4.1)$$

(Burada L= kristal çapı, k= 0.9 (sabit), λ = gelen X ışınının dalga boyu, $\beta_{1/2}$ =difraksiyon pikinin yarı yükseklikteki genişliği, ve θ = pikin maksimum değeridir).



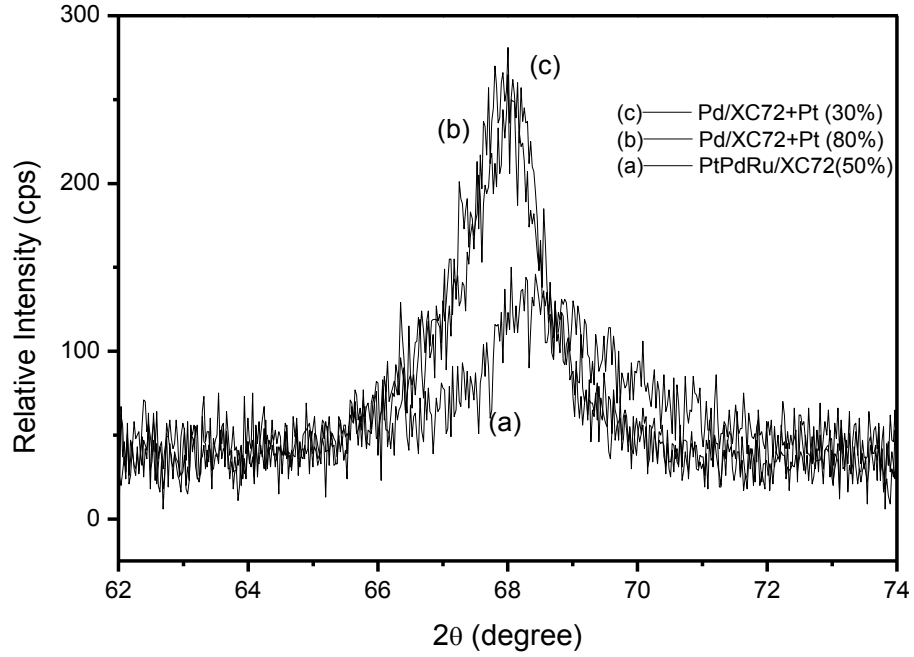
Şekil 4.1 : PtPdRu/XC72, Pd/XC72+Pt, Pt/C E-Tek, PtPd/XC72 ve Pd/XC72+Pt katalizörlerinin XRD spektrumu.

XRD analiz sonucuna göre hesaplanan tanecik boyutları, Pt-Pd/C alaşımlarda 2-4 nm Pd/C+Pt ve Pt-Pd-Ru/C alaşımda 6-9 nm arasında bulunmuştur. CO ölçümlerinden elde ettiğimiz tanecik boyutu ile XRD ölçümlerinden elde edilen partikül büyüklüklerinin yaklaşık aynı $d_H \approx d_{XRD}$ olduğu tespit edilmiştir.

XRD tekniğinde ölçülen metal atomları arasındaki mesafe Bragg bağıntısına (4.2)'e göre hesaplanabilir. Buna göre,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ 'dir.} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte; n = difraksiyon büyüklüğü, λ = X ışınları dalga boyu, d = mesafe, θ =gelen X ışınları ile yüzeye dik difraksiyon ışını arasındaki açıdır.



Şekil 4.2 : PtPdRu/XC72, Pd/XC72+Pt(%30), Pd/XC72+Pt(%80) katalizörleri için piklerdeki kayma.

Üç katalizör örneği için (220) piklerindeki kayma şekil 4.2’de verilmiştir. Üç katalizör kıyaslandığında karışım katalizörlerinde önemsiz bir pik kayması gözlenirken, birlikte indirgenen 3’lü alaşım katalizöründeki (Pt-Pd-Ru/C) pikte bir kayma gözlenmiştir. Pt-Pd-Ru/C katalizör örneğinde difraksiyon pikleri diğer katalizör piklerine göre daha yüksek 2θ değerlerine kayma göstermektedir. Yüksek açılardaki piklerdeki kayma Pt, Pd, Ru arasında bir alaşımın olduğunu göstermektedir. Bu Pd ve Ru ’un Pt’nin yüzey merkezli kübik kristal yapıda bulunmasından kaynaklanmaktadır [59].

Hesaplamalarda Pt-Pd-Ru/C alaşım katalizörüne ait örneğin diğer iki karışım örneğinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise metal alaşımının tek bir partikül gibi hesaplanmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.1 : Katalizörlerin örgü parametresi değerleri.

	Örgü Parametresi(nm)
Pt-Pd/C (%30)	0,3896
Pd/C+Pt (%30)	0,389
Pd/C+Pt (%80)	0,390
Pt-Pd-Ru/C	0,388

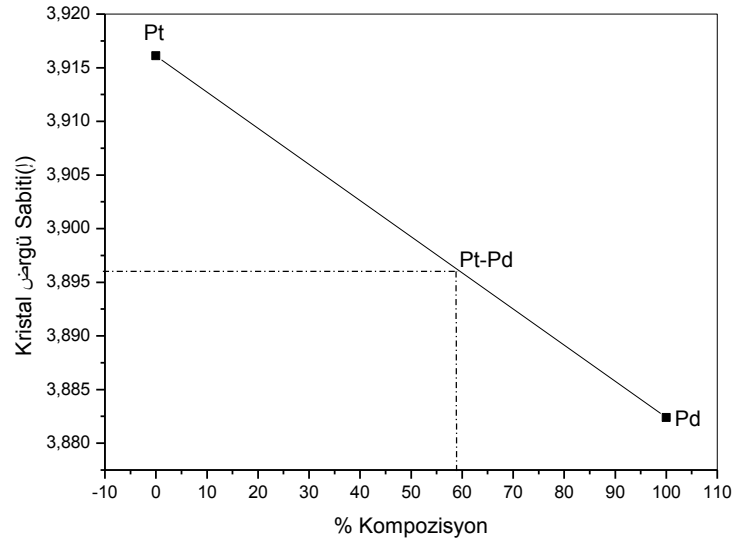
Yukarıdaki tablodan da görüleceği üzere Pd/C+Pt (%30) katalizörü için ise bu değer 0,389 nm, Pd/C+Pt (%80) katalizörü için 0,390 nm ve Pt-Pd-Ru/C katalizörü için ise 0,388 nm olarak bulunmuştur.

Bimetalik katalizörlerde, difraktogramda elde edilen pikin pozisyonundan katalizör kompozisyonu hakkında bilgi edinebiliriz. Eğer iki metal homojen bir katı karışımı oluşturuyorsa, kristal örgünün parametreleri Vegard kanuna göre karışım kompozisyonunun lineer fonksiyonu olarak değişir. Saf metallerin kristal örgülerinin parametreleri bilindiği için alaşım fazının bileşimi hesaplanabilir. Kübik kristal bir yapı için örgü parametreleri ile pik pozisyonu arasındaki bağıntı:

$$\sin \theta = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} / 2a \quad (4.3)$$

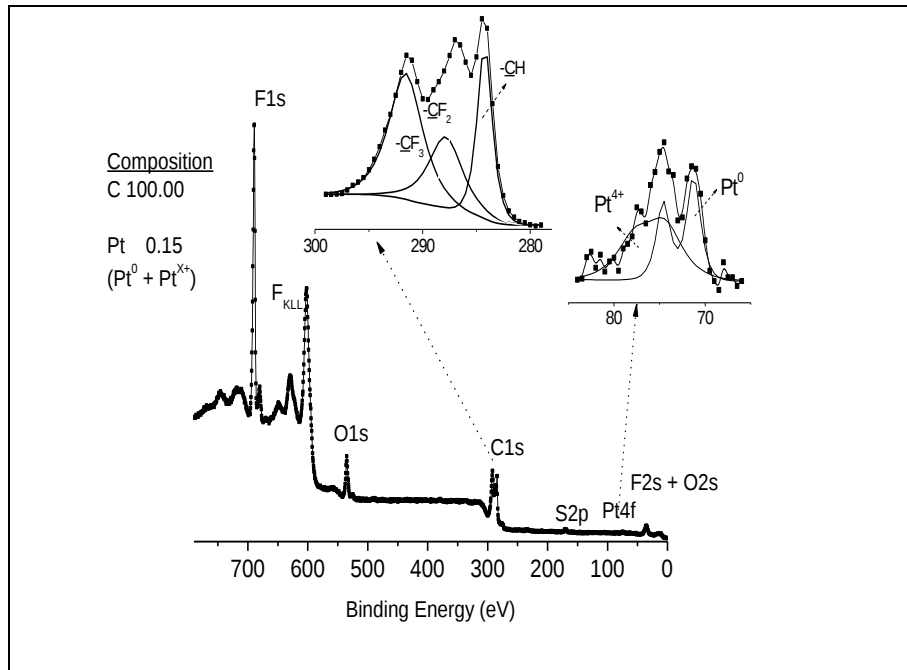
bu eşitlikte h, k, l kristal için Miller indisleridir.

İkili alaşım katalizörü Pt-Pd/C için, saf Pt için örgü parametresi (a_{Pt}) 3,916 Å, saf Pd için (a_{Pd}) 3,882 Å dır. Hazırlanan Pt-Pd/C (%30) katalizörü için bu değer 0,3896 nm'dir ve bu da Pt-Pd /XC72 (50:50) atomik kompozisyonuna eşdeğerdir. Bu durumda Pt ve Pd 'un aynı anda redüksiyonu ile elde edilen malzemenin bir alaşım olduğu ve alaşımın kompozisyonunun yaklaşık %58 Pt içerdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3 : Vegard kanununa göre Pt-Pd alaşımasının yüzey kompozisyonu.

Hazırlanan malzemelerde yüzey kompozisyonu XPS denemeleri ile incelenmiştir.

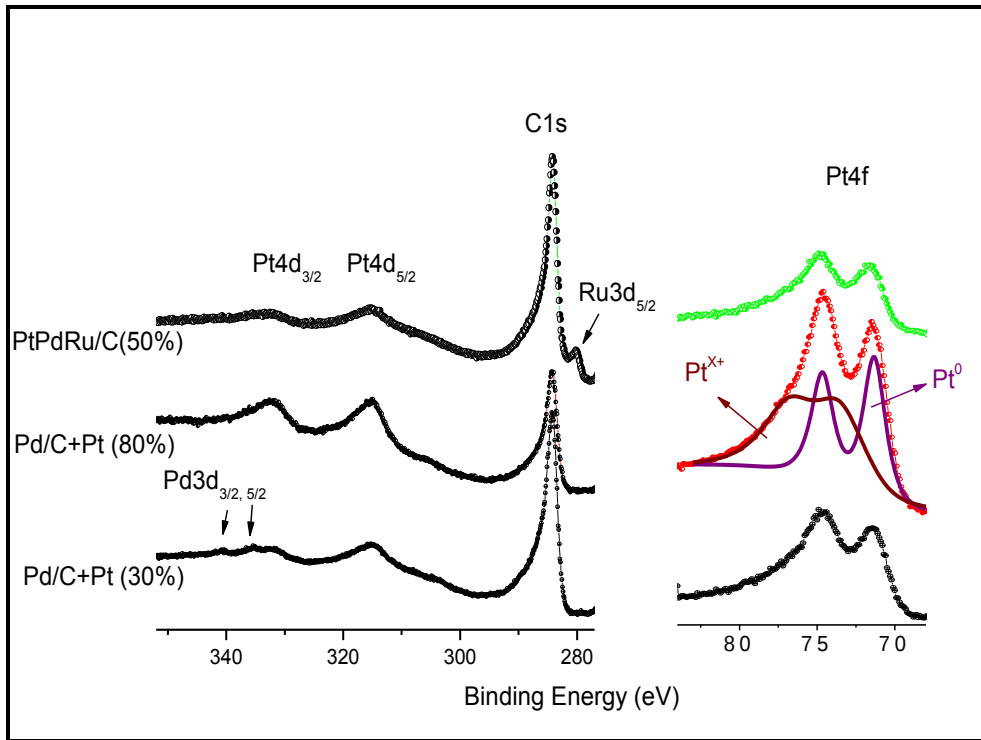


Şekil 4.4 : Karbon tekstil, teflonlu bileşim içeren Pt-Pd/C katalizörünün XPS spektrumu.

XPS denemelerinin sonucunda Pt-Pd/C (%30) alaşımında yüzeydeki atomik oranın 1:1 (atomik olarak %0.15 Pt ve %0.16 Pd) olduğu görülmüştür. Ayrıca karışımın iyonik formda da Pt ve Pd içerdiği yani indirgemenin tam olarak gerçekleştirilemediği izlenmiştir. Pt4f bölgesi 3.33 eV'da spin-orbit ayrımı ile 2 pikle

uygunluk göstermiştir. Program 4f çiftlerinin (4:3) büyüklüğünün oranını doğru olarak dikkate almıştır fakat pik geniş ve yaygın olduğu için onları ayrı ayrı göstermemiştir. Hem Pd3d hem de Pt4f bölgesindeki çift pikler Pd⁰, Pd^{X+} ve Pt⁰, Pt^{X+} a eşdeğerdirler. Pd3d spin-orbit ayrımı 5.326 eV olarak alınmıştır. Sinyal çok zayıf olduğu için pik şiddetini ve/veya alanını hesaplamak mümkün olmamıştır. Ancak şekilden de izlendiği gibi iyonik (Pd^{X+})'un katkısı vardır.

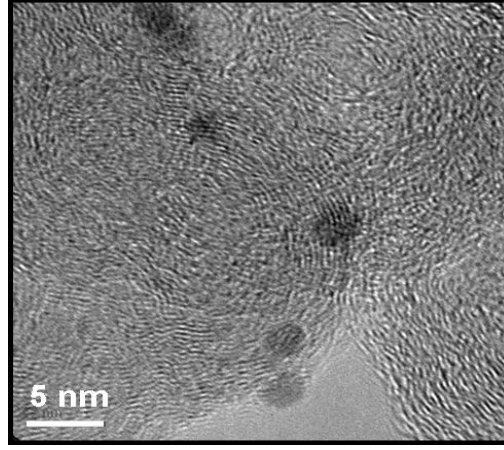
Pd/C+Pt (30%) örneğinde ise, Pd3d bölgesine iyonik (Pd^{X+})'nın Pd⁰ yanında katkısı izlenmektedir. Pd3d' nin çok zayıf sinyali Pd/C+Pt (80%) örneğinde izlenmiştir. Pt-Pd-Ru üçlü katalizöründe ise Ru 3d sinyali Ru⁰ a eşdeğerdir.



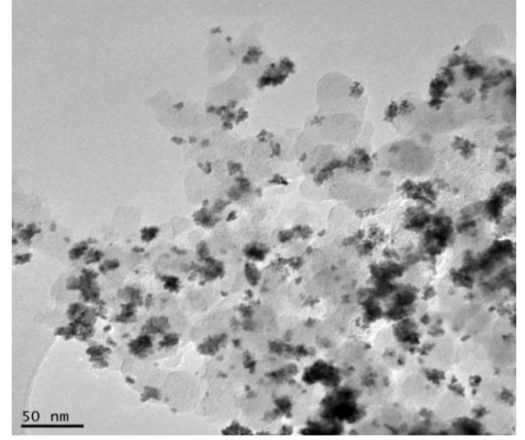
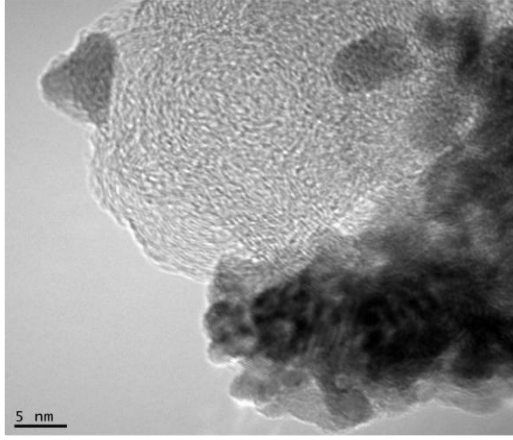
Şekil 4.5 : Karbon tekstil, teflonlu bileşim içeren Pd/C+Pt (%30), Pd/C+Pt (%80) ve Pt-Pd-Ru/C (%50) katalizörlerinin XPS spektrumu.

4.1.2. Mikroskopik Karakterizasyon

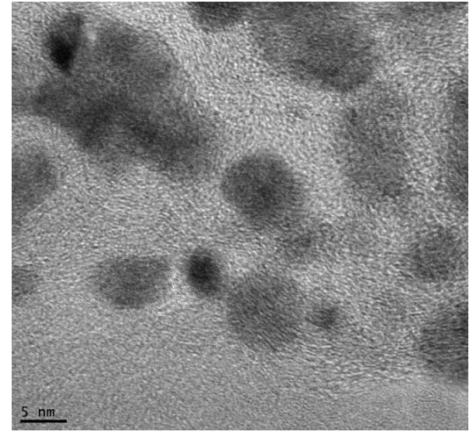
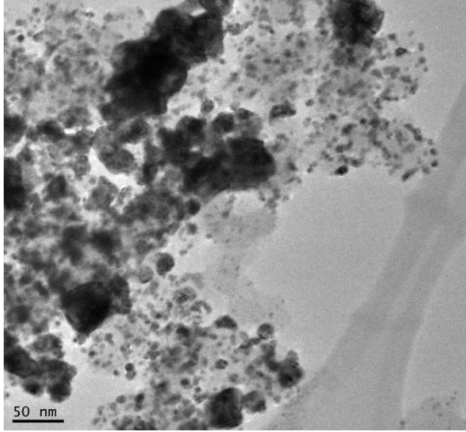
Metanol içerisinde homojen şekilde disperse edilmiş karbon destekli katalizör örnekleri, partikül büyüklüklerini ve dağılımlarını belirlemek amacıyla delikli bir karbon plaka üzerine dağıtılarak incelenmiştir.



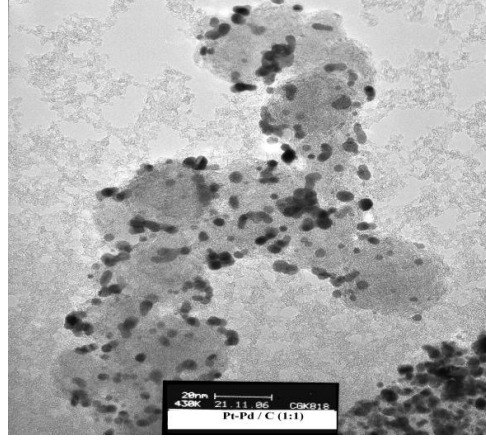
Şekil 4.6 : Pt-Pd/XC72 (30%)alaşım katalizörümüze ait TEM sonucu.



Şekil 4.7 : Pd/XC72 + Pt (80%)karışım katalizörümüze ait TEM sonucu.



Şekil 4.8 : PtPdRu/XC72 alaşım katalizörümüze ait TEM sonucu.



Şekil 4.9 : Pd/XC72 + Pt (30%) karışım katalizörümüze ait TEM sonucu.

Katalizörlerin ortalama partikül büyüklüğü hem XRD spektrumlarından Scherer formülü ile hem de TEM ile belirlenmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9). TEM nano partiküllerin ayrı olarak görülmesini sağlamaktadır TEM görüntülerindeki karanlık alanlar metal partiküllerine, daha açık alanlar ise karbona aittir. TEM analizleri sonucunda belirlenen ortalama partikül büyüklüğü XRD sonuçlarından hesaplananlar ile uyushmaktadır. Partikül büyüklüğü alaşım katalizörü Pt-Pd/C (%30) için 2-4 nm arasında karışım (Pd/C+Pt) ve 3'lü alaşım (Pt-Pd-Ru)/C için 6-9 nm arasında hesaplanmıştır.

4.2. Katalizörlerin CO Toleranslarının Ölçümü

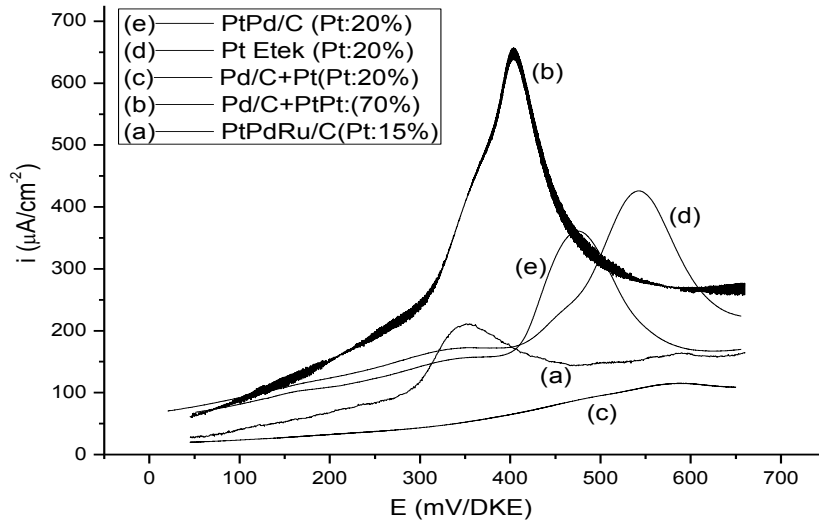
Elektroaktif türlerin moleküler yapısının bunların elektroaktivitesi üzerinde büyük bir etkisi vardır. Bir kısım alifatik alkollerin ve organik yakıtların elektro oksidasyonunda ve adsorpsiyonunda, elektrot materyalinin yapısı ve doğası anahtar bir rol oynamaktadır.

Metanol oksidasyonunda katalizörlerdeki aktivitedeki artış genellikle bunların yüksek CO toleransı ile bağlantılıdır. Bu da katalizörlerin yüzeylerine OH iyonlarını bağlama kapasiteleri ile orantılıdır.

Sentezlenmiş olan bütün katalizörler üzerinde CO gazının oksidasyonları incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda ortamda bulunan CO'nin yakıt pilinin potansiyelini ve akımını nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir.

Katalizörlerin CO toleransı, CO gazı ile doyurulmuş ortamlarda önce CO'nin seçilmiş potansiyel aralıklarında belli bir süre için katalizör yüzeyi üzerinde adsorbe

edildikten sonra döngülü voltamogramlar alınarak CO sıyırma eğrilerinin alınmasıyla ölçülmüştür. Bunun için katalizör yüzeyi 3 dakika boyunca -0,1 V (DKE)'da sabit tutularak CO adsorplanmış sonrasında çözeltiye saf azot gazı gönderilmiştir. 25 mV/s tarama hızında adsorplanmış CO-ad ile kaplanan yüzeyde sıyırma yapılarak 2 ölçüm alınmıştır. Katalizörlerin CO sıyırma voltamogramı aynı şartlar altında ticari katalizör Pt/C-ETEK ile kıyaslanmış ve incelenmiştir. Pt ve Pd benzer özelliklere sahip iki metaldir ve OH türleri ile yüzeyin kaplanması her iki metalde de aynı potansiyel aralığında gerçekleşmektedir (Pd Pt'den az farkla daha kolay okside olur).



Şekil 4.10 : Katalizörler üzerinde CO adsorbsiyonundan sonra 0.1 M HClO₄ içinde 25 mV/s tarama hızıyla 25°C de alınmış sıyırma voltamogramı.

Şekil 4.10 'da Pt/C-ETEK (%20 Pt), Pt-Pd/C (%20 Pt), Pd/C + Pt (%20 ve %70 Pt) ve Pt-Pd-Ru/C (%15 Pt) katalizörlerinin CO sıyırma eğrilerinin kıyaslanması gösterilmektedir (katalizörlerin toplam metal yükü 10 µg.cm⁻² olarak kullanılmıştır). I-V eğrilerinde zayıf ve kuvvetli olarak adsorbe olan CO'in karşılık geldiği sırasıyla omuz şeklinde ve kuvvetli 2 pik izlenmiştir. Bunlardaki yük miktarı % 80'lik Pd/C + Pt karışım katalizörü hariç Pt/C-ETEK'e oranla Pt-Pd/C katalizörlerinde azalmıştır. Ayrıca alaşım katalizörlerinde (2'li katalizör için ~ 100 mV 3'lü katalizör için ~200 mV'luk bir kayma) daha negatif potansiyellerde pik sıyırma potansiyeli gözlenmiştir. Sadece Pd/C + Pt karışım katalizöründe güçlü olarak adsorplanmış CO'in oksidasyonuna karşılık gelen bir omuz gözlenmiştir. Pt/C-ETEK ticari katalizörüne

nispeten % 80'lik Pd/C + Pt karışım katalizöründe ise pik potansiyelinde yaklaşık 150 mV'luk negatif bir kayma ile kuvvetli adsorplanmış CO oksidasyonunda önemli bir artış gözlenmiştir.

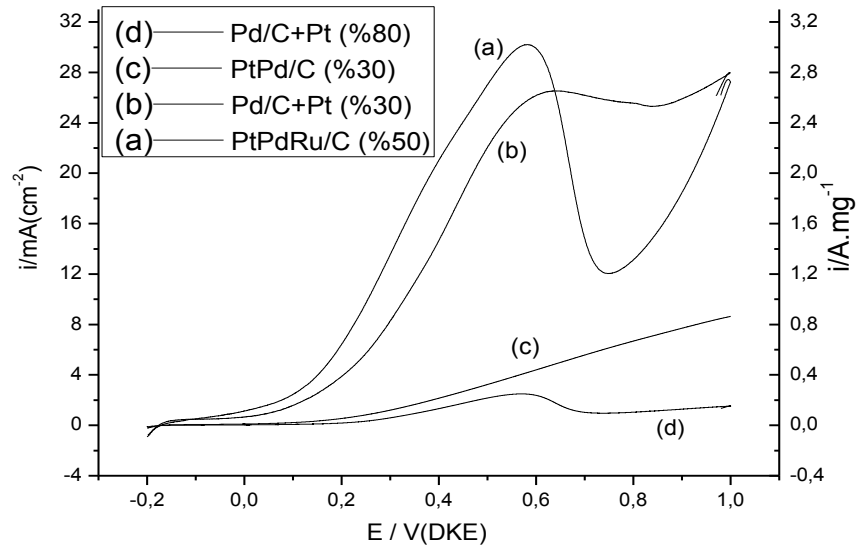
CO tarama pikinin şekli ve pozisyonu büyük ölçüde katalizörün yapısına ve içindeki Pt miktarına bağlıdır. Sırasıyla Pt/C-E TEK (%20 Pt), Pt-Pd/C (%20 Pt), Pd/C + Pt (%20 ve %70 Pt) ve Pt-Pd-Ru/C (%15 Pt) katalizörler için adsorbe olmuş CO mono tabakasının oxide olduğu pikler 0,54 V, 0,47 V, 0,4 V ve 0,35 V /DKE'da maximum vermektedirler. Fakat Pd/C + Pt (%20) karışım katalizörü kullanıldığında CO oksidasyonu bir omuz olarak 0,58 V /DKE'da gözlenmektedir.

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere katalizör içerisindeki Pd varlığı saf Pt'e göre, adsorbe olan CO'nın daha düşük potansiyelde okside olmasını sağlamaktadır. CO adsorpsiyonuna denk gelen yük miktarı büyük ölçüde Pt içeriğine bağlıdır. Benzer Pt içeriğine sahip katalizörler kıyaslandığında metanolün oksidasyonundaki Pd'nin önemli bir rol oynadığı saptanmıştır. Karışım katalizörlerle Pd/C + Pt (%20 ve %70 Pt) ikili ve üçlü alaşım katalizörler Pt-Pd/C (%20 Pt), Pt-Pd-Ru/C (%15 Pt) ve saf Pt kıyaslandığında CO içerdikleri Pt miktarı azaldıkça daha az miktarlarda adsorplanmaktadır. Daha şaşırtıcı olan ise, birlikte indirgenme ile elde edilen ikili alaşım ile ikili karışım katalizörlerin CO sıyrma pikleri karşılaştırıldığında yük miktarında gözlenen farktır. Bu sonuçlar kabul gören genel düşüncenin aksine CO oksidasyonunda Pt-Pd/C alaşımının daha iyi bir katalizör olmadığını göstermektedir. Aynı Pt yüklemesine sahip alaşım (Pt-Pd/C (%20 Pt)) ve karışım (Pd/C + Pt (%20)) katalizörleri kıyaslandığında karışım katalizöründe daha az miktarda CO adsorplandığı görülmektedir. CO toleransının nedenleri hala çok iyi açıklanamamaktadır. Pt-Pd/C (%20 Pt) alaşım katalizörünün sinerjik etkisinden dolayı en iyi yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Pt ve Pd çok benzer özelliklere sahiptir. Pd, Pt'nin OH türleri ile yüzeylerinin kaplanması aynı potansiyel aralığına denk gelmektedir.

Bunlara ek olarak asit ortamda Pd katalizör üzerinde metanol oksitlendiği zaman Pd'un aktif olmadığı literatürden bilinmektedir [60]. Öyleyse alaşım katalizörleri için sinerjik etkinin odağı elektrot yüzeyinin zehirlenmesi azaltıldığında reaksiyon hızındaki artışla açıklanabilir.

Bizim çalışmamızda ikili alaşım katalizörleri en iyi katalizörler değildir, bu nedenle başka bir mekanizma önerilmelidir. Pd'un yüzeyine Pt yerleştiğinde, Pt ve Pd arasındaki elektronik etkileşimlerin farklı olduğu düşünülmektedir. Bu fikir Brankovic ve ark. [61,62] tarafından da saptanmıştır. Pd, Pt parçacıkları tarafından dekore edildiğinde Pt ile Pd arasında kuvvetli bir etkileşim olabilir.

3'lü sentez üzerinde elde edilen yüksek aktiviteyi açıklamak içinse Pt ve Pd'dan daha negatif potansiyelde okside olan Ru atomlarının etkisi üzerinde durulmalıdır [63].



Şekil 4.11 : Pt-Pd/C (%30), Pd/C + Pt (%30), Pd/C + Pt (%80) ve Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrotlarının 25 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri (v:25 mV/sn).

Sentezlenen dört katalizörün metanolün oksidasyonuna olan etkisini incelediğimizde I-V eğrilerinde benzer bir etki gözlenmektedir. Şekil 4.11’de; 25°C’de 25 mV/s tarama hızında 1 M metanol oksidasyonuna karşı 4 katalizörün elektrokatalitik aktiviteleri kıyaslanmaktadır. Farklı katalizörlerin, 0,6 V (DKE)’dan daha düşük potansiyellerdeki performansları spesifik kütle akım yoğunluğu bakımından sırasıyla şu şekilde artış göstermektedir:

$$\text{Pt-Pd-Ru/C}(\%50) > \text{Pd/C + Pt (\%30)} > \text{Pt-Pd/C (\%30)} > \text{Pd/C + Pt (\%80)}$$

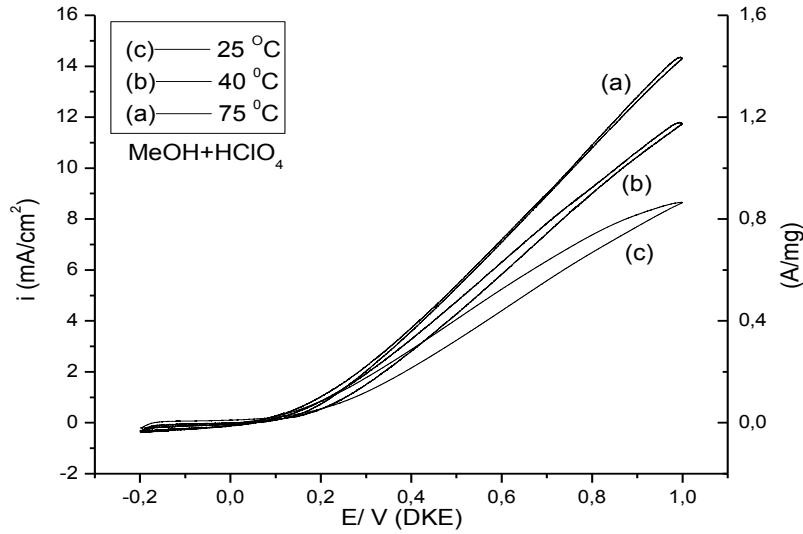
Döngüsel voltamogramlar alınırken ohmic düzeltmeler yapılmıştır. Bunun nedeni ise yakıt hücrelerinde, elektrot yüzeyindeki direnç nedeniyle oluşan kinetik polarizasyonun akım düşüşüne neden olmasıdır. Sıcaklık artırılması bu akım

düşüşlerinin azalması zaten gözlemlendiği için sadece oda sıcaklığındaki ölçümlerimizde IR düzeltmesi yapılmıştır.

4.3. Metanol Oksidasyonunun Katalizörler Üzerinde İncelenmesi

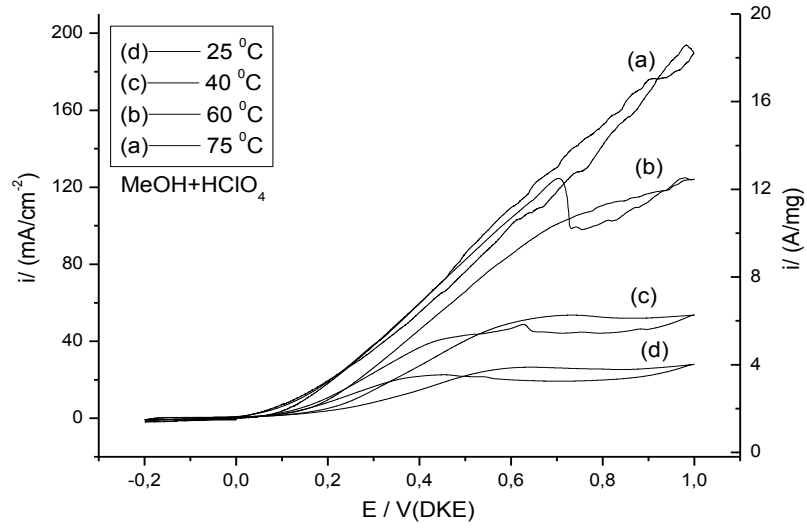
4.3.1. Sıcaklığın etkisi

Karbon destekli katalizörlerimiz için perklorik asitli ortamda ve metanollü ortamda farklı sıcaklıklar için döngüsel voltamogramlar alınmıştır. Perklorik asit ve 1 M metanol konsantrasyonunda dört farklı sıcaklık için oksidasyon eğrileri çizdirilmiş ve elektrotların akım yoğunluğunun sıcaklıkla orantılı değiştiği gözlemlenmiştir. Bunu da Nernst eşitliğinden yola çıkarak sıcaklık değişiminin doğrudan oksidasyon potansiyelini değiştirdiği ifadesiyle açıklayabiliriz. Sıcaklık arttıkça oksidasyon piki daha da büyümekte ve oksidasyon daha büyük negatif potansiyellerde başlamaktadır ve aşırı gerilim potansiyeli düşüş göstermektedir.



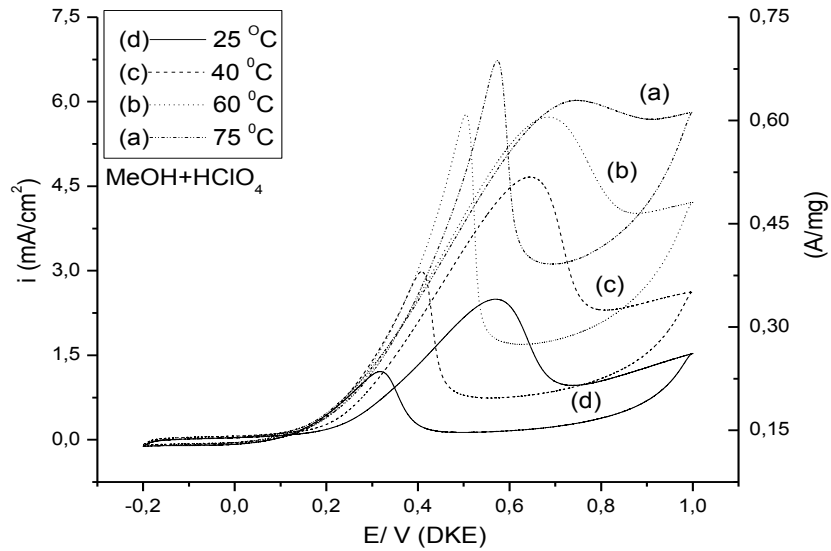
Şekil 4.12 : Pt-Pd /C (%30) elektrodunun 25 °C, 40 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri (v: 25 mV/sn).

Birlikte indirgeme ile hazırlanan Pt-Pd /XC-72 elektrodunun 1 M metanol içinde artan sıcaklığın fonksiyonu olarak aktivitesi incelendiğinde akım yoğunluğunun sıcaklıkla artmasına rağmen oksidasyonun başlangıç potansiyelinde bir azalma izlenmemiştir.



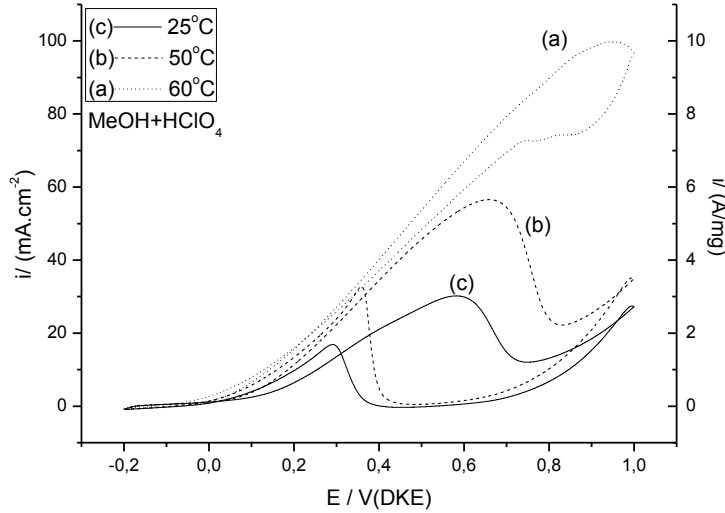
Şekil 4.13 : Pd/C+Pt (%30) elektrodunun 25 °C, 40 °C, 60 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri (v: 25 mV/sn).

Buna karşılık şekil 4.13’den de görüldüğü gibi Pd/C+Pt (%30) elektrotta kütleel aktivite aynı Pt miktarı içeren ve Pt ve Pd tuzlarının birlikte indirgenmesi ile hazırlanan elektroda oranla 10 katı artarken metanol oksidasyonun başlangıç potansiyelinde yaklaşık 0,2V luk bir düşüş (75⁰C de 0 V/DKE) izlenmektedir.



Şekil 4.14 : Pd/XC72+ Pt (%80) elektrodunun 25 °C, 40 °C, 60 °C ve 75 °C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri (v: 25 mV/sn).

Pt miktarını arttırdığımız Pd/XC72+ Pt (%80) elektrot üzerinde ise kütlelesel akım yoğunluğu Pt-Pd/C elektroda göre yarı yarıya azalırken metanol oksidasyonunun başlangıç potansiyeli 75⁰C’de ve anodik tarama sırasında 25⁰C’ye oranla 0,05V kadar azalmıştır.



Şekil 4.15 : Pt-Pd-Ru /XC72 (%50 metal içeriği) elektrodunun 25⁰C, 40⁰C ve 60⁰C’de metanol ortamında oksidasyon eğrileri (v: 25 mV/sn).

Başlangıç potansiyelinin en negatife kaydığı durum 3’lü alaşım için olmuştur (75⁰Cde -0,1V). Tüm potansiyellerde Pt-Pd-Ru/C(%50) katalizörü için 25 ⁰C sıcaklıkta yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Sıcaklık 60 ⁰C üzerine çıkıldığında Pd/C + Pt (%30) katalizörü için 0,3 V DKE ‘dan itibaren (Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15) yüksek katalitik aktivite gözlenmektedir. Pt-Pd-Ru/C(%50) katalizör için 0,3 V’den daha düşük potansiyellerde metanol oksidasyonunda yüksek sıcaklıklarda daha aktiftir (~1,5 kez).

Sonuç olarak metanol oksidasyonundaki en iyi aktivite daha az Pt (%15) içeriğine sahip olmasına rağmen üçlü alaşım katalizörüne aittir. Pt-Pd ikili elektrotlarına ve tekli Pt/C elektroduna nispeten aktivitede belirgin bir artış, aşırı gerilimde ise düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni Ru atomlarının Pt ve Pd atomlarından daha negatif potansiyellerde okside olmasıyla açıklanabilir. Katalizör yüzeyindeki fazla OH iyonu varlığı ikili elektrotlara nispeten üçlü elektrotta, metanol oksidasyonunu kolaylaştırmıştır.

4.3.2 Tafel analizleri

Polarizasyon eğrileri bize çalıştığımız ortamla ilgili grafiksel ilişkiyi vermesine rağmen, ortamda gerçekleşen reaksiyon ya da reaksiyonlara ilişkin detaylı bilgiyi doğrudan döngüsel I-V eğrisi vasıtasıyla öğrenmemiz zordur. Bu amaçla Tafel tarafından geliştirilmiş ve aşağıda verilmiş olan eşitlik vasıtasıyla söz konusu reaksiyonlara yönelik kinetik incelemeler yapılmıştır.

$$\frac{\delta \log i}{\delta E} = \frac{\alpha n F}{2.303 RT} \text{ eşitliğine göre;} \quad (4.4)$$

i: akım yoğunluğu (mA.cm^{-2}); E: potansiyel (V)

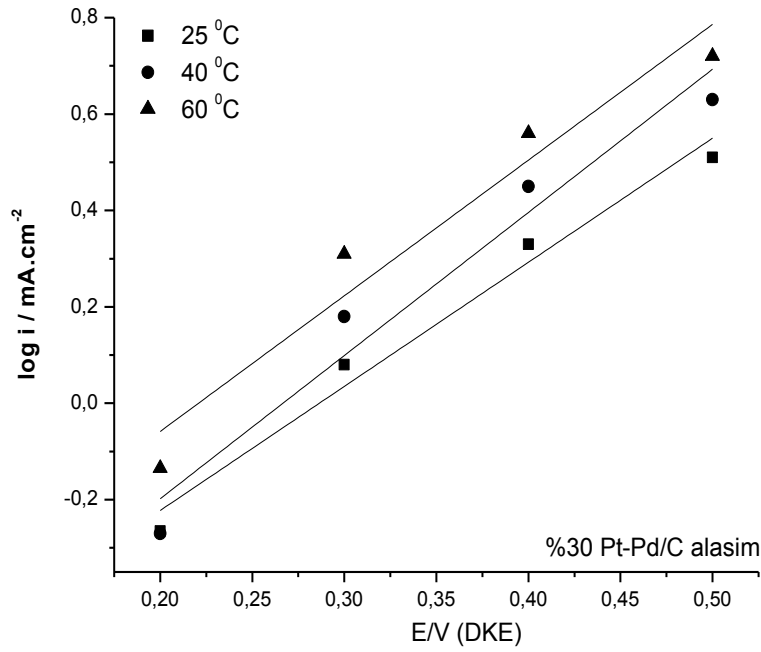
α : transfer katsayısı ; n: e^- sayısı

F: Faraday sabiti (96490 C.mol^{-1})

R: gaz sabiti ($8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) ; T: sıcaklık (K°)

Tafel eğrileri ve değişen elektron sayıları şekillerde dört elektrot için gözlemlenerek çizelgeler ile verilmektedir. Bunlara bakarak reaksiyon kinetiğindeki adsorpsiyon basamakları ve yük transferleri hakkında tahminde bulunabiliriz. Çalışma sıcaklığındaki artış akım yoğunluğunu arttırarak metanol oksidasyonundaki reaksiyon kinetiğinin artmasına neden olmaktadır.

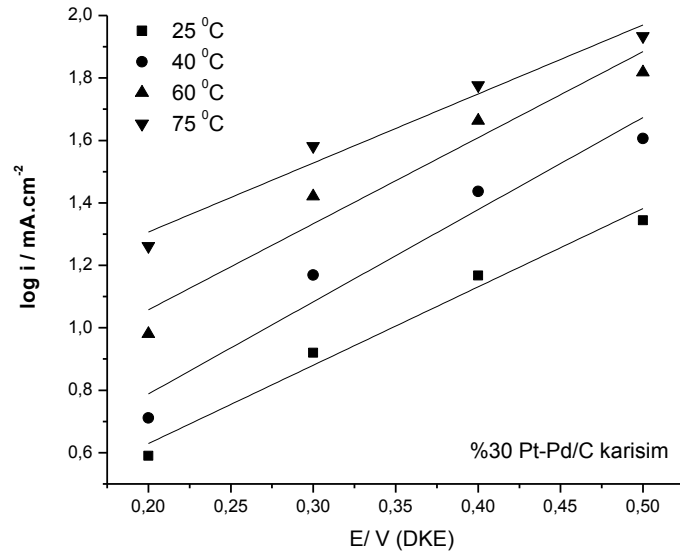
Alaşımların (ikili ve üçlü) ve karışımların (farklı Pt içeriği ile) tafel eğrileri arasındaki benzerlik reaksiyon kinetikleri arasında bir benzerlik olduğu konusundaki düşünceleri güçlendirmektedir.



Şekil 4.16 : Pt-Pd/XC72 (%30 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.

Çizelge 4.2 : Pt-Pd/XC72 (%30 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları.

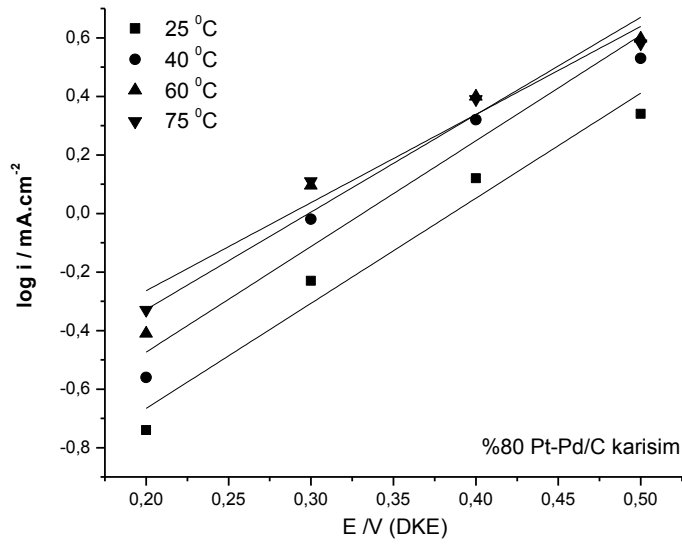
	$\delta \log i / \delta E$	αn	n
25 °C	2,58	0,15	0,31
40C	2,97	0,18	0,37
60 °C	2,82	0,2	0,39
75 °C	-----	-----	-----



Şekil 4.17 : Pd/XC72- Pt (%30 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.

Çizelge 4.3 : Pd/XC72- Pt (%30 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları.

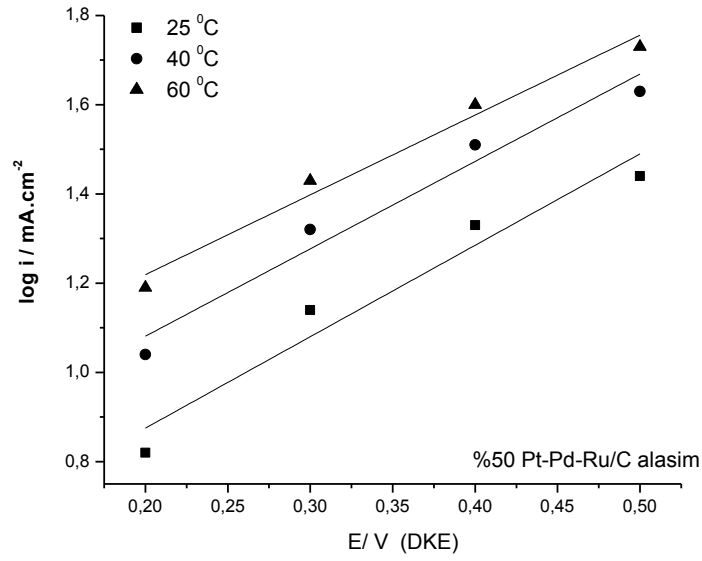
	$\delta \log i / \delta E$	αn	n
25 °C	2,51	0,15	0,30
40C	2,95	0,19	0,37
60 °C	2,76	0,18	0,36
75 °C	2,21	0,16	0,31



Şekil 4.18 : Pd/XC72- Pt (%80 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.

Çizelge 4.4 : Pd/XC72- Pt (%80 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları.

	$\delta \log i / \delta E$	αn	n
25 °C	3,59	0,21	0,42
40C	3,61	0,23	0,45
60 °C	3,33	0,22	0,44
75 °C	3,01	0,21	0,42

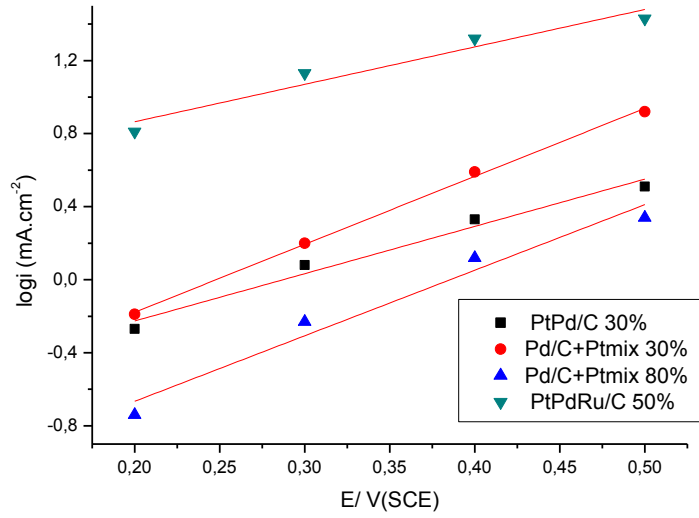


Şekil 4.19 : Pt-Pd-Ru /XC72 (%50 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.

Çizelge 4.5 : Pt-Pd-Ru /XC72 (%50 metal içeriği) elektrodunun dört farklı sıcaklıkta metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları.

	$\delta \log i / \delta E$	αn	n
25 °C	2,05	0,121	0,242
40C	1,96	0,121	0,243
60 °C	1,79	0,118	0,236
75C	-----	-----	-----

Pt-Pd/C (%30), Pd/C + Pt (%30), Pd/C + Pt (%80) ve Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrotları ile sıcaklığın fonksiyonu olarak metanol oksidasyonu ölçümleri alınmıştır. Elektrotların Tafel eğrileri (log i/E) aşağıda verilmiştir:



Şekil 4.20 : Pt-Pd/C (%30), Pd/C + Pt (%30), Pd/C + Pt (%80) ve Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrotlarının 25 °C’de metanol ortamındaki elektro-oksidadasyonuna ilişkin Tafel eğrileri (v: 25 mV/sn).

4.3.3 Aktivasyon enerjisinin hesabı

Sıcaklığın oksidasyona etkisi üç farklı sıcaklık değerinde incelendi. Sıcaklık ile akım yoğunluğunun logaritmik değerleri arasındaki bağıntıdan (4.5) Aktivasyon Enerjisi hesabı yapmak mümkündür.

$$\frac{d \log i}{d(1000/T)} = - \frac{\Delta H}{2,303R} \quad (4.5)$$

Burada;

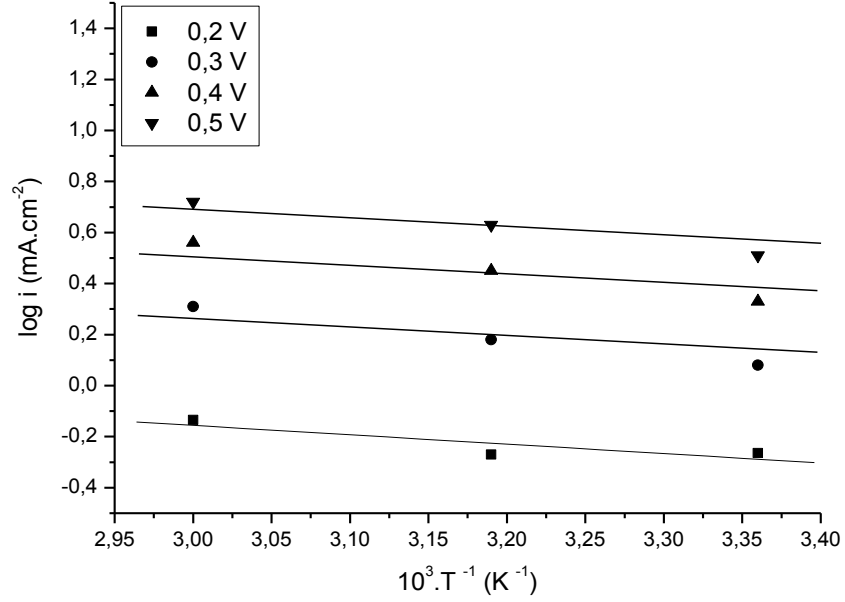
ΔH : aktivasyon enerjisi (Joule/mol)

i: akım yoğunluğu (mA.cm⁻²)

R: gaz sabiti (8.314 J.K⁻¹mol⁻¹)

T: sıcaklık (K)

4.3.3.1 Pt-Pd/C (%30 metal içeriği) elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi



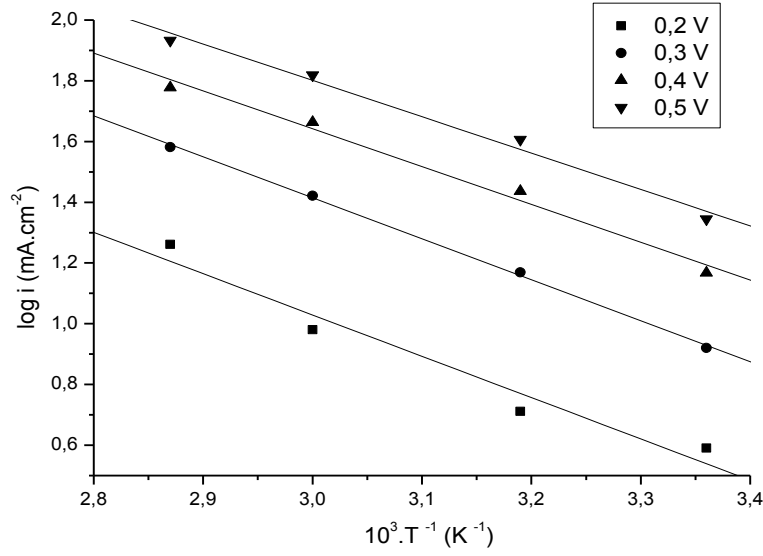
Şekil 4.21 : Pt-Pd/C (%30 metal içeriği) elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Çizelge 4.6 : 1M metanol ortamındaki Pt-Pd/C (%30) elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı.

E (V)	0,2	0,3	0,4	0,5
$\delta \log i / (\delta 10^3 / T)$	-0,368	-0,640	-0,638	-0,580
$\Delta H^* (J \cdot mol^{-1})$	7,1	12,3	12,2	11,1

Çizelgedeki aktivasyon enerji değerlerine bakılacak olursa Pt-Pd/C (%30) elektrodunun ortalama aktivasyon enerjisi $\Delta H^* = -10$ joule/mol civarındadır.

4.3.3.2 Pd/C +Pt (%30 metal içeriği) elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi



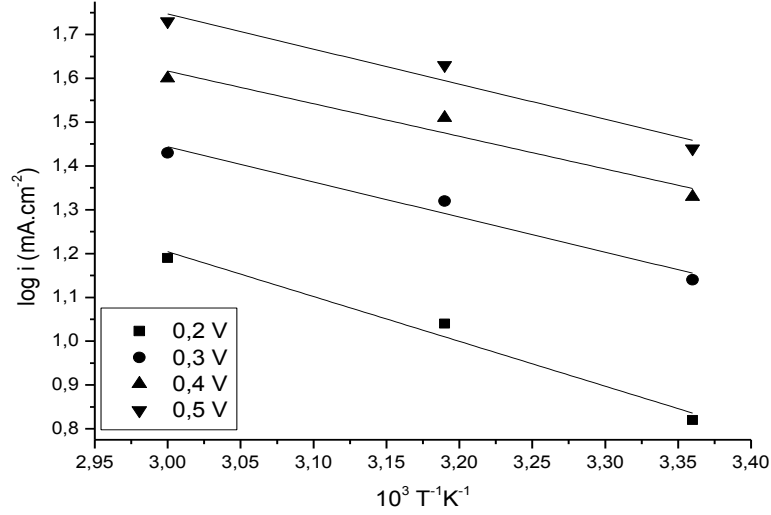
Şekil 4.22 : Pd/C +Pt (%30 metal içeriği) elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Çizelge 4.7 : 1M metanol ortamındaki Pd/C +Pt (%30) elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı.

E (V)	0,2	0,3	0,4	0,5
$\delta \log i / (\delta 10^3 / T)$	-1,36	-1,35	-1,25	-1,19
$\Delta H^* (J.mol^{-1})$	26,0	25,8	23,8	22,8

Çizelgedeki aktivasyon enerji değerlerine bakılacak olursa Pd/C +Pt (%30) elektrodunun ortalama aktivasyon enerjisi $\Delta H^* = -25$ joule/mol civarındadır.

4.3.3.3 Pt-Pd-Ru/C (%50 metal içeriği) elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi



Şekil 4.23 : Pt-Pd-Ru/C (%50 metal içeriği) elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Çizelge 4.8 : 1M metanol ortamındaki Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı.

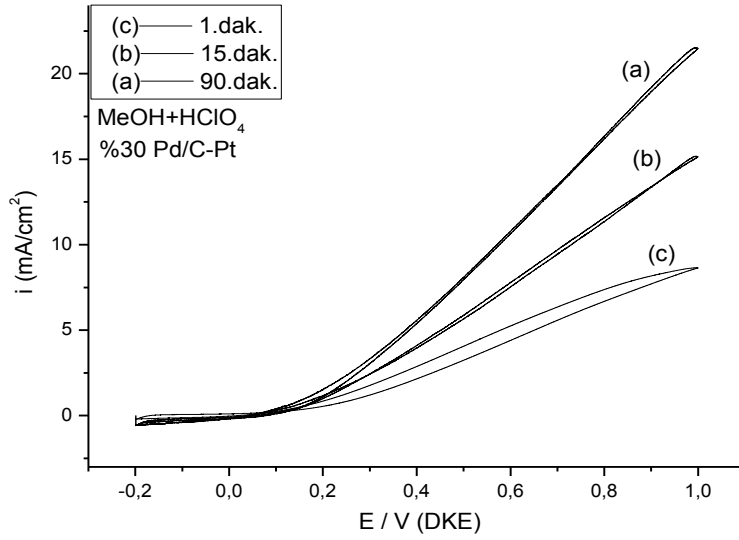
E (V)	0,2	0,3	0,4	0,5
$\delta \log i / (\delta 10^3 / T)$	-0,40	-0,83	-0,77	-0,82
$\Delta H^* (J.mol^{-1})$	7,68	15,3	14,7	15,8

Çizelgedeki aktivasyon enerji değerlerine bakılacak olursa Pt-Pd-Ru/C (%50) elektrodunun ortalama aktivasyon enerjisi $\Delta H^* = -14$ joule/mol civarındadır.

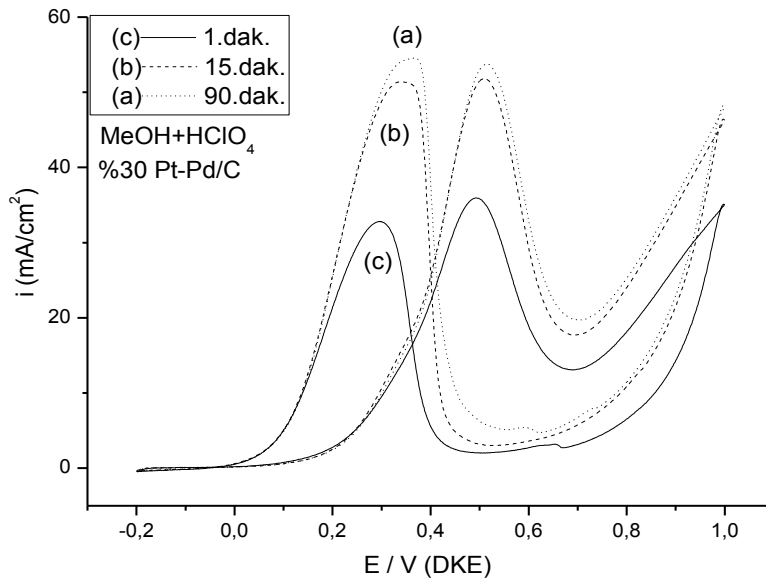
Bu eğrilerden Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de gösterildiği üzere Arrhenius grafikleri farklı potansiyel değerleri için çizilmiştir. Bu eğriler aktivasyon enerjisinin (ΔH^*) (Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8) hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. 0,3 V (DKE)’da aktivasyon enerjisi değerleri Pd/C + Pt (%30) için 25,8 kJ/mol, Pt-Pd-Ru/C (%50) için 15,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pt-Pd/C (%30) için 28 kJ/mol, Pt/C için ise aktivasyon enerjisi değeri 45 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [64]. Aktivasyon enerjilerinin değerleri reaksiyonun en kolay üçlü alaşım üzerinde oluştuğunu göstermektedir.

4.4 Stabilit  Testleri

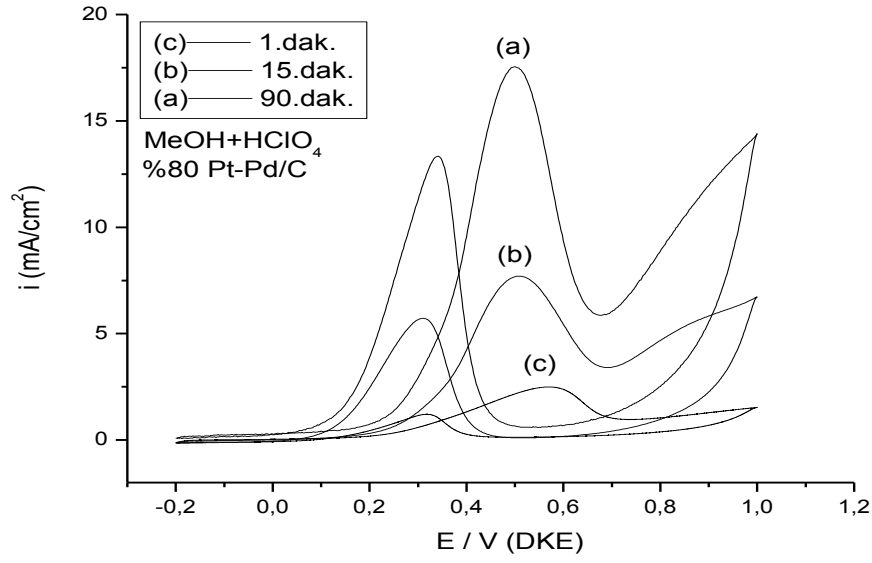
PtPd/XC72 (%30), Pd/XC72+Pt (%30), Pd/XC72+Pt (%80) ve PtPdRu/XC72 (%50) alaşım ve karışım katalizörlerinin metanol ortamında; 1., 15. ve 90. dakikalardaki (25  C için) stabiliteleri araştırılmıştır.



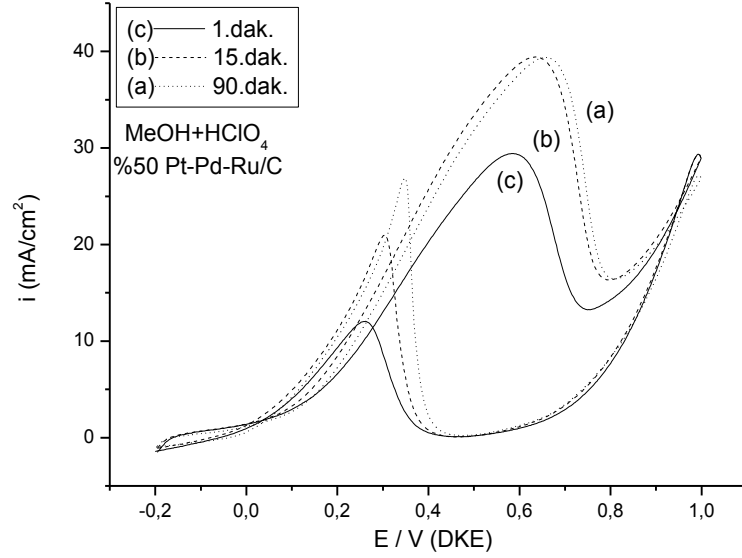
şekil 4.24 : Pt-Pd/XC72 (%30 metal içeriği) elektrodunun 25  C'de metanol ortamında stabilit  testleri (v: 25 mV/sn).



şekil 4.25 : Pd/XC72- Pt (%30 metal içeriği) elektrodunun 25  C'de metanol ortamında stabilit  testleri (v: 25 mV/sn).



Şekil 4.26 : Pd/XC72- Pt (%80 metal içeriği) elektrodunun 25 °C’de metanol ortamında stabilite testleri (v: 25 mV/sn).

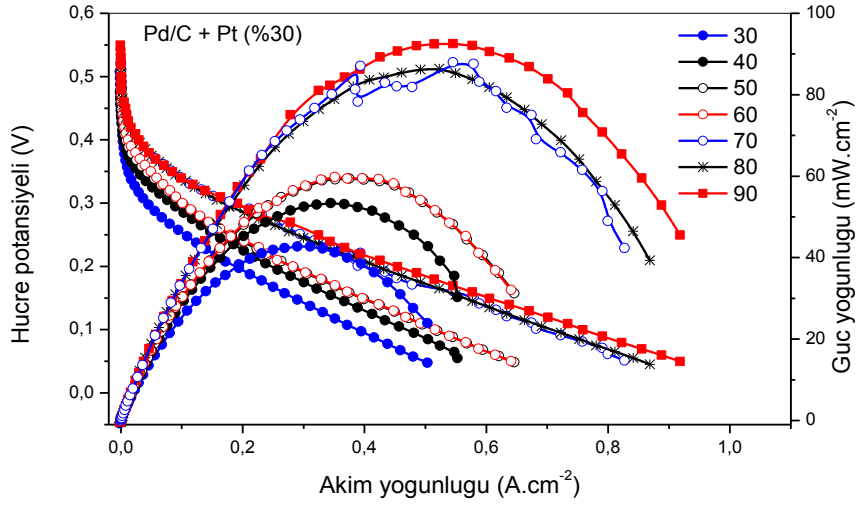


Şekil 4.27 : Pt-Pd-Ru /XC72 (%50 metal içeriği) elektrodunun 25 °C’de metanol ortamında stabilite testleri (v: 25 mV/sn).

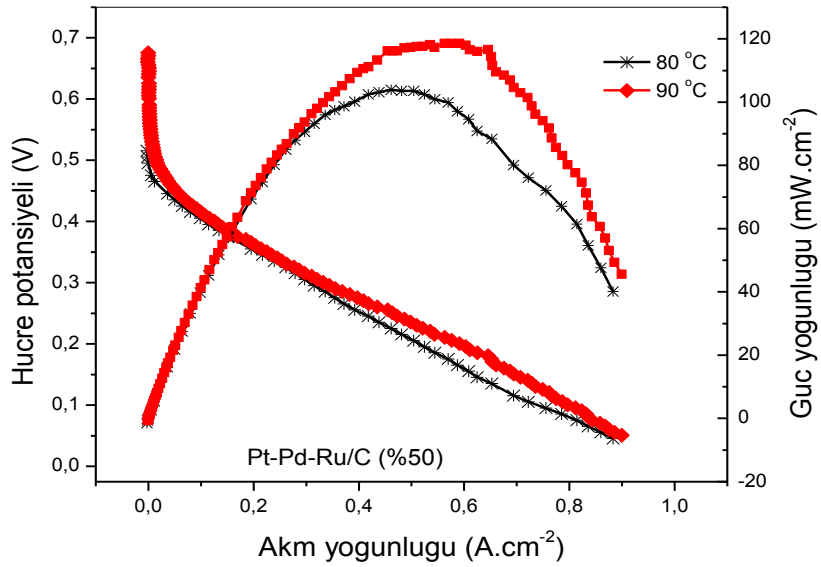
Stabilite testleri ile zamana bağlı olarak katalizörlerin reaksiyon ortamına dayanıklılıkları test edilmiştir. Stabilite testleri sonucunda katalizörlerin bu süreler arasında (1-90 dakika) iyi bir stabiliteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Pt-Pd/XC72 (%30 metal içeriği) elektrot ve Pd/XC72- Pt (%80 metal içeriği) elektrotta

izlenen zaman ile akım yoğunluğu artışı katalizör hazırlama aşamasında kullanılan Nafion'un yüzeydeki etkisinin zaman ile azalmasından, döngü sayısının artması ile aktif merkezlerin sayısının elektrot yüzeyinde artışı ile açıklayabiliriz.

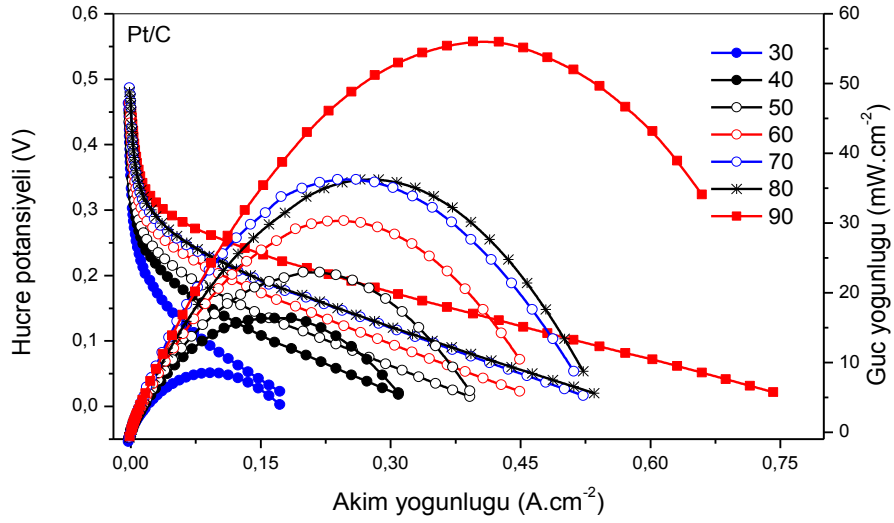
4.5 Performans Testleri



Şekil 4.28 : Pd/XC72 + Pt (30%) katalizörünün PEM yakıt pili tek hücre polarizasyon performansı.



Şekil 4.29 : Pt-Pd-Ru/XC72 (50%)katalizörünün PEM yakıt pili tek hücre polarizasyon performansı.



Şekil 4.30 : Pt/XC72 (TKK) katalizörünün PEM yakıt pili tek hücre polarizasyon performansı.

Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da PEM yakıt pillerinin tek hücre polarizasyon performansları gösterilmektedir. Tek hücre testleri membran elektrot çiftlerinde Pd/XC72 + Pt (30%) anot & Pt/XC72 (TKK)katot, PtPdRu/XC72 (50%) & Pt/XC72 (TKK)katot ve Pt/XC72 anot & Pt/XC72 (TKK)katot katalizörleri ile Nafyon-212 elektrolitinin farklı sıcaklıklarda 2 M metanol/O₂ oda basıncında ve %100 nemlendirilmiş ortamda gerçekleştirilmiştir.

Şekillerden görüleceği gibi ticari Pt/XC72 (TKK) anot & Pt/XC72 (TKK) katot ile hazırlanmış tek hücrelerin performansı kıyaslama yapıldığında Pd/XC72 + Pt (30%) anot & Pt/XC72 (TKK) katot ile hazırlanmış tek hücreye oranla daha yüksek performans göstermektedir.

Pt bazlı alaşım katalizörleri DMFC’e saf Pt’den daha uygundur. Metanol oksidasyonunda PtPdRu/XC72 (50%) katalizörünün güç yoğunluğu ticari katalizörünkünden iki kat daha fazladır.

Sadece Pt metal içeriği göz önüne alındığında PtPdRu/XC72 (50%) üçlü elektrodu kütle aktivitesine (mA/mg Pt) bakıldığında daha iyi performans göstermektedir. Ticari katalizörler ile sentezlenen katalizörler kıyaslandığında, sentezlenen katalizörlerin daha ucuz ve verimli olduğu belirlenmiştir.

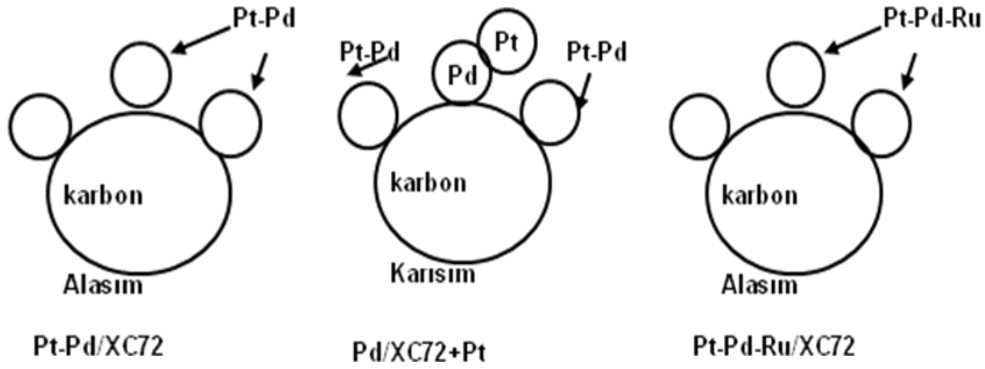
5. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı doğrudan metanol yakan bir yakıt hücresinde metanolün oksidasyonu için aktif, nano yapıya sahip, katalizörlerin üretilmesi için basit, tek aşamada elde edilebilir ucuz bir yöntemin kullanılması ve bu yöntemin geliştirilmesi, elde edilen katalizörlerin karakterize edilmesidir. Geliştirilen katalizörlerin metanole karşı aktivitelerinin de test edilerek ticari katalizörler ile karşılaştırılması, ticari katalizörlere göre daha aktif katalizörlerin eldesi için şartların optimize edilmesi çalışmanın önemli hedefleri arasındadır.

Asidik ortamda platinin metanol molekülünü adsorplama ve hidrojen bağlarını koparma kapasitesine sahiptir. Bu metalin katalizör olarak kullanımında karşılaşılan zorluk metanolün disosiasyonu ile oluşan CO_{ads} taneciğinin yüzeyi zehirleme etkisinin altında oluşan aşırı potansiyeldir. Platine palladyum veya rutenyumun alaşım veya karışım olarak eşlik ettirilmesi katalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Palladyumun dehidrojenasyonu kolaylaştırması, rutenyumun ise su molekülünü disosiye etme ve adsorplama kabiliyeti platin yüzeyi üzerinde oluşan CO_{ads} 'nin oksidasyonunu kolaylaştırmaktadır.

Çalışmanın ilk kısmında katalizörün kimyasal sentez yöntemi için poliol yöntemi seçilmiş ve geliştirilmiştir. Poliol yöntemini seçmemizin nedeni katalizör sentezinin tek bir adımda ve diğer kuvvetli indirgenleri kullanmadan gerçekleşebilmesindendir. Diğer indirgenlerin kullanıldığı durumda sentez ortamında safsızlığın arttığı bilinmektedir. Bu amaçla karbon taşıyıcı üzerine katalizörün dağıtılması tasarlanılırken 2 hedef güdülmüştür: Başlangıç tuzlarından itibaren kolloidal katalizörlerin boyut kontrolü, kompozisyon kontrolüdür. Böylece aynı Pt miktarına miktarına sahip 2 katalizör Pt ve Pd karbon taşıyıcılar üzerine birlikte aynı anda veya üzerine palladyum depolanmış karbon tanecikler üzerine platin tanecikleri daha sonra indirgenerek hazırlanmışlardır. Önceden palladyum indirgenmiş Pt + Pd/C katalizörle daha yüksek aktivite elde edildiği için 3.üncü katalizörde platin miktarı %20'den %70'e arttırılarak aynı şartlar altında sentez yapılmıştır. 4.üncü katalizörde

ise üçlü koloidal çözelti (Pt-Pd-Ru) tuzlarından itibaren aynı anda karbon tanecik üzerinde indirgenmiştir.



Şekil 5.1 : Poliol yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin oluşturduğu düşünülen yapıları.

Anot katalizörlerin yüzey özellikleri ve dağılımları XPS, XRD ve TEM yöntemlerinden faydalananarak karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada pek çok noktaya değinilmiştir.

- Elektrokimyasal ölçümlerde, birlikte indirgenmeyle elde edilen ikili alaşım Pt-Pd/C katalizörlerin, iki aşamada indirgenmiş katalizörler Pd/C + Pt ile kıyaslandığında; aynı metal yüzdesine sahip ve iki aşamada indirgenmiş katalizörlerin daha az CO adsorpladıkları veya CO zehirlenmesine karşı daha dayanıklı oldukları gözlemlenmiştir.
- Elektrokimyasal olarak önceden adsorplanmış tek bir tabaka CO'nin oksidasyonuna eşdeğer CO sıyırma pikleri ve metanolün elektrooksidasyonu incelendiğinde önceden palladyum indirgenmiş Pt + Pd/C katalizör ve üçlü Pt-Pd-Ru katalizör üzerinde aktivite artışı kadar aşırı potansiyelde de düşüş gözlemlenmiştir.
- Metanol disosiasyonu ile oluşan CO'nun elektrot yüzeyinde kapladığı alan katalizörün içerdiği platin miktarına bağlıdır. Benzer miktarda Pt içeren Pt-Pd/C ve Pd/C + Pt katalizörleri kıyaslandığında, metanol disosiasyonundan oluşan CO miktarı Pd/C + Pt katalizörde daha azdır. Pt içeriği arttırıldığında elektrot yüzeyinde adsorplanmış CO miktarı artmaktadır. Bunun nedeni platin

yüzeyinde metanolün dissosiyasyonla hidrojen atomunu kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. Katalizör içerisinde Pd varlığı, sadece Pt içeriğine göre, elektrot yüzeyinde adsorplanmış olan CO'nin daha düşük potansiyellerde okside olmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak, Pd/C + Pt katalizörler üzerinde metanol oksidasyonu daha fazla Pt içeriğine sahip Pt-Pd/C katalizörlerden daha yüksektir çünkü metanolün elektrooksidasyon reaksiyonunda, CO miktarının artması zehirleyici bir etki yapmaktadır.

- Eşit miktarda Pt içeren ikili Pt-Pd/C ve Pd/C + Pt katalizörleri karşılaştırıldığında, Pd/C + Pt katalizörü 4 veya 5 kat daha aktiftir. Çünkü Pt ve Pd atomları, karbon toz üzerine birlikte indirgenen Pt-Pd/C katalizörlerde üst yüzey tabakada alaşım halinde bulunur. Oysa diğer Pd/C + Pt katalizörlerde ise alaşım oluşumu yanında Pt, Pd'un yüzeyine de yerleşebilir. Burada paladyumun Pt parçacıkları ile dekore edildiği varsayılabilir, O nedenle Pt ve Pd atomları arasındaki elektronik etkileşimlerin farklı olduğu kabul edilmektedir [67,68]. Böylece metanol oksidasyonu Pt ve Pd arasındaki güçlü etkileşime bağlı olarak Pd/C + Pt katalizör üzerinde daha negatif potansiyelde oluşmaktadır.
- İkili ve üçlü alaşım katalizörlerinin CO'ye karşı toleransları kıyaslandığında, üçlü alaşım katalizöründe CO daha negatif potansiyellerde okside olmaktadır. CO adsorpsiyonuna karşılık gelen yük üçlü alaşım katalizöründe ikili alaşım katalizöründen daha azdır. Bunun nedeni üçlü alaşım katalizöründeki Pt içeriğinin daha az olması şeklinde belirtilebilir.
- Metanol oksidasyonundaki en iyi aktivite daha az Pt (%15) içeriğine sahip olmasına rağmen üçlü alaşım katalizörüne aittir. Pt-Pd-Ru/C üçlü alaşım elektrodunda, Pt-Pd/C ikili elektrotlarına ve tekli Pt/C elektroduna nispeten aktivitede belirgin bir artış, aşırı gerilimde ise düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni Ru atomlarının Pt ve Pd atomlarından daha negatif potansiyellerde okside olmasıyla açıklanabilir. Katalizör yüzeyindeki fazla OH iyonu varlığı ikili elektrotlara nispeten üçlü elektrotta, metanol oksidasyonunu kolaylaştırmaktadır.

- Sonuç olarak katalizörlerin yapılarının katalitik etkilerinde önemli bir rol oynadığı ispat edilmiştir.
- Alaşımların (ikili ve üçlü) ve iki aşamada indirgenmiş katalizörlerin farklı Pt içeriğine rağmen tafel eğrileri arasındaki benzerlik ise reaksiyon kinetikleri arasında bir benzerlik olduğu konusundaki düşünceleri güçlendirmektedir.
- Sentezlenen katalizörler ile yapılan tek hücre testleri, ticari katalizör ile hazırlanan tek hücre testleri ile kıyaslanmış ve en yüksek güç yoğunluğu üçlü alaşım elektrot ile elde edilmiştir. Polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında üçlü alaşım üzerinde sadece aşırı potansiyel azalışı değil aynı zamanda güç yoğunluğunun da (Pt miktarları karşılaştırılarak) arttığı tespit edilmiştir. Tek hücre performansları aşağıdaki sıralamaya göre artış göstermiştir :

$Pt/C (TKK) < Pt+Pd/C (30\%) < Pt-Pd-Ru /C$

Sonuç olarak bu çalışmada metanolün yükseltgenmesi sırasında ara ürünlerin oluşmasına engel olacak, kinetiği hızlandıracak dolayısı ile verimi arttıracak ama aynı zamanda maliyeti düşürecek nano boyutta katalizörler geliştirilmiştir. Maliyetin asal olmayan metaller kullanılarak daha da düşürülmesi ve dayanıklılığı arttırılmış katalizörlerin hazırlanması gelecekteki çalışmalarımızın hedefi olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** < [http:// selimcetinkaya.tipod.com](http://selimcetinkaya.tipod.com) >, alındığı tarih 12.06.2004.
- [2] **Url-2** < [http:// inventors.about.com/library](http://inventors.about.com/library) >, alındığı tarih 01.05.2008.
- [3] **Url-3** < http://www.obitet.gazi.edu.tr/makale/Makaleler/T28_Yakitpil.htm >, alındığı tarih 04.1997.
- [4] **Batista E.A., Malpass G.R.P., Motheo A.J., Iwasita T.**, 2004. New mechanistic aspects of methanol oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, **571**, 273-282.
- [5] **Coutanceau C., Brimaud S., Lamy C.**, 2008. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds, *Electrochim. Acta*, **53**, 6865-6880.
- [6] **Arico A.S., Bruce P., Scrosati B.**, 2005. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices; *Nature Materials*, **4**, 366-377.
- [7] **Baglio V., Stassi A., Di Blasi A., Arico A. S.**, 2007. Investigation of bimetallic Pt-M/C as DMFC cathode catalysts, *Electrochim. Acta*, **53**, 1360-1364.
- [8] **Lamy C., Belgsir E. M., Leger J. M.**, 2001. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 799-809.
- [9] **Url-4** < <http://www.enerji2023.org> >, alındığı tarih 11.2008.
- [10] **Url-5** < [http:// w3.gazi.edu.tr/web/selimc/otosel/guncel/yakit_pili/yakit_pili.htm](http://w3.gazi.edu.tr/web/selimc/otosel/guncel/yakit_pili/yakit_pili.htm) >, alındığı tarih 24.02.1999.
- [11] **Url-6** < <http://www.eoearth.org/article/Hydrogen> >, alındığı tarih 12.2008.
- [12] **Cao D., Sun Y., Wang G.**, 2007. Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments", *Journal of power sources*, **167**, 250-257.
- [13] **Url-7** < <http://www.mmo.org.tr/resimler/ekler> >, alındığı tarih 10.2008.
- [14] **Url-8** < <http://www.alternative-energy-news.info/technology/battery-power> >, alındığı tarih 11.2007.
- [15] **Ley K. L., Liu R., Pu C., Fan Q., Leyarovska N., Serge C., Smotkin E. S.**, 1997. Methanol oxidation on single-phase Pt-Ru-Os ternary alloys", *The Electrochemical Society*, **144**, 1543-1548.

- [16] **Uchida H., Ozuka H., Watanabe M.**, 2002. *Electrochimica Acta*, **47**, 3629-3636.
- [17] **Waszczuk P., Lu G. Q., Wieckowski A., Lu C., Rice C., Masel R. I.**, 2002. UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochimica Acta*, **47**, 3637-3652.
- [18] **Qingfeng L., Hjuler H. A., Bjerrum N.J.**, 2000. Oxygen reduction on carbon supported platinum catalysts in high temperature polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, **45**, 4219-4226.
- [19] **Han, J., & Liu, H.**, 2007. Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. *Journal of Power Sources*, **164(1)**, 166-173.
- [20] **William H., Valbuena L., Paganin A. V., Gonzales E.**, 2002. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts, *Electrochimica Acta*, **47**, 3715-3721.
- [21] **Orozco G., Gutierrez C.**, 2000. Adsorption and electro-oxidation of carbon monoxide, methanol, ethanol and formic acid on osmium electrodeposited on glassy carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **484**, 64-72.
- [22] **Crown A., Moraes I. N., Wieckowski A.**, 2001. Examination of Pt(III)/Ru and Pt(III)/Os surfaces: STM imaging and methanol oxidation activity, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500**, 333-343.
- [23] **Dinh H. N., Ren X., Garzon F. H., Zelenay P.**, 2000. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **491**, 222-233.
- [24] **Rasch B., Novak P, Vielstich W.**, 1991. *Synth Met.*, **43**, 2963.
- [25] **Stoeckert D, Kessel R, Schultze J.W.**, 1991. *Synth Met.*, **41**, 1295.
- [26] **Kossmehl G, Fechler D, Püeth W, Zhang WF, Zerbino J.**, 1990. *Dechema monogr*, **121**, 279.
- [27] **Catellani M, Luzatti S, Musco A, Sperani F.**, 1994. *Synth Met.*, **62**, 223.
- [28] **Kossmehl G, Fechler D, Plieth W.**, 1992. *Acta Polymer*, **43**, 65.
- [29] **Bazzaovi EA, Aeryach S, Lacaze P.C.**, 1994. *J. Electroanal Chem.*, **364**, 63.
- [30] **J. Shi G, Jin S, Nakoyama S.**, 1995. *Science*, **267**, 994.
- [31] **Kunimura S, Nakoyama S.**, 1990. JPN Kokai Tokkoyo Koho JP 02209497,5pp.

- [32] **Mathur R, Zutshi K, Sharma KC, Sharma R.P.**, 1990. *Trans SaEST*, **25**, 57.
- [33] **Zutshi K, Mathur R.**, 1990. *Bull Electrochem.*, **6**, 60.
- [34] **J. Viyayan Mt, Pitchumani S, Krishnan V.S.**, 1990. Indian, IN 166853,14pp.
- [35] **Entezami A, Arslani N.**, 1992. *J. Polym Sci Technol.*, Engl Ed **1**, 33.
- [36] **Jueda T., Mzuno I.**, 1991. JPN Kokai Tokkoyo Koho JP 0300955,3pp.
- [37] **Çetinkaya M., Karaosmanoglu F.**, 2002, Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı, *1.Ulusal Hidrojen Kongresi*, Ankara, 16 Temmuz.
- [38] **Yamada K.**, 2000, Energy Resource Issue and Direct Methanol Type Fuel Cell Battery, *SCEJ 3rd Fall Meeting*, Hamamatsu, Japonya, 12-14 Eylül.
- [39] **Arico A.S., Antonucci P.L., Modica E., Baglio V., Kim H., Antonucci V.**, Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation, 2002. *Electrochimica Acta*, **47**, 3723-3732.
- [40] **Çetinkaya M., Karaosmanoglu F.**, 2002, Yakıt Pilleri ve Uygulamaları, 3e Electrotech-Enerji, *Elektrik ElektronikTehnolojileri Dergisi*, Ağustos.
- [41] **Lamy C., Leger L. G.**, 1999. *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, **48**, New York.
- [42] **Url-9** < <http://www.andrew.cmu.edu/user/jfagan/sumdmfc2.html> >, alındığı tarih 12.2008.
- [43] **Antolini, E., Colmati, F., & Gonzalez, E. R.**, 2007. Effect of ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts. *Electrochemistry Communications*, **9**, 398-404.
- [44] **Bergamaski, K., Gonzalez, E. R., & Nart, F. C.**, 2008. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. *Electrochimica Acta*, **53**, 4396-4406.
- [45] **Zhou, W. J., Li, W. Z., Song, S. Q., Zhou, Z. H., Jiang, L. H., Sun, G. Q.**, 2004. Bi- and tri-metallic pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, **131**, 217-223.
- [46] **Zhou, W. J., Song, S. Q., Li, W. Z., Sun, G. Q., Xin, Q., Kontou, S.**, 2004. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Solid State Ionics*, **175**, 797-803.
- [47] **Url-10** < <http://electrochem.cwru.edu/estir/grads.htm> >, alındığı tarih 10.2008.
- [48] **Url-11** < <http://enerjiburada.com/yakit-pili-nedir.html> >, alındığı tarih 11.2008.

- [49] **Gonsalves, K.E., Rangarajan, S.P., Wang,** 2000, *J.Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, vol.1, Synthesis and Processing, Academic Press.
- [50] **Wang, Z.L.,** *Characterisation of Nanophase Materials*, 2000, Wiley-Wich.
- [51] **Chow, G., Kurihara, Lynn K., Schoen, Paul E.,** 1996. Synthesis of nanostructured composite particles using polyol process, *U.S Patent Appl.*, No: 645397 dated 13.05.1996.
- [52] **Idem R., Bakshi N.,** 1996, Production of Hydrogen from Methanol catalysts characterisation studies, *Industrial Chemical Engineering Research*, **33**, 2047-2055.
- [53] **Richard M., Sellinger, A.,** 2000. Preperation of Supported nano-sized catalysts particles via a polyol process, *U.S Patent Appl.*, No: 596764 dated 19.06.2000.
- [54] **Bagotsky, V.S., Vasil'ev, B.,** 1967. *Electrochimica Acta*, **12**, 1323.
- [55] **Bagotsky, V.S., Wieckowski, A.,** 1977. *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 229.
- [56] **Norskov, J.K., Liu, P.,** 1998. Anode Catalyst Materials For Use In Fuel Cells, *U.S Patent Appl.*, No: 6,663,998 B2 dated 17.06.1998.
- [57] **Leger, J.M., Hahn, F., Gökağaç, G.,** 2003. *Z. Naturfosch.*, **58**.
- [58] **Kadirgan, F., Kannan A.M., Atilan, Beyhan S., Ozenler S.S., Suzer S., Yorur A.,** 2009. Carbon supported nano-sized Pt–Pd and Pt–Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells, *J. Int. Hydrogen Energy*, **34**, 9450–9460.
- [59] **Lopes, T., Antolini, E., Gonzalez, E. R.,** 2008. Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 5563-5570.
- [60] **Kadirgan, F.,** 1980. Etude de l'oxydation electrocatalytique du methanol sur des alliages platine-palladium, docteur de troisieme cycle, *PhD Thesis*, Poitiers.
- [61] **Brankovic S.R., Wang J.X., Zhu Y., Sabatini R., McBreen J., Adzic R.R.,** 2002. Electrosorption and catalytic properties of bare and Pt modified single crystal and nanostructured Ru surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **525**, 231-241.
- [62] **Brankovic S.R., Marinkovic N.S., Wang J.X., Adzic R.R.,** 2002. Carbon monoxide oxidation on bare and Pt-modified Ru(10⁻¹⁰) and Ru(0001) single crystal electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 57-66

- [63] **Zhou, W. J., Zhou, B., Li, W. Z., Zhou, Z. H., Song, S. Q., Sun, G. Q.,** 2004. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, **126**, 16-22.
- [64] **Kadirgan, F., Kannan, A.M., Atilan, T., Yorur, A.,** Binary Pt-Pd and Ternary Pt-Pd-Ru nano-Electrocatalysts for direct methanol fuel cells, submitted.
- [65] **Kadirgan F., Beyhan S., Atilan T.,** 2009. Preparation and Characterization of nano-sized PtPd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation , *J. Int. Hydrogen Energy*, **34**, 4312–4320.
- [66] **Rybalka K. V., Tarasevich M. R., Grafov B. M., Bogdanovskaya V. A., Beketaeva L. A., Lobnin E. N., Kolbanovski Y. A.,** 2007. Binary Pt and Pd based electrocatalysts for oxidation of hydrogen with CO mixtures, *J. New Materials for Electrochem. Systems*, **10**, 81-92.
- [67] **Brankovic S.R., Wang J.X., Zhu Y., Sabatini R., McBreen J., Adzic R.R.,** 2002. Electrosorption and catalytic properties of bare and Pt modified single crystal and nanostructured Ru surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **524**, 231-241.
- [68] **Brankovic S.R., Marinkovic S.R., Wang N.S., Adzic J.X.,** 2002. Carbon monoxide oxidation on bare and Pt-modified Ru(10⁻¹⁰) and Ru(0001) single crystal electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 57-66.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tuğba ATILAN ARIKAN

Doğum Yeri ve Tarihi: TARSUS/İÇEL 10/03/1976

Lisans Üniversitesi: Gazi Üniversitesi

Yayın Listesi:

- F. Kadirgan, S. Beyhan, T. Atilan, Preparation and Characterization of nano-sized PtPd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation , Int. Journal of Hydrogen Energy, vol 34, issue 10, syf 4312-4320, Mayıs 2009.
- F. Kadirgan, A.M. Kannan, T. Atilan, A. Yorur, Binary Pt-Pd and Ternary Pt-Pd-Ru nano-Electrocatalysts for direct methanol fuel cells, in press.
- F. Kadirgan, A.M. Kannan, T. Atilan, S. Beyhan, S. S. Ozenler, S. Suzer, A. Yorur, Carbon supported nano-sized Pt-Pd and Pt-Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells, Int. Journal of Hydrogen Energy, vol 34, syf 9450-9460, 2009.
- F. Koleli, T. Atilan, N. Palamut, R. Aydin, M. Gizir, Electrochemical Reduction of CO₂ at Pb-Sn electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ media, Journal of Applied Electrochemistry, Vol 33, Issue 5, syf 447-450, Mayıs 2003.
- F. Koleli, T. Atilan, N. Palamut, Electrochemical Reduction of CO₂ on granule electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous medium, Fresenius Environmental Bulletin, vol 11, issue 6, syf 278-283, Haziran 2002.